

**541. E. W. Hilgard: Die Bildungsweise der Alkalicarbonate in der Natur.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Es ist merkwürdig, dass die Bildungsweise der altbekannten Handelsartikel Trona, Szekso, Kara, Reh, die vor Zeiten die einzige Quelle des »Mineralalkalis« bildeten, nicht schon längst einem eingehenden Studium unterworfen worden ist. Wir finden darüber nur Vermuthungen, die im Allgemeinen darauf hinauslaufen, dass in irgend einer Weise das Calciumcarbonat dabei theilhaftig ist. Weder Bischoff, Daubrée noch Sterry Hunt, die Autoritäten der chemischen Geologie, sagen irgend etwas Wesentliches daruber; in den neuesten Handbchern, so z. B. in Michaelis letzter Auflage von Graham-Otto's Handbuch der Chemie, ist sogar noch speciell die Mglichkeit einer solchen Reaction des kohlen-sauren Kalkes mit Alkalisalzen in Abrede gestellt. Leblanc, der Erfinder der Sodafabrikation, scheint auch, vielleicht aus Mangel an Gelegenheit, diese Frage nicht speciell in Angriff genommen zu haben.

Ich selbst wurde zu dem Studium derselben zuerst durch die Beobachtung veranlasst, die wohl Viele bei der Analyse von Mineralwasser auch gemacht haben. Es ist dies die häufige Gegenwart von Gypskristallen in dem Verdampfungsrckstand, 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 gelst waren, sondern auch wenn die Sulfate fehlen und sonach keine Gypsauscheidung stattfinden kann. Die Frage gewann weiteres Interesse durch das im Westen Nordamerikas so häufige und der Landwirtschaft so äusserst lästige Vorkommen von Ausblhungen des kohlen-sauren Natrons, dessen Beseitigung durch Gypsdngung ich schon seit 12 Jahren empfohlen habe.

Unsere analytischen Handbcher schreiben vor, Calciumsalze durch Fllung mit Alkalicarbonat quantitativ zu bestimmen. Und doch hat schon 1826 Brandes (Schweigg. Journ. 46, 403) gelegentlich seiner Untersuchung des Pyrmonter Mineralwassers gezeigt, dass »Natronsalze in vielem (6—7000 Th.) Wasser gelst, mit kohlen-saurem Kalk kohlen-saures Natron geben.«

Es ist hierbei zu bedenken, dass reines normales Natriumcarbonat weder in der Natur noch auch in unsern Laboratorien leicht zu finden ist. Alles der Luft ausgesetzte Alkalicarbonat, sei es in Lsung oder in festem Zustande, enthält einen Ueberschuss an Kohlen-säure, der durch Kochen der Lsung nicht zu beseitigen ist; es muss geglht werden, wenn man absolut normales Carbonat erhalten will.

So unbeständig das Bicarbonat des Natriums, so beständig ist das sogen. Sesquicarbonat. Wir mssen also in der Natur immer mit

übersaurem Alkalicarbonat rechnen; und eben hierin liegt die Erklärung der Bildung der natürlichen Alkalicarbonate aus Neutralsalzen, wie Glaubersalz und Kochsalz. Thatsächlich nämlich benutzte Brandes zur Auflösung seiner Materialien mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, legte darauf aber kein weiteres Gewicht.

Der Process vollzieht sich einfach durch die Wechselwirkung dieser Salze mit Calciumcarbonat in Gegenwart überschüssiger Kohlensäure. Es bildet sich so aus Glaubersalz und kohlensaurem Kalk, Gyps und zweifach kohlensaures Natron (Hydrocarbonat).

Es lässt sich dies am einfachsten durch Einleitung von Kohlensäuregas in eine Alkalisulfatlösung, die kohlensauren Kalk suspendirt enthält, zeigen. Diese Reaction wurde 1859 von Alex. Müller (Stockholm) angegeben; derselbe zog aber daraus, so viel ich weiss, keine weiteren Folgerungen.

