

XXV. Beitrag zur Kenntniss der Umsetzungen zwischen Calciumbicarbonat und Alkalisulfat sowie über die Bildung der Alkalicarbonate in der Natur.

Von

Heinrich Vater in Tharandt.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates habe ich auch die neutralen Sulfate des Kaliums und des Natriums auf die Krystallisation dieser Verbindung einwirken lassen, worüber ich bald berichten werde¹⁾. Bei diesen Untersuchungen wurden in filtrirten Lösungen von Calciumbicarbonat unter ständiger Durchleitung von Kohlensäure verschiedene Mengen jener Sulfate gelöst und dann die so erhaltenen Lösungen zum Auskrystallisiren hingestellt. Hierbei musste ich mir über die chemischen Umsetzungen Rechenschaft zu geben versuchen, welche in jenen Lösungen vor sich gingen. Die zu diesem Zwecke angestellten Erörterungen wurden jedoch so ausgedehnt, dass sie eher wie eine selbständige Abhandlung als wie eine Einschaltung erschienen. Da ferner die Frage nach der Bildung der Alkalicarbonate in der Natur mit den in Rede stehenden Umsetzungen unmittelbar verknüpft ist, Erörterungen über dieselben also auch für jene Frage von Interesse sind, so entschloss ich mich, diese Erörterungen in vorliegender Form besonders zu veröffentlichen.

Von allgemeinen Gesichtspunkten aus ist anzunehmen, dass in einer gemeinsamen Lösung von Calciumbicarbonat und Alkalisulfat ein theilweiser Zerfall der Moleküle dieser Verbindungen in freie Ionen eintritt und sich aus einem Theile der letzteren eine gewisse Menge von nicht dissociirten Calciumsulfat- und Alkalibicarbonat-Molekülen neben jenen der ursprünglichen Verbindungen bilden. Ausserdem ist die Möglichkeit der Bildung von Doppelsalzen zu berücksichtigen.

1) »Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates. Theil VII. Der Einfluss von Calciumsulfat, Kaliumsulfat und Natriumsulfat« wird im nächsten Hefte dieser Zeitschrift erscheinen.

Nach der von mir angenommenen Ansicht von Schloëssing¹⁾ enthalten die Lösungen von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser neben Calciumbicarbonat eine sehr geringe Menge von Calciummonocarbonat. Das chemische Verhalten der letzteren ist jedoch im Folgenden nicht besonders behandelt worden.

A. Die Umsetzungen in Gegenwart von festem CaCO_3 und CO_2 im Ueberschusse.

Für den Fall, dass in einer Lösung von Kalium- bzw. Natriumsulfat festes Calciumcarbonat längere Zeit in Gegenwart von ständig durchströmender Kohlensäure suspendirt wird, ist die Bildung von Calciumsulfat und Alkalibicarbonat von Hunt²⁾, Bischof³⁾ u. A.⁴⁾ qualitativ nachgewiesen worden. In neuerer Zeit haben unter den gleichen Versuchsanordnungen Hilgard und Tanatar diese Umsetzung quantitativ verfolgt.

Die Abhandlungen von Hilgard. In einer ersten Abhandlung⁵⁾ berichtet Hilgard zunächst von einer Beobachtung, »die wohl Viele bei der Analyse von Mineralwasser auch gemacht haben. Es ist dies die häufige Gegenwart von Gypskrystallen in dem Verdampfungsrückstande, der dennoch auf Lackmuspapier stark alkalisch reagirt, und so die Gegenwart von Alkalicarbonaten anzeigt. Diese scheinbar unverträglichen Erscheinungen zeigen sich nicht nur, wenn in dem Wasser Erdcarbonate neben Alkalisulfaten gelöst waren, sondern auch wenn die Sulfate fehlen und sonach keine Gypsausscheidung stattfinden kann«⁶⁾. Dann schildert Hilgard die Einwirkung von 0,25—8 g der Sulfate des Kaliums und des Natriums im Liter der Lösung. Das hierbei entstandene Calciumsulfat wurde nach dem Vorbilde von Hunt von dem ebenfalls entstandenen Alkalibicarbonat durch Fällung der Lösung mittelst des gleichen Volumens hochgradigen Alkohols getrennt. Später liess Hilgard eine zweite Abhandlung über diesen Gegenstand erscheinen, welche im Wesentlichen eine Ueberarbeitung der ersten Abhandlung darstellt⁷⁾. In dieser zweiten Abhandlung wird ausdrücklich

1) Vergl. Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen etc. Theil II, diese Zeitschr. 1894, 22, 209.

2) T. Sterry Hunt, Sill. Am. Journ. 1859 (2), 28, 174 und 365, citirt nach J. Roth, Allg. u. chem. Geologie 1879, 1, 49.

3) Gustav Bischof, Lehrbuch der chem. u. phys. Geologie 1864, 2, 112.

4) Vergl. die erste Abhandlung von Hilgard.

