

Analyse: Ber. für  $C_9H_7ClN_4O_2$ .

Procente: N 23.4.

Gef.       »       » 23.8.

Semicarbazon des Nitroisatins:

Nitroisatin wird in siedendem Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge salzauren Semicarbazids und einem Ueberschuss von Natriumacetat versetzt. Schon in der Hitze scheidet sich ein dicker, gelber Niederschlag ab, dessen Menge durch Wasserzusatz vermehrt wird.

Das Nitroisatinsemicarbazid wird am zweckmässigsten aus siedendem Wasser umkristallisiert und wird so in Gestalt hellgelber feiner Nadelchen erhalten. Es löst sich ziemlich schwer in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether, Aceton und Benzol. Leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine gelbe Fällung. In Sodalösung ist es auch in der Kälte ziemlich löslich. Die Lösungen in cone. Schwefelsäure und Salzsäure sind gelb und durch Wasserzusatz wird das Nitroisatinsemicarbazid unverändert wieder abgeschieden.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7(NO_2)N_4O_2$ .

Procente: N 28.11.

Gef.       »       » 27.91.

Das Verhalten des Semicarbazids zum Isatin habe ich mit gütiger Einwilligung von Prof. Thiele studirt.

Kersal, Manchester.

---

187. S. Tanatar: Ueber die Bildungsweise der Soda in der Natur.

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Da in Natronseen neben Soda immer schwefelsaures Natron und Chlornatrium in grossen Mengen vorkommt, so hat man längst vermutet, dass diese Salze an der Bildung der Soda theilnehmen<sup>1)</sup>. Kvassay<sup>2)</sup> meinte und T. Sterry Hunt<sup>3)</sup> suchte zu beweisen, dass Soda bei der Einwirkung des Natriumsulfats auf doppelkohlensauren Kalk entsteht. Den bei diesem Processe sich bildenden Gyps hat

---

<sup>1)</sup> J. Roth, Allgem. und chem. Geologie, Berlin 1879, Bd. I, S. 463 und 486.

<sup>2)</sup> Ibid. S. 488.

<sup>3)</sup> Sell, Americ. Journ. 28, 174 und 365 (1859). Ich citire nach J. Roth, S. 49.

T. Sterry Hunt durch Alkohol gefällt. Hr. Hilgard<sup>1)</sup> hat diesen Process eingehend und quantitativ studirt, aber dabei zur Trennung der Reactionsproducte (Natriumbicarbonat und Gyps) auch Alkohol angewandt. Die Versuche Hilgard's beweisen daher noch nicht, dass Soda in der Natur auf diese Weise sich bilden kann, denn in der Natur kommt kein Alkohol zu Hülfe; man kann vermuten, dass dieser Process eben nur in weingeistiger Lösung sich vollzieht und durch die Unlöslichkeit des Gypses im Weingeiste hervorgerufen oder begünstigt wird. Daher unternahm ich es, die Einwirkung des Natriumsulfats auf doppeltkohlensauren Kalk ohne Mithülfe des Alkohols zu studiren, um mich zu überzeugen, ob dabei Natriumbicarbonat und Gyps entstehen, und zu erkennen, wie in der Natur diese Producte getrennt werden, so dass durch die entgegengesetzte Reaction Soda nicht wieder zersetzt wird.

Hr. Hilgard hat meistens so schwache Lösungen von Natriumsulfat genommen (bis 8 g im Liter), dass die Menge des möglicherweise sich bildenden Gypses leicht in der Lösung bleiben konnte. Dazu kommt noch, dass Hr. Hilgard nach 40 Minuten dauerndem Einleiten der Kohlensäure in die Lösung des Natriumsulfats und das suspendirte Calciumcarbonat gleich filtrirte. Es ist aber bekannt wie leicht Gyps übersättigte Lösungen bildet und wie lange Zeit vergeht, bis Gyps sich aus solchen absetzt. Daher habe ich stärkere Lösungen von Natriumsulfat genommen, darin reines gefälltes Calciumcarbonat suspendirt, Kohlensäure bis zum Sättigen eingeleitet und dann die Reaction in verkorkten Kolben 2—3 Tage unter öfterem Umrühren und Einleiten von Kohlensäure sich vollziehen lassen, damit der gebildete Gyps sich absetzen konnte. Dann wurde filtrirt und nach dem Kochen und vollständigen Absetzen des Calciumcarbonats die überschüssige Soda titriert. Selbstverständlich fand sich Soda in der gekochten Lösung nur dann, wenn sich so viel Gyps gebildet hatte, dass er nicht gelöst bleiben konnte und theils niedergefallen war. Dann hat sich immer im gewaschenen doppeltkohlensauren Kalke auf dem Filter der Gypsgehalt constatiren lassen. Aber auch in dem Falle, dass Gyps sich nicht abgesetzt hat, giebt es ein Mittel, zu erkennen, dass im Filtrate vor dem Kochen Natriumbicarbonat und Gyps enthalten waren. Es ist nämlich Gyps viel löslicher im kohlensauren Wasser als Calciumcarbonat, so dass aus der gesättigten Lösung des letzteren beim Kochen nicht so viel Calciumcarbonat niedergefallen kann, als in dem Falle, wenn in der Lösung noch Gyps neben Natriumbicarbonat vorhanden ist. Daher habe ich die beim Kochen des Filtrates niedergefallende Menge Calciumcarbonat auch (volumetrisch) bestimmt und gefunden, dass immer im

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3624.