Es lässt sich dies als Vorlesungsversuch, wie ich es schon seit vier Jahren thue, auch dadurch schlagend zeigen, dass man in das obige Magma Salzsäure tropft. Die so langsam entwickelte Kohlensäure bewirkt bald die Umsetzung, die sich durch Anwendung von Rothkohltinctur als Indicator am besten zeigen lässt, indem man das Filtrat erhitzt.

Man könnte nun glauben, dass in diesem Fall die Reaction durch die Schwerlöslichkeit des gebildeten Gypses beeinflusst werde, wie dies ja häufig der Fall ist. Aber die Umsetzung geht auch mit Kochsalz vor sich, so dass das höchst lösliche  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{NaHCO}_3$  in Lösung bleibt.

Ich habe nun den Vorgang durch meine Assistenten, Adolph Weber und M. Jaffa, quantitativ untersuchen lassen. Es wurden dabei Alkalisulfatlösungen von fortschreitender Concentration der Einwirkung von feinem gefälltem Calciumcarbonat im Kohlensäurestrom ausgesetzt; es zeigte sich, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction binnen 40 Minuten beendet war. Die Lösung wurde dann unter Luftabschluss filtrirt und mit dem gleichen Volum hochgrädigen Alkohols vermischt, wodurch der Gyps nebst dem von der Kohlensäure gelösten Calciumcarbonat ausgefällt wurde; das Filtrat zeigte nur eine Spur von Kalk. Es wurde dann durch Titrirung mit Normalschwefelsäure die Menge des gebildeten Alkalicarbonats bestimmt. Ausserdem wurde auch ein Theil der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit titirt; ein anderer auf dem Dampfbade eingedampft und in dem löslichen Theil des Rückstandes die Säurebindung bestimmt, um den Rückgang der Umsetzung unter solchen Umständen zu messen und festzustellen, ob der Process zur Darstellung der Soda im Grossen Anwendung finden könne. Die Tabelle bringt einen Theil der erlangten Resultate vor Augen.

Wechselwirkung zwischen  $K_2SO_4$ ,  $CaCO_3$  und  $H_2CO_3$ .

Gramme pro Liter . . . . .	0.25	0.50	0.75	1.00	1.10	1.25	1.50	1.75	2.00	4.00	8.00
Säurebindung, cem Normal $H_2SO_4$ . . . . .	2.875	5.75	8.63	11.50	11.80	13.10	15.00	17.40	17.80	23.20	24.70
Gebildetes } Procente möglichen Maximums	100.00	100.00	100.00	100.00	93.28	91.12	86.90	86.43	77.39	50.43	26.85
Absolutes Gewicht . . . . .	0.893	0.587	0.881	1.173	1.204	1.387	1.531	1.764	2.816	2.367	2.520
$KHC O_3$ } Dasselbe nach dem Abdampfen	0.060	0.100	0.120	0.140	0.160	0.190	0.200	0.210	0.239	0.250	0.260

Wechselwirkung zwischen  $Na_2SO_4$ ,  $CaCO_3$  und  $H_2CO_3$ .

Gramme pro Liter . . . . .	0.27	0.50	0.75	0.80	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	4.00	8.00
Säurebindung, cem Normal $H_2SO_4$ . . . . .	3.521	7.05	10.57	10.60	12.58	15.60	18.04	18.60	19.30	24.10	25.90
Gebildetes } Procente möglichen Maximums	100.00	100.00	100.00	99.53	89.22	88.44	86.29	75.32	68.43	42.73	22.36
Absolutes Gewicht . . . . .	0.296	0.592	0.889	0.890	1.057	1.290	1.515	1.562	1.621	2.024	2.117
$NaHCO_3$ } Dasselbe nach dem Abdampfen	0.035	0.054	0.084	0.108	0.113	0.134	0.168	0.183	0.223	0.252	0.259

Es ist hieraus ersichtlich, dass bei dem Kaliumsalz die Umwandlung bis zur Menge von 1 g pro Liter noch vollständig war, aber schon bei 1.10 g nicht mehr; dass aber bis zu 4 g pro L die absolute Menge des gebildeten Alkalicarbonates noch rasch zunimmt, dann aber bei 8 g um wenig mehr.