5) E. W. Hilgard, Die Bildungsweise der Alkalicarbonate in der Natur. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1892, 25, 3624. Nach einer Bemerkung in der zweiten Abhandlung ist die erste auch in »Agricultural Science« erschienen, welche Zeitschrift ich nicht einsehen konnte.

6) Der letzte Satz ist mir unverständlich; in der zweiten Abhandlung fehlt er.

7) E. W. Hilgard, The geologic efficacy of alcali carbonate solution. Am. Journ. of Science 1896, 152, 100.

darauf hingewiesen, dass während des Einleitens von Kohlensäure in die Alkalisulfatlösung, in welcher gefälltes Calciumcarbonat suspendirt ist, nicht nur Calciumsulfat in Lösung geht, sondern auch Gyps ausfällt¹⁾. Letzteres kann sich wohl selbstverständlich nur auf die höheren Concentrationen der Lösungen beziehen. In dieser zweiten Abhandlung werden die Umsetzungen durch ein Diagramm dargestellt und die betreffenden Curven für beide Sulfate bis zu Mengen von 10 g ausgedehnt. Bis 4 g Kaliumsulfat und 0,75 g Natriumsulfat im Liter wandeln sich in Gegenwart von überschüssigem Calciumcarbonat vollkommen in Alkalibicarbonate um, wobei 4,173 g $K_2C_2O_5 \cdot H_2O$ bez. 0,889 g $Na_2C_2O_5 \cdot H_2O$ entstehen²⁾. Grössere Mengen der Sulfate setzen sich nur zu einem Theile mit dem Carbonat um, welcher Theil bei wachsender Menge Sulfat wohl dem absoluten Betrage nach weiter zunimmt, jedoch dem relativen Betrage nach ständig sinkt. Anfangs nimmt hierbei die Menge des entstandenen Alkalibicarbonats noch rasch zu. Eine Vermehrung der Sulfate über 4 g hat jedoch nur noch eine geringe Vermehrung der Alkalibicarbonate zur Folge³⁾. Jene Concentrationen, bei denen die Ausscheidung der Gypskristalle beginnt, hat Hilgard nicht angegeben. Bei jenen Concentrationen ist eine Unstetigkeit in der Zunahme der Menge der Alkalibicarbonate zu erwarten, während Hilgard trotz der erwähnten Verhältnisse continuirlich gekrümmte Curven construirt hat. In Bezug auf das Verhalten der durch die Einwirkung von Alkalisulfat auf überschüssiges Calciumcarbonat in kohlensäuregesättigtem Wasser entstandener und filtrirter Lösung beim Verdampfen und Verdunsten heisst es in der deutsch geschriebenen Abhandlung⁴⁾: »Es zeigt sich, dass hier bei (d. h. beim Eindampfen) im Durchschnitt $\frac{9}{10}$ der gebildeten Carbonate rückwärts in Sulfate übergehen, auf Kosten des anfänglich gebildeten und in der Auflösung gebliebenen Gypses. Es ist unzweifelhaft, dass wenn die Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet wird, diese Rückbildung wenig oder gar nicht stattfindet.« In der englisch geschriebenen Abhandlung wird angegeben⁵⁾: »But no amount of boiling will entirely destroy the alkaline reaction . . . When, on the other hand, solutions thus prepared are allowed to evaporate spontaneously, at the ordinary temperature, the going back occurs to a very much less extent, and in the case of soda especially the crystalline residue consists largely of 'sesqui-carbonate'.« Hilgard hält deshalb für erwiesen, dass sich in der Natur⁶⁾ die Soda durch die Einwirkung von kohlensäurereichem Wasser mit geringem Natriumsulfatgehalt auf Calciumcarbonat bildet.

1) a. a. O. S. 401.

2) Dies ist eigentlich nicht gut denkbar.

3) Die betreffenden Zahlenwerthe, sowie die beim Eindampfen der filtrirten Lösungen verbleibenden Mengen von Alkalicarbonat finden sich in der Tabelle auf S. 376.

4) a. a. O. S. 3627.

5) a. a. O. S. 402.

6) Vergl. hierüber noch den Abschnitt D.

