

Feichtinger (Dingl. 1870, Bd. 197, 146) kam bei seiner Untersuchung der Santorinerde zu dem Schlusse, dass ihre hydraulischen Eigenschaften auf der Anwesenheit von „freier“ verbindungsähiger Kieselsäure beruhen. Nach obigen Ergebnissen ist es sehr wahrscheinlich, dass auch bei diesem Material (das uns nicht zu Gebote stand) nicht freie Kieselsäure, sondern leicht aufschliessbare Silicate thätig sind.

Nach der früheren Vorschrift von Michaelis selbst (die hydraulischen Mörtel, Leipzig 1869, S. 49) soll man die wirksame Kieselsäure von Trass und Puzzolane durch Zersetzung mit Salzsäure und Auskochen des Rückstandes mit Natronlauge oder Sodalösung bestimmen. Hierbei wird ja grade die Silicatkieselsäure in Lösung gehen, und wird also dieses Verfahren keinerlei Beweis für die Anschauung liefern können, dass in den Puzzolanen ursprünglich freie SiO_2 in amorpher Form vorhanden gewesen war. Im Übrigen ist die Aufschliessung von Trass mit Salzsäure ein ganz brauchbares Mittel zu dessen Untersuchung.

Wir können aber aus unserer Arbeit noch ein anderes Mittel zur Bewerthung der hydraulischen Eigenschaften von Trass oder Puzzolane ableiten, nämlich: zweistündiges Kochen oder (was bequemer ist) sechsständige Digestion auf dem Wasserbade mit 30 proc. Kalilauge und Bestimmung der dabei in Lösung übergehenden Kieselsäure und Thonerde, welche letztere doch sicher ebenfalls sehr wichtig ist. Die beim Auswaschen zu beobachtenden Mittel, um das Durchgehen von feinem Pulver durch das Filter zu verhüten, sind mehrfach erwähnt worden.

Die Hauptergebnisse unserer ganzen Arbeit lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Ätzalkalilaugen dürfen nicht zur Trennung von quarzartiger und anderer Kieselsäure angewendet werden, weil sie zu viel Quarz auflösen.

2. Eine genaue Trennung beider Arten von Kieselsäure durch Behandlung mit heißen Alkalicarbonatlösungen ist nur bei durch Schlämnen von feinem Staubefreitem Pulver möglich. Wenn staubfeinstes Pulver zugegen ist, geht ein wenig Quarz schon bei viertestündiger Digestion auf dem Wasserbade mit 5 proc. Sodalösung in diese über. Wenn jedoch nicht mehr solches „staubfeines“ Pulver zugegen ist, als beim gewöhnlichen Pulverisiren und Beuteln durch feinste Beutelgaze entsteht, so ist der durch die eben erwähnte Behandlung entstehende Fehler so gering, dass er meist vernachlässigt werden kann; er beträgt 0,1 bis höchstens 0,2 Proc.

der Gesamtkieselsäure, um welche der Quarz zu niedrig, die amorphe Kieselsäure zu hoch gefunden wird.

3. Die Vergrösserung der Angriffsfläche durch äusserst feines Pulverisiren (Schlämmen) verringert die chemische Widerstandsfähigkeit des Quarzes in solchem Grade, dass er relativ leicht löslich in Ätzalkalilaugen wird und selbst in kohlensauren Alkalilaugen noch recht erhebliche Löslichkeit zeigt. Die ganz enorme Zunahme der chemischen Aktivität durch blosse mechanische Zertheilung wird auch bei der Theorie der Cemente und Trasse in ernstliche Berücksichtigung gezogen werden müssen; sie ist weitaus bedeutender, als man früher anzunehmen geneigt war, und zeigt neuerdings, wie viel auf das allerfeinste Mahlen der Materialien ankommt, weil dann auch die Quarzkieselsäure in Action treten kann.

4. Die Trasse und Puzzolane enthalten keine freie amorphe verbindungsähige Kieselsäure, sondern (neben schwer aufschliessbaren, vermutlich inactiven Silicaten und Quarz) als activen Bestandtheil zeolithähnliche Silicate, namentlich ein dem Analcim ähnliches Natrium-Aluminumsilicat, welches durch 30 proc. Kalilauge schon bei Wasserbadtemperatur vollständig aufgelöst wird; auf diesem Wege findet auch sehr zweckmässig die Prüfung solcher Materialien auf ihren Werth als hydraulische Zuschläge statt.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Beiträge zur Kenntniss des gefällten kohlensauren Kalkes.