Be dem Natriumsalz hört die vollständige Umsetzung schon bei 0.80 g pro L auf; auch ist in den verdünnten Lösungen die Umsetzung quantitativ etwas höher als beim Kalium, also umgekehrt als man es den Atomgewichten nach erwarten sollte. Bei 1.50 g pro L ist das Gewicht der gebildeten Carbonate fast gleich; dann macht sich der Einfluss der Atomgewichte geltend, so dass das absolute Gewicht des gebildeten Natriumsalzes nun kleiner wird als das des Kaliumsalzes und über 4 g pro L nur ganz wenig mehr zunimmt. Bei 8 g pro L stehen die absoluten Gewichte genau in dem Verhältniss der Moleculargewichte, und nehmen quantitativ kaum mehr zu.

Es sind ferner noch in der Tabelle die Resultate des Abdampfens der wässrigen Filtrate des mit Wasser behandelten Magmas gegeben, um den dabei stattfindenden Rückgang der Umsetzung zu beobachten. Es zeigt sich, dass hierbei 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. Bei alledem zeigt es sich, dass der Process für die Darstellung der Soda im Grossen bei der bedeutenden Verdünnung (sage  $\frac{1}{6}$  pCt.) nicht praktisch anwendbar sein würde.

Aber in der Natur hat sich die Abdampfung solcher Lösungen bei niedriger Temperatur in den ariden Regionen oft in sehr grossem Maassstabe vollzogen: so in Arabien, Egypten und am Nordrande der Sahara im Allgemeinen, sowie in der Aralo-Caspischen Niederung, in der Wüste Gobi, und in Nevada und Utah in Nordamerika. Laufend findet dieselbe auch in dem Culturlande der ariden Region statt, und übt einen oft sehr weitgreifend schädlichen Einfluss auf die Bewirthschaftung der künstlich bewässerten Böden, sowohl im nordwestlichen Indien wie im westlichen Nordamerika, von den Felsengebirgen bis zur pacifischen Küste. Die Auswitterung der Salze ist die natürliche Folge unzulänglichen Regenfalles, welcher zur Auslaugung der von der Gesteinsverwitterung gebildeten Salze nicht zureicht, sondern dieselben nur etwa 1 m tief in den Untergrund führt, aus welchem sie durch die Oberflächenverdunstung wieder aufsteigen und sich in der trocknen Jahreszeit als Efflorescenzen ansammeln.

Dass während des Verweilens im Boden sich unter dem Einfluss der kohlensäurereichen Luft und des Calciumcarbonates jene Umsetzung der Alkalisalze vollziehen kann, versteht sich von selbst; es versteht

sich auch, dass sie je nach der grösseren oder geringeren Intensität der Kohlensäureentwicklung und der Concentration der Lösung, mehr oder weniger vollständig sein wird. Daher findet man, je nach dem Reichthum des Bodens an organischen Substanzen, ein sehr verschiedenes Verhältniss zwischen dem Natriumcarbonat einerseits und dem Kochsalz und Glaubersalz andererseits. Das erstere steigt oft bis 80 pCt. und mehr, meist aber nur auf 25—35 pCt. Hieraus erklärt sich die so äusserst wechselnde Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Salze, der Trona und des Szekso.