lytische Dissociation aller Verbindungen sei bei den vorliegenden Concentrationen bereits vollständig, so wäre, da der Gehalt einer gesättigten Gypslösung bei 15°—20° C. 0,0152 Gramm-Molekulargewicht im Liter beträgt, $(0,0152)^2$ das Ionenproduct des Calciumsulfates und dasselbe unmittelbar für die Ausscheidung bestimmend¹⁾. Für den bei meinen Krystallisationsversuchen vorliegenden Fall, dass die Menge des gelösten Calciumbicarbonates 0,01 Gramm-Molekulargewicht und somit diejenige der Calciumionen ebenso viele Gramm-Atomgewichte beträgt, wäre dann $\frac{(0,0152)^2}{0,01} = 0,023$ die Anzahl der Gramm-Ionengewichte von SO_4 und somit auch der Gramm-Molekulargewichte der Alkalisulfate, welche die oben näher bezeichnete Menge darstellen. Diesen Gewichten entsprechen 4,01 g K_2SO_4 bez. 3,27 g Na_2SO_4 . In Gegenwart von überschüssigem Calciumcarbonat tritt nun nach Hilgard bei ca. 4 g die Aenderung in der Zunahme der sich umsetzenden Mengen ein, und hat unter den gleichen Umständen Tanatar für 4 g Na_2SO_4 die Ausscheidung von einer geringen Menge Gyps nachgewiesen. Da nun in Gegenwart von überschüssigem $CaCO_3$ und CO_2 die Ca -Ionen in grösserer Menge vorhanden sind, wie in einer Lösung, die aus einer filtrirten gesättigten Calciumbicarbonatlösung hergestellt worden ist, so machen die eben wieder angeführten Thatsachen wahrscheinlich bez. sie beweisen, dass, entsprechend der bei seiner Berechnung zu hoch gegriffenen Dissociation, der Näherungswerth sich zu niedrig ergeben hat. Bei den Lösungsversuchen, die ich ausgeführt habe, ist in keinem Falle die Ausscheidung von Gyps aus der Lösung erfolgt. Bei Auflösung von Kaliumsulfat entstand bei Mengen unter 0,225 Gramm-Molekulargewicht (= 39,2 g) kein Niederschlag, bei diesem Betrage und grösseren Mengen fiel ein Doppelsalz aus (s. u.). Bei der Auflösung von Natriumsulfat entstand überhaupt, selbst bei der Sättigung mit diesem Salze²⁾, kein Niederschlag. Ob dieses Verhalten durch die Neigung des Calciumsulfates, übersättigte Lösungen zu bilden, bedingt wird, oder ob sich unter den vorliegenden Gleichgewichtsbedingungen (trotz des Näherungswerthes!) Gyps überhaupt nicht auszuschcheiden vermag, kann noch nicht entschieden werden; für die höheren Gehalte an Sulfaten dürfte jedoch das Erstere wahrscheinlich sein.

Die Möglichkeit der Bildung von $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$. Ausser auf die

1) In Wirklichkeit wird der Sättigungspunkt durch das Gleichgewicht des festen Körpers mit den nicht dissociirten Molekülen bedingt. Doch stehen die nicht dissociirten Moleküle andererseits auch mit den freien Ionen im Gleichgewicht, so dass die letzteren mittelbar die Ausscheidung bestimmen. Die Dissociation der Gypslösungen ist noch nicht untersucht worden. Der Dissociationsgrad einer Kaliumsulfatlösung von der Concentration einer gesättigten Gypslösung beträgt sehr nahezu 80 %.

2) Da hierbei $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ angewendet werden musste, so sank bei Na_2SO_4 -Gehalten über 0,45 Gramm-Molekulargewicht der $CaCO_3$ -Gehalt allmählich bis auf 0,0084 Gramm-Molekulargewicht im Liter.

Möglichkeit der Bildung von Gyps ist bei der Auflösung von Alkalisulfaten in Calciumbicarbonatlösungen noch auf die Bildung von Doppelsalzen zu achten. Bei Anwendung von K_2SO_4 kommt im Besonderen $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$ in Frage. Das Verhalten dieses Doppelsalzes zu Wasser und zu Kaliumsulfatlösungen ist von Ditte¹⁾ näher untersucht worden. Ditte giebt ihm den Wassergehalt $\frac{2}{3}H_2O$, jedoch ohne eine Analyse mitzuthemen. Er stellte das Doppelsalz sowohl durch Eintragung von Gyps in gesättigte Kaliumsulfatlösung, als auch durch Eintragung von Kaliumsulfat in gesättigte Gypslösung dar. Für die vorliegende Frage kommt von den Angaben Ditte's in Betracht, dass sich das Doppelsalz nur in solchem Wasser bilden kann bez. unzersetzt bleibt, welches bei 45° C. wenigstens ca. 25 g Kaliumsulfat im Liter gelöst enthält, und dass sich in einer ausserdem noch mit dem Doppelsalze gesättigten Lösung weniger Calciumsulfat vorfindet, wie in reinem Wasser. Bei meinen Lösungsversuchen bei 45°—20° C. trat die Bildung des Doppelsalzes bei 0,225 Gramm-Molekulargewicht (= 39,2 g) Kaliumsulfat ein, bei welcher Menge sich von dem Doppelsalze gerade so viel bildete, dass es durch mikroskopische Analyse identificirt werden konnte²⁾. Als eine Lösung hergestellt wurde, welche 1 g $CaCO_3$ und 0,45 Gramm-Molekulargewicht = 78,4 g K_2SO_4 im Liter enthielt, bildete sich in derselben ein flockiger Niederschlag, der nach zwei Stunden, während welcher Zeit ständig Kohlensäure durch die Lösung strömte, abfiltrirt wurde. Aus der Zusammensetzung des Niederschlages und dem Calciumgehalte des Filtrates, welcher noch 0,754 g $CaCO_3$ äquivalent war, ergab sich, dass der Niederschlag 0,808 g aufs Liter betrug. Er wurde erst zwischen Fliesspapier, dann im Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrocknet. In Folge eines Unfalles konnten nur 0,0849 g desselben der Analyse unterworfen werden. Dieselbe ergab:

	Gefunden:	Als $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$ berechnet:
K	24,39	23,83
Ca	12,13	12,19
SO ₄	58,72	58,50
H ₂ O	5,41	5,48
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,65	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100

1) A. Ditte, Recherche sur la décomposition de quelques sels par l'eau. Troisième note. Compt. rend. 1874, 79, 1254.

2) Bei einer inzwischen ausgeführten Wiederholung dieses Versuches habe ich wahrgenommen, dass die anfangs so spärliche Doppelsalzbildung, die ich bei der ersten Ausführung des Versuches nach zwei Stunden unterbrach, etwa vier Tage andauert und dabei allmählich einen ziemlichen Betrag erlangt. Es liegt also hier ein Fall jener langsamen Doppelsalzbildung vor, wie sie bisher wohl nur den organischen Verbindungen zugeschrieben wurde. (Vergl. van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, 1897, S. 80.) Bei Anwendung von 25 g K_2SO_4 = 0,444 Gramm-Molekulargewicht bildete sich auch nach einer Woche kein Doppelsalz.

Diese Analyse beweist gleich den Analysen von H. Rose¹⁾ und Schott d. Ae.²⁾, dass das (künstlich dargestellte) Doppelsalz nur 4 und nicht, wie Ditte angiebt, 4,5 Molekül Krystallwasser enthält. Dass die Analyse etwas zu viel Kaliumsulfat angiebt, ist nicht zu verwundern, da ja das Doppelsalz in Kaliumsulfat-haltiger Lösung entstanden ist, und, da Wasser es zersetzt, nicht ausgewaschen werden durfte. In der angegebenen Weise dargestellt, bildet das Doppelsalz eine verfilzte, seidenglänzende Masse. Ebenso beschreiben es auch dem Aussehen nach Phillips³⁾, H. Rose⁴⁾ und Schott⁵⁾, welche dasselbe auf verschiedene Weise dargestellt haben. Die Krystalle, welche jene seidenglänzende Masse zusammensetzen, sind nach Phillips rhombische Tafeln, während Rose und Schott nadelförmige Krystalle erhielten. Das von mir dargestellte Präparat besteht ebenfalls aus langgestreckten Prismen, welche zwischen gekreuzten Nicols, soweit beobachtbar, ausschliesslich gerade auslöschten, wegen ihrer Kleinheit (höchstens 0,07 mm lang und 0,004 mm dick) und schlechten Entwicklung jedoch nicht näher untersucht werden konnten. Dass diese künstlich erhaltenen Substanzen, einschliesslich jener von Phillips, trotz ihrer Annäherung an das rhombische System in Wirklichkeit monoklin und mit dem Syngenit krystallographisch identisch sind, hat v. Zepharovich⁶⁾ nachgewiesen.

Die Möglichkeit der Bildung eines Natriumcalciumsulfates. Auf den ersten Blick erscheint es nicht unmöglich, dass sich auch beim Auflösen von Natriumsulfat in Calciumbicarbonatlösung ein Doppelsalz bildet. Allein H. Rose⁷⁾ berichtet: »Wurde eine Lösung von schwefelsaurer Kalkerde mit einem Ueberschusse einer Lösung von schwefelsaurem Natron durch Abdampfen bei sehr gelinder Wärme concentrirt, so aber, dass dabei durch Erkalten sich kein schwefelsaures Natron abscheiden konnte, so erfolgte dadurch entweder gar keine Ausscheidung eines schwerlöslichen Salzes, oder endlich setzte sich schwefelsaure Kalkerde ab, die frei von schwefelsaurem Natron war, aber zwei Atome Krystallwasser enthielt.« Die bisherigen Synthesen von Natriumsulfat-Calciumsulfat-Doppelsalzen beruhen auf der Einwirkung von Natriumsulfatlösungen auf gepul-

1) Heinrich Rose, Ueber das Krystallwasser in einigen Doppelsalzen. II. Schwefelsaure Kali-Kalkerde. Pogg. Ann. 1854, **93**, 594.

2) Schott d. Ae., Dingl. pol. Journ. 1870, **196**, 357, citirt nach Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie 1886, **2**, 1. Abth., S. 445 und nach Naumann, Jahresbericht üb. d. Fortschr. d. Chemie f. 1870, S. 344.

3) J. A. Phillips, Chem. Soc. Qu. J. **3**, 348, citirt nach Liebig und Kopp, Jahresbericht üb. d. Fortschr. d. Chemie f. 1850, S. 298.