Filtrate sich mehr Kalk befindet, als in der Form von doppeltkohlensaurem Kalk darin gelöst sein konnte. Das beweist, dass in allen unten in der Tabelle angegebenen Fällen in der Lösung Gyps und Natriumbicarbonat sich gebildet hatten.

Die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensaurem Wasser ist von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> zu 0.7—0.9 g im Liter angegeben. Ich habe bei meinen Versuchs- und Bestimmungsbedingungen die Löslichkeit im Liter zu 0.7 g gefunden, was 14 ccm normaler Säure entspricht. Aber die Löslichkeit des Calciumcarbonats im kohlensauren Wasser wird durch Anwesenheit von Natriumbicarbonat stark vermindert, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist: 1) Wenn man der gesättigten Lösung des doppeltkohlensauren Kalkes Natriumbicarbonat in Krystallen zusetzt und auflöst oder eine starke und mit Kohlensäure gesättigte Lösung des Natriumbicarbonats hinzufügt, so fällt nach einiger Zeit mehr als die Hälfte des Kalkes wieder. 2) In einem Liter Wasser waren 2 g Soda gelöst, 5 g Calciumcarbonat suspendirt und mit Kohlensäure möglichst gesättigt. Nach 20 Stunden wurde filtrirt und nach der angegebenen Art das abgeschiedene Calciumcarbonat titriert. Es wurden nur 3.5 ccm Normalsäure verbraucht anstatt 14 ccm für Calciumcarbonat aus reinem kohlensauren Wasser bei nahezu denselben übrigen Bedingungen. 3) Endlich habe ich die Menge des doppeltkohlensauren Kalkes bestimmt, die durch Alkohol neben Gyps gefällt wird, wenn man wie Hilgard verfährt. In einem Liter Wasser waren 10 g Natriumsulfat gelöst, 10 g Calciumcarbonat suspendirt, Kohlensäure bis zum Sättigen eingeleitet, nach 12 Stunden filtrirt und mit dem gleichen Volumen Alkohol aus dem Filtrate doppeltkohlensaurer Kalk und Gyps gefällt. Hr. Hilgard giebt an, dass dabei nur Spuren Kalk in der Lösung bleiben. Ich fand aber, dass auch in der Lösung sich noch eine beträchtliche Menge Kalk befindet. Dr. Titer des ganzen durch Alkohol gefällten und aus der weingeistigen Lösung beim Kochen abgeschiedenen Kalkes belief sich nur auf 3.2 ccm Normalsäure. Freilich kann man einwenden, dass vielleicht ursprünglich mehr doppeltkohlensaurer Kalk in der Lösung vorhanden war, dass aber der Alkoholzusatz dessen Umsatz mit Natriumsulfat beförderte und einen Theil in Gyps verwandelte. Doch spricht die Uebereinstimmung der Resultate der beiden letzten Versuche dafür, dass im Liter Wasser in Gegenwart aller für die Reaction nötigen und bei der Reaction entstehenden Körper nicht mehr Calciumcarbonat gelöst bleibt, als 5 ccm bis höchstens 10 ccm (je nach Gehalt an Natriumbicarbonat) Normalsäure entspricht. Die Zahlen der Reihe g auf der folgenden Tabelle sind eben in der Voraussetzung berechnet, dass nur 10 ccm Normalsäure durch das in der

<sup>1)</sup> Vergl. J. Roth, S. 49.

Lösung gebliebene Calciumbicarbonat verbraucht werden und der Ueberschuss der Zahlen in der Reihe e ist auf Rechnung des Natriumbicarbonats gestellt.

Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung aller meiner Versuche.