Von

Dr. Max Adler, Szczakowa.

Bringt man eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak in geeigneter Weise mit einer Chlorcalciumlösung zusammen, so erfolgt bekanntlich eine glatte Umsetzung in Salmiak und gefällten kohlensauren Kalk.

So einfach auch die chemische Reaction hierbei verlaufen mag, bietet doch gerade diese Methode zur Herstellung des künstlich gefällten kohlensauren Kalkes mannigfache Schwierigkeiten, welche in den specifisch physikalischen Eigenschaften des Körpers begründet sind. Seinem äusseren Ansehen nach im getrockneten Zustande ein amorphes, sich mehr oder minder weich und fettig anführendes Pulver, hat er gleichwohl einen ausgeprägten mikrokristallinischen Charakter und ist insofern identisch mit der in der Natur vorkommenden Aragonitform des

kohlensauren Kalkes, die sich in ihrer rhombischen Krystallform scharf von der rhomboëdrischen Calcitmodification unterscheidet.

Krystallform sowohl wie die chemische Zusammensetzung beider Modificationen sind bereits im vorigen Jahrhundert Gegenstand genauer Forschung geworden, welche zur Klärung gewisser molecularphysikalischer Grundanschauungen von grosser Bedeutung wurde. Die von Haüy vertretene Ansicht, Calcit und Aragonit seien zwei chemisch von einander verschiedene Substanzen, „da einer und derselben Substanz im chemischen Sinne nie mehr als eine Grundform zukommen könne“, behauptet sich ziemlich lange. Noch Werner¹⁾ hält den Aragonit für Apatit und nennt ihn geradezu „aragonischen Apatit“, bis Klaproth durch die Analyse feststellt, dass der kohlensaure Kalk dimorph, seine beiden Modificationen chemisch isomer sind.

Bei dem über diesen Gegenstand herrschenden Streite der Meinungen darf die Auffassung Strohmeyer's nicht unerwähnt bleiben, die, obwohl sie ihn in Folge ungenauer Analysen und Beobachtungen zu falschen Schlüssen führte, wie wir später sehen werden, für die Herstellung des künstlich gefällten kohlensauren Kalkes wichtig ist. Er findet nämlich im natürlichen Aragonit wechselnde Mengen von Strontiumcarbonat und kommt so zu dem Schlusse²⁾, „dass selbst kleine Mengen einer mit einem grossen Krystallisationsvermögen begabten Substanz andere Substanzen, mit denen sie in innige Berührung kommt, gleichsam zwingen, ihre Krystallform anzunehmen“.

Dieser Satz ist unzweifelhaft richtig; nur darf dabei nicht übersehen werden, dass zu gleicher Zeit eine ganze Reihe anderer Factoren mit im Spiele sind, die bei ihrer Ausserachtlassung die Wirkung dieser „agents minéralisateurs“ aufheben. Und gerade beim kohlensauren Kalke trifft dies wegen der grossen Neigung des Aragonits, in die Calcitform überzugehen, ganz auffallend zu.

Diese Beimengungen selbst nehmen an der chemischen Reaction keinerlei Anteil und bleiben völlig unverändert. Eine einzige Ausnahme macht das Aluminiumsulfat, wobei es unter Umständen gelingt, eine grössere Beständigkeit der einmal gebildeten Aragonitform zu erzielen.

Gerade der leichte Übergang des Aragonits in die Calcitform ist es, der die Bedingungen in der Entstehung der ersteren Form sehr verschärft; wir werden uns also hierbei der Ansicht Otto Lehmann's³⁾

¹⁾ Bergmänn. Journal 1788.

²⁾ De aragonite etc. Gött. 1813.

³⁾ Molecularphysik, Leipzig 88, I, 627.

anschliessen müssen, dass sich sehr oft als Niederschlag zuerst eine labile Modification zeigt, sich dann allmäglich Krystalle der stabilen Form bilden, in welche die labile völlig aufgeht. Die Rolle der labilen Modification spielt, wie aus den zahlreichen Versuchen hervorgeht, immer der Aragonit; nicht in einem einzigen Falle findet das Umgekehrte statt, so dass es wohl als ausgeschlossen gelten kann, einmal gebildeten Calcit in Aragonit überzuführen. Und wenn G. Rose⁴⁾ einmal von einer solchen Umwandlung spricht, wonach dann die Substanz CaCO_3 auch als in anderem Sinne reversibel angesehen werden müsste, so ist das, wie Graham-Otto (Lehrb. d. Chem. I) mit Recht bemerkte, lediglich auf ein Versehen des Forschers zurückzuführen.