4) a. a. O. S. 600.

5) a. a. O.

6) V. v. Zepharovich, Ueber den Syngenit. Sitzungsber. d. k. Ak. d. Wiss. zu Wien 1873, **67**, citirt nach N. Jahrb. f. Min. etc. 1873, S. 638.

7) Heinrich Rose, Ueber das Krystallwasser in einigen Doppelsalzen. III. Schwefelsaure Natron-Kalkerde (Glauberit). Pogg. Ann. 1854, **93**, 606.

verten Gyps bei höherer Temperatur¹⁾. Da nun Calciumbicarbonatlösung ein noch ungünstigeres Agens zur Darstellung von Calciumsulfat-Doppelsalzen ist, wie Gypslösung, so ist nicht zu erwarten, dass sich beim Lösen von Natriumsulfat in Calciumbicarbonatlösung dergleichen bilden. Dementsprechend trat auch, wie bereits bei der Möglichkeit der Gypsbildung erwähnt, selbst beim Hinzufügen von Natriumsulfat bis zur Sättigung keinerlei Ausscheidung ein.

C. Die Erscheinungen bei der Verdunstung von alkalisulfathaltigen Calciumbicarbonatlösungen.

Diese Erscheinungen sind bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Bei meinen eingangs erwähnten Krystallisationsversuchen habe ich 13 Calciumbicarbonatlösungen mit einem Gehalte von 0,00005 bis 0,5 Gramm-Molekulargewicht Kaliumsulfat und 15 Calciumbicarbonatlösungen mit einem Gehalte von 0,00005 bis 1 Gramm-Molekulargewicht Natriumsulfat bei 15—20° C. auf 0,8 ihres ursprünglichen Volumens verdunsten lassen. Der Anfangsgehalt an Calciumbicarbonat war im Allgemeinen 4 g CaCO_3 im Liter äquivalent. Hierbei ist, abgesehen von der nur in Gegenwart grösserer Mengen von Kaliumsulfat auftretenden Doppelsalzbildung, das gesammte Calcium bis auf jenen sehr kleinen Rest, der unter den gleichen Umständen auch in zusatzfreier Lösung gelöst bleibt, als Calciumcarbonat auskrystallisirt. Die geringste Menge von Kaliumsulfat, welche zur Doppelsalzbildung führte, war, wie oben S. 379 erwähnt, 0,225 Gramm-Molekulargewicht. Die Lösung von jener Concentration wurde durch Filtriren von dem Doppelsalze getrennt und schied dann beim Verdunsten von Anfang an ausschliesslich Calciumcarbonat aus. Jene fernere Lösung mit 0,45 Gramm-Molekulargewicht Kaliumsulfat, welche bei ihrer Herstellung 0,808 g Kaliumcalciumsulfat aufs Liter ausgeschieden hatte, ergab, unter den gleichen Umständen zur Verdunstung gestellt, zunächst eine zweite Ausscheidung des Doppelsalzes. Da ich nun erwartete, dass die Bildung des Doppelsalzes weiter gehen würde, entnahm ich diese zweite Ausscheidung durch Filtriren ohne genaue Feststellung der Mengenverhältnisse. Da die Ausbeute an Doppelsalz 0,4 g aufs Liter betrug, so mag die gesammte ausgeschiedene Menge 0,5 g aufs Liter betragen haben. Das Filtrat von dieser zweiten Ausscheidung liess jedoch zu meiner Ueberraschung ausschliesslich Calciumcarbonat auskrystallisiren.

1) J. Fritzsche, Ueber die Bildung von Glauberit auf nassem Wege und über ein zweites Doppelsalz aus schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalke. Journ. f. prakt. Chemie 1857, 72, 291. — Ueber zufällig entstandenes Doppelsalz vergl. C. F. Rammelsberg, Ueber einige seltenere Producte der Sodafabrication. Journ. f. prakt. Chemie 1887, 35, 97.