Was das zu dieser Umsetzung nöthige Calciumcarbonat betrifft, so habe ich in einem kürzlich an das Amerikanische Landwirtschaftsministerium gerichteten Bericht ausführlich die Thatsache erörtert, dass der kohlen saure Kalk überall in den Böden der ariden Region zu mehreren Procenten im Ueberschuss enthalten ist. Dass dies so sein muss, ergibt sich aus der Betrachtung, dass wenn selbst die sehr löslichen Alkalisalze aus den Böden der ariden Region nicht ausgelaugt werden können, dies a fortiori auch für den kohlen sauren Kalk gelten muss. Jedenfalls habe ich diese Thatsache durch die Vergleichung vieler Hunderte von amerikanischen Bodenanalysen festgestellt; dasselbe Verhältniss findet man in Asien und in Afrika, wo aride Bedingungen herrschen.

Dass die berührte Auswitterung der Alkalisalze grosse Länderstrecken sowohl in der alten wie in der neuen Welt culturunfähig macht, ist bekannt. Weniger bekannt ist, dass die in solchen Klimaten für die Bewirthschaftung nöthige Bewässerung dieses Uebel vermehrt, und mit der Zeit lange bebautes Land culturunfähig machen kann, eine Erfahrung, die sowohl in Amerika als in Indien zu einer schmerzlichen geworden ist. Ich habe in meinem Wirkungskreis in Californien die hierher gehörigen Erscheinungen eingehend untersucht, und wie zu erwarten stand, gefunden, dass wo das kohlen saure Natron in den Alkaliauswitterungen in irgend bedeutender Menge vorhanden ist, ein viel geringerer Salzgehalt des Bodens ausreicht, um den Erfolg der Bewirthschaftung zu gefährden, als wenn nur neutrale Salze, wie die Chloride oder Sulfate gegenwärtig sind. Denn das kohlen saure Natron zerfrisst nicht nur direct die Pflanze an der Wurzelkrone, sondern »verpuddelt« auch den Boden durch seine bekannte Einwirkung auf die Thonsubstanz, so dass derselbe zuweilen jeder Beackerung unfähig wird. Ueberdies löst das Natriumcarbonat auch die Humussubstanz auf; daher der Name »schwarzes Alkali« in Amerika, »Karak« in Arabien.

Es ist nun in vielen Fällen die Zerstörung des Natriumcarbonats durch Umsetzung völlig hinreichend, um diese Uebelstände zu beseitigen, sodass die betreffenden Ländereien der Cultur zugänglich werden oder bleiben. Diese Neutralisirung wird, wie oben bemerkt,

meiner Vorschrift gemäss seit mehreren Jahren in Californien mit dem besten Erfolg im Grossen ausgeführt, durch Anwendung von Gyps. Dass eine solche Operation in einem Lande, wo sonst Düngung kaum noch an der Tagesordnung ist, Fuss fassen konnte, beruht theils auf dem hohen Werth des bewässerten Landes als solchem, theils auf der Thatsache, dass überhaupt die Böden der ariden Region im Allgemeinen eine viel höhere Fruchtbarkeit besitzen, als die der regenreichen Länder, wo die auswitternden Mineralbestandtheile durch den Regen laufend ausgelaugt werden. Die einschlagenden Beweise für diese These habe ich ausführlich in der oben berührten Schrift besprochen; als oberflächlichen Beleg gebe ich hier nur zwei Analysen der Auswitterungssalze die in dem grossen Californischen Längsthale vorkommen.

Alkalisalze aus dem San Joaquinthal, Californien.

$K_2SO_4$ . . . . .	3.25	12.53
$Na_2SO_4$ . . . . .	20.91	
$NaCl$ . . . . .	12.21	2.48
$NaHPO_4$ . . . . .	1.87	5.19
$NaNO_3$ . . . . .	16.40	
$Na_2CO_3$ . . . . .	27.02	40.40
$(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	1.27	
$MgSO_4$ . . . . .		1.01
Organische Stoffe und Wasser . . . . .	17.07	38.09
	100.00	100.00