Wie bereits erwähnt, wirken bei der künstlichen Bildung des gefällten kohlensauren Kalkes außer den mineralischen Beimengungen noch andere Factoren mit, nämlich 1. die Temperatur der Lösungen, 2. die Concentration derselben, 3. die die Fällung begleitende Atmosphäre und 4. gewisse Druckverhältnisse.

G. Rose stellte Aragonit künstlich dadurch her, dass er die heisse Chlorcalciumlösung in die heisse Lösung von kohlensaurem Ammoniak einlaufen liess im Gegensatz zu früheren Versuchen, wo er den umgekehrten Weg einschlug. Er erhielt einen sehr leichten, lockeren Niederschlag, der sich aus sehr kleinen rhombischen Krystallen zusammensetzte und keinerlei Rhomboëder von Kalkspath zeigte. Trennte er die Salmiaklösung nicht sofort von dem Niederschlage, so ging allmäglich die Aragonitform vollständig in die Calcitmodification über, was in etwa 8 Tagen der Fall war. Dagegen blieb die Aragonitform durchaus stabil, sofern die Substanz erst einmal getrocknet war.

Diese von Rose angegebene Methode bedarf in ihrer sehr allgemein gehaltenen Fassung einer gewissen Berichtigung. Es steht nämlich die Temperatur, bei der man die beiden Lösungen zur Anwendung bringt, in innigster Beziehung zur Concentration derselben. Aus den am Schlusse zusammengestellten Versuchen wird man ersehen können, dass die Umwandlungstemperatur des Aragonits in Calcit mit der höheren Concentration nicht so sehr der Chlorcalciumlösung als vielmehr der des kohlensauren Ammoniaks steigt, oder, mit anderen Worten, dass die sonst labile Aragonitmodi-

⁴⁾ Pogg. Ann. 1837, 42.

fication desto stabiler wird, je concentrirter die Lösung des kohlensauren Ammoniaks ist. Die schönste Form von Aragonit erhielt ich bei Anwendung einer Lösung des kohlensauren Ammoniaks von solcher Stärke, dass bei Zusatz der Chlorcalciumlösung eine dickgelatinöse Masse entstand, die erst nach sehr langem Umrühren dünnflüssig wurde. Die Grenztemperatur wurde bei der ammoniakalischen Lösung für diesen Versuch bei 32° festgestellt, die Chlorcalciumlösung dagegen konnte heiss angewendet werden, ohne die Krystallform zu beeinträchtigen.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man eine dünnere Lösung von kohlensaurem Ammoniak bei den eben angegebenen Temperaturen nimmt. Es entsteht sofort der milchige Niederschlag von kohlensaurem Kalk in grossen rhombischen Aragonitkrystallen, die sich sehr schnell zu Calcit umwandeln.

Um für diese beiden Vorgänge eine Erklärung zu finden, müssen die chemischen Eigenschaften des kohlensauren Ammoniaks herangezogen werden. Das neutrale Ammoniumsalz, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$, scheidet bekanntlich an der Luft Ammoniak ab und verwandelt sich in das saure Salz, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{H}$, welches sich in der Wärme theilweise in CO_2 , NH_3 und H_2O dissociirt. Trifft nun die warme Lösung des Ammoniumsalzes mit der heissen Chlorcalciumlösung zusammen, so ist die Ausgleichstemperatur für die Zersetzung hoch genug, und die Fällung des kohlensauren Kalkes wird in einer Kohlensäureatmosphäre vor sich gehen.

G. Rose hat auf diese Erscheinung bei der Fällung des kohlensauren Kalkes aus einer Lösung von Natriumbicarbonat mit einer Chlorcalciumlösung aufmerksam gemacht. Er erhielt beim Kochen nach der Fällung nur Rhomboëder von Kalkspath völlig ohne Aragonit. Demnach vermutet er, „dass sich auf nassem Wege bei höherer Temperatur der kohlensaure Kalk als Kalkspath nur dann abscheidet, wenn er mit einer Atmosphäre von kohlensaurem Gase umgeben ist oder sich unter einer Entwicklung von kohlensaurem Gase abscheidet“.