No.	a	b	c	d	e	g
	Angewandt auf 1 Liter		Zeitdauer in Stunden	Erhalten		Die berechnete Menge des gebildeten NaHCO <sub>3</sub> g
	CaCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in ccm	CaCO <sub>3</sub> Normalsäure	
1	20	0.0	48	0.3		
2	4	0.0	24	0.2	14.0	
3	4	4	48	0.6	24.2	1.243
4	10	5	48	2.4	24.0	1.377
5	10	6	96	3.5	24.0	1.470
6	10	10	48	6.0	23.0	1.596
7	20	20	0.66	7.0		
8	20	20	96	19.0	24.0	2.772
9	20	20	48	19.2	25.0	2.872
10	10	20	20	9.0	33.0	2.688
11	10	20	48	18.4	24.0	2.721

Der Versuch No. 1 ist angestellt worden, um die Grösse der durch Alkalinität des Calciumcarbonats, des Glases, durch die Löslichkeit des Calciumcarbonats und die Methode bedingten Versuchsfehler zu bestimmen. Durch den Versuch No. 2 ist die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensaurem Wasser bestimmt. In den Versuchen No. 7 und 8, sowie No. 10 und 11 ist der Einfluss der Zeit wiedergegeben. Im Versuche No. 10 hatte sich Gyps in 20 Stunden noch nicht abgesetzt und bildete augenscheinlich eine übersättigte Lösung. Bei den Versuchen No. 8 bis No. 10 ist im überschüssigen doppeltkohlensauren Kalke Gyps aufgefunden worden. Aus den Zahlen der Reihe e berechnet sich jedenfalls eine geringere Löslichkeit auch des Gypses in der Reactionsflüssigkeit. Wahrscheinlich ist es Calciumbicarbonat, das die Löslichkeit des Gypses vermindert, denn Kohlensäure und Natriumsulfat thun es nicht. Andererseits habe ich mich noch überzeugt, dass Natriumbicarbonat und Gyps in der Kälte und in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser neben einander existiren können. In einem Liter kohlensauren Wassers waren 6 g gefälltes Natriumbicarbonat gelöst und mit 20 g gefälltem Gyps unter öfterem Umrühren 36 Stunden stehen gelassen. Im Filtrate befand sich nach dem Kochen noch soviel Soda, dass 16.5 ccm Normalsäure verbraucht wurden.

Diese Versuche beweisen, dass Soda in der Natur beim Zusammentreffen von Kohlensäure, Kalk und Natriumsulfat immer entstehen kann und die Zersetzung der gebildeten Soda durch die ent-

gegengesetzte Reaction dadurch verhindert wird, dass Gyps aus der Lösung auskristallisiert, Soda aber rasch ausgewaschen wird oder in einigen Gegenden auf die Oberfläche des Bodens efflorescirt. Die Abscheidung des Gyps durch Krystallisation kann nur dann geschehen, wenn ziemlich starke Lösungen von Natriumsulfat (10 bis 20 g im Liter) mit doppeltkohlensaurem Kalke reagiren. In ariden Ländern kann die Concentration des Natriumsulfats im Bodenwasser leicht so weit gehen. In der folgenden regenreichen Jahreszeit wird ein Theil der gebildeten Soda fortgeführt, ehe ihre Zersetzung durch krystallinischen Gyps weit fortschreitet<sup>1)</sup>.

Ich will noch bemerken, dass die mit Phenolphthalein versetzte Natriumsulfatlösung oder Chlornatriumlösung auf Zusatz von Calciumcarbonat sofort eine starke alkalische Reaction giebt, die auch beim Kochen nicht verschwindet. Dabei entsteht aber keine Soda, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist. Nach langer Einwirkung von Calciumcarbonat auf Natriumsulfatlösung wird abfiltrirt und das Filtrat gekocht. Dabei trübt es sich gar nicht, das Filtrat bleibt jedoch alkalisch und verbraucht wenig Normalsäure zur Neutralisation.

auf 1 Liter Wasser sind angewandt		Dauer der Einwirkung in Stunden	Alkalinität in ccm Normalsäure
CaCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
20	20	72	1.1
4	20	12	1.0
4	4	12	0.2
4	20 (NaCl)	12	0.6
			in diesem Falle ist NaCl angewandt.

Man sieht, dass die Alkalinität nicht von der Quantität des Calciumcarbonats, sondern von der Quantität des Natriumsulfats abhängt. Da es auch unmöglich ist, dass nach dem langen Kochen noch Gyps und Soda in der Lösung sein können, so glaube ich, dass durch Natriumsulfat und Chlornatrium einfach die Löslichkeit des Calciumcarbonats vergrössert wird. Das titrirte Alkali ist nichts als Calciumcarbonat. Wenn das richtig ist, so muss man die oben angegebene Correction der Versuchsfehler entsprechend höher nehmen.

16.  
28. Februar 1896. Odessa. Chem. Laboratorium.

<sup>1)</sup> H. Sidorenko theilte mir mit, dass manchmal im Boden von Odessa grosse Krystalle von Gyps vorkommen, deren Kern aus Calciumcarbonat besteht. Andererseits hat Hr. Prof. Werigo Soda in Odessaer Brunnen aufgefunden.