Die Angabe von Hilgard, dass der Verdampfungsrückstand natürlicher Alkalisulfat- und Calciumbicarbonat führender Wässer Gypskrystalle enthält, liess vermuthen, dass dergleichen Lösungen auch bei völliger Verdunstung Gypskrystalle ausscheiden. Hilgard selbst hat ja auf diese Annahme seine Theorie der Bildung der Alkalicarbonate in der Natur aufgebaut. Die Verdunstungsrückstände zahlreicher Tropfen meiner Lösungen auf Objectträgern liessen jedoch unter dem Mikroskope weder Gypskrystalle noch Alkalicarbonatkrystalle erkennen, sondern, abgesehen von der Doppelsalzbildung, nur Calciumcarbonat und Alkalisulfat. In solchen Verdunstungsrückständen von Tropfen finden sich neben den bestimmaren Krystallen in der Regel noch kleinste krystallinische Körperchen, welche nur nach ihrer allgemeinen Aehnlichkeit beurtheilt werden können. Es wäre von diesem Gesichtspunkte aus möglich, dass sich unter solchen Gebilden der Gyps und das Alkalicarbonat befunden haben und übersehen worden sind. Dies ist jedoch höchst unwahrscheinlich, da der Gyps sich dadurch auszeichnet, dass er beim Verdunsten von Tropfen in deutlichen Krystallen auftritt. Die verschiedenen Alkalicarbonate pflegen jedoch in Gegenwart grösserer Mengen von Alkalisulfat nicht in erkennbaren Krystallen aufzutreten, welche Erscheinung in ihren Einzelheiten zu erforschen hier zu weit führen würde. Die Doppelsalzbildung machte sich bereits beim Verdunsten von Tropfen einer Lösung mit einem Gehalte von 0,4 Gramm-Molekulargewicht Kaliumsulfat im Liter bemerkbar und trat bei allen noch höheren Gehalten auf. Das Doppelsalz bildet hierbei axenkreuzähnliche bis sternförmige Aggregate am Rande der Tropfen, während sich im Uebrigen ausschliesslich Calciumcarbonat ausscheidet. Nur bei einem Tropfenversuche, und zwar mit einer Lösung von 0,225 Gramm-Molekulargewicht Kaliumsulfat, krystallisirte das Calcium ausschliesslich als Doppelsalz aus. Vier andere Tropfen ebenderselben Lösung zeigten jedoch das allgemeine, oben beschriebene Verhalten. Die Tropfen von Natriumsulfat-haltigen Lösungen lieferten bei allen Concentrationen nur Calciumcarbonat und Natriumsulfat. Auch zwei Krystallisirschalen mit Calciumbicarbonatlösungen, die zugleich mit Natriumsulfat gesättigt waren, lieferten bei völliger Verdunstung bis zu dem Momente, wo das ausgeschiedene Natriumsulfat eben begann, Krystallwasser zu verlieren, ausser diesem Salze nur Calciumcarbonat. Bei diesen beiden Versuchen waren unbestimmbare Krystallgebilde nicht vorhanden.

Das Ergebniss der von mir angestellten Krystallisationsversuche ist daher in chemischer Hinsicht folgendes: Calciumbicarbonatlösungen mit einem Gehalte an Kaliumsulfat unter ca. 0,2 Gramm-Molekulargewicht im Liter scheiden beim Verdunsten das Calcium ausschliesslich als Calciumcarbonat ab. Lösungen mit einem höheren Gehalte lassen jenes Element anfangs als Kaliumcalciumsulfat, dann ebenfalls als Calciumcarbonat aus-

krystallisiren. In Natriumsulfat-haltigen Calciumcarbonatlösungen entsteht beim Verdunsten als feste Phase eines Calciumsalzes bei allen Sulfatgehalten ausschliesslich Calciumcarbonat.

Bei der Einwirkung von Alkalisulfatlösungen auf festes Calciumcarbonat und Kohlensäure im Ueberschusse entsteht, so lange der Gehalt an Alkalisulfat sehr gering ist, keine Gypsausscheidung und ist ebenfalls die völlige Rückbildung des entstandenen (gelösten) Calciumsulfates beim Verdunsten zu erwarten. Weil nun die alkalische Reaction derartiger Lösungen durch Kochen nicht verschwindet, schliesst Hilgard jedoch, dass dieselben eine gewisse Menge von Alkalicarbonat und Calciumsulfat enthalten, die sich nicht wieder rückwärts umsetzen kann. Dem ist jedoch nicht so. Die von Hilgard beobachtete alkalische Reaction erklärt sich vielmehr dadurch, dass alle ursprünglich neutralen Lösungen, welche genügend lange mit Calciumcarbonat in Berührung gekommen sind, durch die Lösung von geringen Mengen dieser Substanz eine alkalische Reaction erlangen¹⁾. Diese Reaction bleibt selbstverständlich, wenn etwa gelöstes Bicarbonat durch Kochen in (ausfallendes) Monocarbonat verwandelt wird. Daher ist die Krystallisation von Gyps aus alkalisch reagirenden Lösungen nicht auffällig. In diesem Falle wird jedoch die alkalische Reaction nicht durch die Gegenwart von Alkalicarbonat bedingt.