Wenn demnach unter sonst ganz gleichen Temperaturbedingungen der kohlensaure Kalk gelatinös in einer stabilen Aragonitmodification fällt, so werden wir sagen müssen, dass wir den Grund für die Bildung der Calcitform lediglich in den verdünnten Lösungen des Ammoniumsalzes zu suchen haben.

Auch selbst bei Gegenwart mineralischer Beimengungen, die, wie wir gesehen haben, den „Impuls“ zur Bildung des Aragonits

geben, ist die Anwesenheit der Kohlensäure stark genug, um innerhalb kurzer Zeit den vollständigen Übergang des Aragonits in die Calcitform zu bewirken. Ist man also gezwungen, mit dünnen Lösungen von kohlensaurem Ammoniak zu operiren, und will man reinen Aragonit darstellen, so muss man die Flüssigkeiten bei möglichst niedriger Temperatur auf einander einwirken lassen. Es ergab sich dafür eine Grenztemperatur von 22° . Je kälter die Lösungen, desto kleiner sind die Aragonitrhomben und desto stabiler ist ihre Form. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystallchen in Perlenschnüren aneinander gereiht, und das getrocknete und gemahlene Product ist von schön glänzendem Ansehen, ausserordentlich leicht und sich zu losen Klumpen zusammenballend.

Der äusseren Beschaffenheit nach etwas verschieden davon ist der Aragonit, der aus concentrirten Lösungen gelatinös fällt. Noch leichter als jener, besteht er aus einzelnen winzigen Kugelchen und kann man ihn nicht unpassend mit dem Namen „Perlkalk“ bezeichnen.

Sowie der Aragonit, wie wir sahen, unter dem Einfluss der Wärme innerhalb der Lösungen leicht die ursprüngliche Molecularanordnung aufgibt, um diejenige des Calcits anzunehmen, so zeigt er auch dieselbe Eigenschaft einem höheren Drucke gegenüber, was Versuche im Grossen zur Evidenz erwiesen. Es wurde frisch gefällter Aragonit ohne eine Spur von Rhomboëdern in einer Kammerpresse von der Salmiaklösung getrennt und auf den entstandenen Presskuchen zunächst ein Druck bis 2 Atmosphären ausgeübt. Hierbei blieb der Aragonit ganz unverändert. Steigerte man den Druck auf 4 bis 5 Atm., so zeigten sich an den Rändern des Kuchens bereits eine ansehnliche Zahl von Rhomboëdern, die gegen das Centrum hin abnahmen. Bei noch weiterer Steigerung um 1 Atm. nahmen die neugebildeten Rhomboëder noch mehr zu, und es war die Umwandlung auch schon äußerlich wahrzunehmen; denn der vorher mehr oder minder schleimige Brei fühlte sich zwischen den Fingern körnig an.

Was die Beständigkeit des Aragonits der Salmiaklösung gegenüber anlangt, so sind auch dafür die Bedingungen in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Aus je concentrirteren Lösungen von kohlensaurem Ammoniak der Kalk fällt, desto länger hält sich die Aragonitform im Salmiak; erst nach vier Tagen fing die Umwandlung zu Calcit an. Der aus verdünnten kalten ammoniakalischen Lösungen gefällte Aragonit veränderte sich bereits nach Verlauf weniger Stunden,

wenn nämlich die Salmiaklösung völlig neutral war. Eine etwas grössere Beständigkeit konnte erreicht werden, wenn die Lösung durch einen Überschuss von kohlensaurem Ammoniak alkalisch gehalten wurde. Ein Zusatz in der Weise, dass die Chlorcalciumlösung anstatt mit reinem Wasser mit Gipswasser verdünnt wird, macht den Aragonit, der aus einer verdünnten und kalten ammoniakalischen Lösung entsteht, ebenso formbeständig wie den aus concentrirten Lösungen gefällten.