Es zeigen sich also hier in ausgiebiger Weise die wichtigsten Pflanzennährstoffe angehäuft; und so ist es wohl begreiflich, dass es sich bezahlt, solche Ländereien der Cultur zugänglich zu machen, beziehungsweise zu erhalten. Culturgeschichtlich ist es auch noch interessant, hierin wenigstens eine theilweise Erklärung der Bevorzugung regenarmer, wenn auch bewässerungsbedürftiger Länder für die ältere Civilisation Asiens und Afrikas, und selbst Europas zu finden. Es ist klar, dass voraussichtlich deren Fruchtbarkeit, sowohl der Intensität als der Dauer nach, grösser sein muss, als bei denen der regenreichen Klimate. Aber es folgt daraus auch, dass wenn man die Alkalisalze durch Drainirung und Auslaugen beseitigen wollte, ein wesentlicher Theil der Bodenkraft dabei verloren gehen würde. Es ist also diese Auswaschung des Bodens durchaus nicht an sich wünschenswerth. Es liegt auf der Hand, dass durch das Gypsen des Alkalibodens nicht nur das kohlen-saure Natron in relativ unschädliches Glaubersalz umgewandelt, und die die Beackerung des Bodens beeinträchtigende Verpuddlung aufgehoben, sondern auch die gelöste Phosphorsäure als Tricalciumphosphat niedergeschlagen, sowie die aufgelöste Humussubstanz unlöslich gemacht, und so beide Bestandtheile dem Boden erhalten bleiben. Es sollte also in

jedem Fall der Gyps vor dem Auslaugen des Bodens in Anwendung kommen.

Aber es ist auch klar, dass die Unschädlichmachung des Natriumcarbonats durch Gypsen durch die Umsetzung, welche den Hauptgegenstand dieses Vortrags bildet, in gewissem Maasse beeinträchtigt wird.

Es ergibt sich a priori, dass wegen rascherer Kohlensäurebildung diese Beeinträchtigung in feuchtem, humusreichem Boden am grössten sein wird; und die Erfahrung bestätigt diese Voraussetzung vollkommen. Schon von Natur ist das kohlen saure Natron in niedrigen Lagen vorherrschend; und gerade hier ist auch die neutralisierende Wirkung des Gypses weniger kräftig und ausdauernd. Ich setze daher das Studium der Reaction fort, um wo möglich auch diese Schwierigkeit zu beseitigen.

Dass auch andere Basen als die der Calciumgruppe derselben Wechselwirkung fähig sind, liegt nahe, und ich habe die Thatsache im Fall der Magnesia constatirt. Der ganze Gegenstand bedarf zu seiner Erläuterung noch längeren Studiums; doch was die Frage der vorherrschenden Bildungsweise des »Mineralalkalis« in der Natur betrifft, so kann diese wohl schon jetzt als erledigt betrachtet werden.

Dass übrigens die betreffende Reaction auch im Bezug auf Gesteinsbildung, Gesteinszersetzung und Gangbildung bedeutsam sein muss, liegt auf der Hand. Die Leichtlöslichkeit der amorphen Kieselsäure in Alkalicarbonatlösungen ist bekannt und ich habe das häufige Vorkommen des Natriumsilicates in den Wässern der ariden Region schon vielfach constatirt und die Bildung von Achatgeoden und Zeolithen unter deren Einfluss direct beobachtet. Wie stark zersetzend solche alkalische Lösungen unter dem Einfluss höherer Temperatur und Druckes auf Gesteine und Mineralien wirken, bedarf kaum der Erwähnung; wie dadurch zahlreiche bisher unerklärte Gesteinsumwandlungen und Pseudomorphosen ihre Erklärung finden können, liegt auch auf der Hand. Die bei der besprochenen Umsetzung mitwirkenden Verbindungen — Calciumcarbonat, Natriumchlorid, Natriumsulfat und freie Kohlensäure — sind ja fast allgegenwärtig in der uns bekannten Erdkruste; und demnach ist zweifellos jener Umsetzungsprocess einer der allgemeinsten, deren Mitwirkung in der chemischen Geologie zu berücksichtigen ist.

---