Wenn schliesslich nicht nur Calciumcarbonat und Kohlensäure im Ueberschusse zugegen sind, sondern auch grössere Mengen von Alkalisulfat (etwa 4 g im Liter und mehr) angewendet werden, so tritt Gypsausscheidung ein. Unter diesen Verhältnissen hat ja (ausser Hilgard auch) Tanatar die Bildung von Gypskrystallen thatsächlich festgestellt. Zur Prüfung der letzteren Angaben liess ich eine Natriumsulfatlösung vom stärksten Gehalte, den Tanatar angewendet hat (20 g Na_2SO_4 im Liter), auf 20 g suspendirtes Calciumcarbonat drei Tage lang einwirken. Hierbei fand ich Tanatar's Angaben bestätigt. In dem Calciumcarbonat, welches aus 0,001—0,05 grossen Krystallen von der Form des Grundrhomboëders des Kalkspathes bestand, hatten sich zahlreiche, meist ca. 0,25, jedoch auch bis 0,5 mm lange Gypskrystalle gebildet. Ihre Dicke betrug etwa ein Achtel ihrer Länge. Es ist anzunehmen, dass die von dem überschüssigen Calciumcarbonat abfiltrirten Lösungen beim Verdunsten ohne Kohlensäurezufuhr gleich den von mir untersuchten Lösungen, abgesehen vom Falle der Doppel-

1) Vergl. hierüber die im Einzelnen etwas von einander abweichenden Angaben z. B. in Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie 1886, 2, 4. Abth., S. 354 und die oben angeführte Mittheilung von Tanatar. Am raschesten und einwurfsfrei lässt sich die alkalische Reaction des Calciumcarbonates dadurch erweisen, dass eine kleine Menge frisch pulverisirten Isländer Doppelspathes auf angefeuchtes empfindliches rothes Läckmuspapier gelegt wird. Nach einer Minute ist das Calcitpulver bläulich umsäumt und nach Abspülen desselben findet man die Stelle, auf welcher es lag, intensiv blau.

salzbildung, alles Calcium als Calciumcarbonat auskrystallisiren lassen. Es übertreffen ja in der Lösung die Anionen der Kohlensäure die Calciumionen an Menge, und ist Calciumcarbonat viel schwerer löslich als Calciumsulfat. Auf diese Weise würde, nachdem durch den fast vollkommenen Verlust der freien und der an Calcium »halb« gebundenen Kohlensäure das Calcium nahezu bis auf den kleinen, der Löslichkeit des Calcium(mono)carbonates entsprechenden Rest auskrystallisirt ist, die Lösung im Wesentlichen nur noch Alkalisulfat und Alkalicarbonat irgend einer Sättigungsstufe enthalten. Beim Verdunsten des Wassers würde sich dann neben dem Alkalisulfat eine der früher ausgeschiedenen Menge Calciumsulfat äquivalente Menge Alkalicarbonat in fester Form absetzen. Geht jedoch die Verdunstung von statten, ohne dass die Lösung vorher von den festen Körpern getrennt worden ist, so kann das letztere nicht stattfinden. Denn sowie in Folge Verlustes von Kohlensäure Calciumcarbonat auskrystallisirt und sich somit der Gehalt der Lösung an Calciumionen verringert, erhält der ausgeschiedene Gyps die Tendenz, sich wieder zu lösen. Hierbei wird er von dem in äquivalenter Menge entstandenen Alkalicarbonat in Calciumcarbonat verwandelt, so dass die Verdunstung der Lösung über den festen Körpern unter Verbrauch des entstandenen Alkalicarbonates zur Rückbildung der ursprünglichen Mengen des Calciumcarbonates und des Alkalisulfates führt. Zur Prüfung dieser Annahmen wurden von der nach Tanatar's Angaben bereiteten und filtrirten Lösung zwei Proben in Krystallisirschalen und eine dritte auf einen Objectträger zur Verdunstung gestellt. In eine der beiden ersten Proben wurden einige Spaltblättchen von Gyps gelegt. Alle drei Proben liessen von Calciumsalzen nur Calciumcarbonat auskrystallisiren. Die Gypsblättchen waren schon nach einem Tage unter Bildung von Calciumcarbonat angegriffen worden. Alkalicarbonat konnte unter den Krystallisationen auf dem Objectträger nicht erkannt werden, was jedoch dem unter den betreffenden Verhältnissen Ueblichen entspricht und die Gegenwart von Alkalicarbonat nicht ausschliesst¹⁾.

D. Die Bildung der Alkalicarbonate in der Natur.

Da mir nicht, wie Hilgard und Tanatar, aride Regionen durch eigene Anschauung bekannt sind, so beschränke ich mich darauf, die Möglichkeit der von den genannten Forschern angenommenen Bildungsweisen der Alkalicarbonate vom chemischen Standpunkte aus zu erörtern.

Hilgard leitet die Kohlensäure, welche zu der besprochenen Umsetzung nothwendig ist, von der Zersetzung organischer Reste im Boden her. Tanatar spricht sich hierüber nicht unmittelbar aus, aber er scheint der gleichen Meinung zu sein. Der Druck der Kohlensäure im Boden ist

1) Vergl. oben S. 382.

zwar weit beträchtlicher als in der Atmosphäre, überschreitet jedoch in der Regel 0,1 Atm. nicht und beträgt meist 0,005—0,03 Atm. Folgerichtig hätten beide Autoren ihre Versuche bei einem geringeren Kohlensäuredrucke anstellen müssen. Beide Forscher setzen stillschweigend voraus, dass bei jenen Kohlensäuremengen, wie sie die Sickerwässer in humosen Böden führen, die Umsetzungen ebenso verlaufen, wie beim Kohlensäuredruck von 1 Atm. Dies ist qualitativ höchst wahrscheinlich der Fall, die Mengenverhältnisse sind jedoch dabei sicher andere.