Handelte es sich im Vorangegangenen nur um eine Zustandsänderung des Aragonits innerhalb der Salmiakflüssigkeit, so bleibt noch sein Verhalten beim Trocknen nach dem Auswaschen zu besprechen. Im Gegensatz zu dem beispielsweise aus einer Soda- und Chlorcalciumlösung gefällten Aragonit, der sich gegen eine Trocknungstemperatur bis 100° recht beständig verhält, liegt seine Umwandlungstemperatur, ob die Lösung des kohlensauren Ammoniaks nun verdünnt oder concentrirt war, um ein Erhebliches niedriger. Möglichst schnelles Trocknen bei einer Temperatur von höchstens 60° ist von der grössten Wichtigkeit; es kann sehr leicht beobachtet werden, dass jene Theile, die der Temperatur zu lange ausgesetzt sind, also gewissermaassen über trocken, was besonders bei den dünneren Schichten der Fall ist, in die rhomboédrische Form übergehen. Als recht vortheilhaft hat es sich erwiesen, durch die Masse einen kräftigen Strom erwärmer Luft hindurchstreichen zu lassen, wodurch sie in kurzer Zeit gleichmässig trocknet.

Der besseren Übersicht wegen folgt nun noch die Angabe einer Reihe von Versuchen, die zur Illustrirung unserer Ausführungen dienen mögen.

I. Verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Chlorcalcium.

Die ammoniakalische Lösung enthielt 65 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ auf 1 l; die Chlorcalciumlösung zeigte 20° Bé. (kalt gemessen), d. h. 220 g CaCl_2 im l. Die ammoniakalische Lösung wurde auf 55° erwärmt, darauf die kochende Chlorcalciumlösung in langsamem Strahle einlaufen gelassen, das Ganze gut durchgemischt, und hatte dann die Lösung nach der Umsetzung eine Ausgleichstemperatur von 71° . Der entstandene Kalk zeigte unter dem Mikroskop ausschliesslich Rhomboëder von Calcit.

II. 1 l = 53 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, die Chlorcalciumlösung 10° Bé. = 110 g CaCl_2 im l. Beide Lösungen wurden bei einer Temperatur von 20° miteinander in Verbindung gebracht. In dem kohlensauren Kalk fehlten

zwar unmittelbar nach der Fällung Rhomboëder, doch waren die rhombischen Aragonitkristalle bereits ansehnlich gross und gingen nach kurzer Zeit in die Calciform über.

III. 1 l = 150 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Chlorcalciumlösung 20° Bé. = 220 g CaCl_2 , im l. Die ammoniakalische Lösung wurde bei verschiedenen Temperaturen von 10 bis 32° in die kalte oder heisse Chlorcalciumlösung langsam unter kräftigem Umrühren einlaufen gelassen. Es bildete sich eine sehr consiente gallertartige Masse, die erst nach geraumer Zeit dünnflüssig wurde. Die Umsetzung ist als beendet anzusehen, wenn der gefällte kohlensaure Kalk gleichmässig in der Flüssigkeit suspendirt ist und alle kleinen Körnchen verschwunden sind. Mikroskopisch untersucht bestand er aus winzigen Aragonitrhomben, die nach dem Trocknen ein glänzendes, sehr weiches und leichtes Product ergaben (Perlkalk). Enthielt die Lösung des angewendeten kohlensauren Ammoniaks freies Ammoniak, so konnte nach vollzogener Fällung unbeschadet der Aragonitform beliebig lange Zeit Kohlensäure eingeleitet werden.

IV. Dieselben Concentrationsverhältnisse wie bei III, nur mit dem Unterschiede, dass die Chlorcalciumlösung in die ammoniakalische einlief, ergaben grosse Mengen von rhomboédrischen Calcitkristallen.

V. Stärke beider Lösungen wie bei Versuch I. Die Chlorcalciumlösung enthielt Gipswasser. Beide Lösungen waren kalt und wurden gleichzeitig und in ruhigem Strahle in das Fällungsgefäß gebracht. Der entstandene Aragonit wurde vier Tage lang in der Salmiaklösung belassen und behielt innerhalb dieser Zeit seine ursprüngliche Form. Leitete man unmittelbar nach der Fällung wie bei III zur Abstumpfung von freiem Ammoniak Kohlensäure ein, so ging der Aragonit schon nach wenigen Stunden in Calcit über.

Zur Kenntniss der durch Öle verursachten Selbstentzündungen.

Von

Dr. Walther Lippert.

Vor einiger Zeit hatte Dr. R. Kissling (d. Z. 1895, 44) interessante Versuche über Wärmebildungen mitgetheilt, welche durch Impregnation von faserigen und porösen Stoffen mit Leinöl hervorgerufen wurden. Infolge der durch die porösen Stoffe vermittelten feinen Vertheilung war das Leinöl befähigt, schneller