Hilgard lässt das gebildete Alkalicarbonat an der Erdoberfläche effloresciren, Tanatar theils rasch ausgewaschen werden (und die Lösung anderswo verdunsten), theils effloresciren. Beide Autoren stellen sich daher vor, dass die Lösung in die Atmosphäre verdunstet. Hierbei bilden sich jedoch, wie oben gezeigt, aus den in Gegenwart der Kohlensäure entstandenen Salzen Alkalicarbonat und Calciumsulfat, falls vorher keine Trennung derselben erfolgte, die ursprünglichen Salze Calciumcarbonat und Alkalisulfat wieder zurück.

Damit eine solche Trennung eintritt, müssen nach Tanatar so starke Alkalisulfatlösungen (10 g Na_2SO_4 im Liter und mehr) einwirken, dass eine merkliche Ausscheidung von Gyps erfolgt, und dann die Lösungen wegsickern oder zur Bildung der Efflorescenzen emporsteigen. Falls sich diese Bedingungen in der Natur vorfinden, wozu auch grössere Mengen von $CaCO_3$ gehören, entsteht sicher Alkalicarbonat in fester Form. Die obere Grenze der Concentration der Sulfatlösung würde dann dadurch bedingt, dass bei ihr noch ein Gedeihen der Bodenbakterien möglich sein muss. Denn wenn diese Bacterien nicht mehr leben können, was aber bei 10 g noch sicher möglich ist, so hört auch die Verwesung des Humus und somit die Entwicklung der Kohlensäure und der gesammte Process der Alkalicarbonatbildung im Wesentlichen auf. Die letztere Einschränkung fällt selbstverständlich fort, falls Kohlensäure anderer Herkunft vorausgesetzt wird. Dann dürfte jedoch dieser Process nicht zur Erklärung der Sodaefflorescenzen ganzer Regionen heranzuziehen sein.

Hilgard hat die Nothwendigkeit der Trennung des Alkalicarbonates vom Calciumsulfate übersehen und hält die Einwirkung von beliebig verdünnten Alkalisulfatlösungen ohne weitere Bedingungen für die Bildung von Alkalicarbonat für genügend. Insofern Hilgard behauptet, dass seine Experimente die Bildung der Alkalicarbonate mittels verdünnter Alkalisulfatlösungen darthun, ist er, wie aus den Darlegungen unter C hervorgeht, im Irrthum. Dies schliesst jedoch die Möglichkeit dieses Vorganges in der Natur nicht aus. Beide Forscher haben jene Unterschiede nicht erörtert, welche zwischen ihren Experimenten und den Verhältnissen in der Natur obwalten. In letzterer ist auch noch in anderer Weise, wie durch die Ausfällung von Gyps, eine Trennung der beiden Salze für möglich zu erachten.

Unter dem Einflusse der Trockenheit an der Oberfläche des Bodens steigt infolge der Capillarität desselben das Wasser der tieferen Bodenschichten allmählich an die Oberfläche hinauf, um dort ebenfalls zu verdunsten. Bei dem Emporsteigen in capillaren Räumen eilt nun das Wasser den gelösten Stoffen voran, und die relative Steighöhe der letzteren ist für verschiedene Stoffe verschieden¹⁾. Es fällt demnach schon aus diesem Grunde die Ankunft der einzelnen gelösten Stoffe an der Bodenoberfläche und somit ihre Ausscheidung infolge der Verdunstung zeitlich mehr oder weniger auseinander. Bei den entsprechenden Vorgängen im Boden kommen nun ausserdem noch die chemischen Umsetzungen mit den übrigen Bodenbestandtheilen und die Absorptionserscheinungen in Betracht. Wie sich nun diese letztgenannten Vorgänge im vorliegenden Falle in der Natur gestalten, kann nur durch eingehende Experimente mit den betreffenden Böden ermittelt werden. Es erscheint jedoch hierbei keineswegs ausgeschlossen, dass durch diese Vorgänge Lösungen, die durch die Einwirkung von verdünnten Alkalisulfatlösungen entstanden sind, eine derartige Spaltung erfahren, dass in einem Theile derselben der Alkalicarbonatgehalt den Calciumsulfatgehalt überwiegt, und sich dann bei völliger Verdunstung Alkalicarbonat in fester Form ausscheidet.

Tharandt, Mineral. Institut der kgl. Forstakademie, August 1898.

1) Emil Fischer und Eduard Schmidmer, Ueber das Aufsteigen von Salzlösungen in Filtrirpapier. Liebig's Ann. 1893, 272, 456.