

entstammen müssen. Dass dies der Fall ist, zeigt die Analyse des Rückstandes, die ein Minus von 0,9716 g N₂O₄ aufwies. Schliesslich zeigt die Differenz der 9,8287 HNO₃, die ursprünglich der Mischung hinzugefügt wurden, und der 9,1491 g, die gesammelt wurden, dass 0,6796 g HNO₃ verloren gegangen sind; berechnet man aber diejenige Menge Salpetersäure, die in Reaction treten musste, um die fortgegangenen 0,9692 g N₂O₄ zu erzeugen, so findet man 0,6638 g, was dem obigen Verluste von 0,6796 g sehr nahe kommt.

Aus diesem Nachweis der Wirkung von HNO₃ auf in conc. Schwefelsäure gelöste SO₃ NH folgt aber unmittelbar, dass sich in Mischungen von N₂O₄ und conc. Schwefelsäure ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Reactionen herstellen muss.

(Schluss folgt.)

Die Zersetzung von Cement unter dem Einflusse von Bakterien.

Von

Prof. Dr. A. Stutzer und Dr. R. Hartlieb.

In d. Z. 1896, Heft 11 hatte der eine von uns Mittheilungen über Cementanalysen gemacht. Der betreffende Cement stammte aus Sammelbassins von Wasserleitungen und war dieser 8 bis 9 Jahre lang mit dem betreffenden Wasser in Berührung gewesen. Während dieser Zeit war der Cement allmählich arm an Kalk geworden, er hatte sich zum Theil in einen bräunlichen Schlamm verwandelt unter gleichzeitiger Anreicherung an Eisenoxyd, Thonerde u. dergl. Die Ursache der Veränderung glaubten wir darauf zurückführen zu müssen, dass die Kohlensäure des Leitungswassers allmählich einen Theil des Kalkes unter Entstehung von Calciumbicarbonat gelöst hat, und halten wir auch heute noch diese Erklärung für richtig. Jedoch scheinen außerdem Bakterien auf die Lösung des im Cement enthaltenen Kalkes eingewirkt zu haben.

Durch den Director des Wasserwerks zu B. wurde uns neues Material aus den damals untersuchten Sammelbassins zur Verfügung gestellt, und erhielten wir eine schlammartige, bräunliche Masse, die aus kalkarm gewordenem Cement bestand. Diese Masse ist mit sterilisiertem Wasser wiederholt gut abgespült und sind dann geringe Mengen von dem Schlamm in eine Flüssigkeit gebracht, die theils 1 g Ammonsulfat, theils 1 g Natriumnitrit in 1 l gelöst enthielt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes ist nach Verlauf von 6 Tagen auf das Vorhandensein

von Nitrit geprüft und wurde dessen Anwesenheit mit aller Sicherheit festgestellt, während die Flüssigkeit vorher frei davon gewesen war. Nach 14 Tagen war die Nitritreaction sehr stark, die Ammonreaction ganz schwach, das Ammoniak ist daher durch die Thätigkeit nitrificirender Bakterien in Nitrit umgewandelt, es hat sich salpetrige Säure gebildet und wird diese fähig sein, einen Theil des Kalkes zu lösen. Es ist möglich, dass die Nitrification im Vergleich zu der Lösung des Kalkes durch Kohlensäure nur in unbedeutender Weise auf die Zerstörung des Cementes einwirkt, indess dürfte erstere doch nicht ganz ausser Acht zu lassen sein, falls stickstoffhaltige Verbindungen, die oxydiert werden können, gleichzeitig im Wasser vorhanden sind.

Ein gutes Leitungswasser enthält höchstens ganz minimale Mengen von Stickstoffverbindungen, dagegen kann in cementirten Dünnergruben und dergl., soweit die atmosphärische Luft gleichzeitig Zutritt zu denselben hat, die Bakterienwirkung unter Umständen eine nicht unbeträchtliche sein, falls der verwendete Cement leicht zersetzblich und nicht mit Trass oder ähnlichen Materialien vermengt ist.

Bei einem Parallelversuche verwendeten wir eine Lösung, die an Stickstoffverbindungen 0,1 Proc. Asparagin enthielt. Hier trat die Reaction auf Nitrit erst nach Verlauf von 6 Wochen ein, jedenfalls musste aus dem Asparagin zunächst Ammoniak abgespalten werden, bevor die Nitrification beginnen konnte.

In der dritten Flüssigkeit, welche an Stickstoffsubstanz 1 g Natriumnitrit im Liter erhalten hatte, dauerte es ziemlich lange, bis das gegebene Nitrit unter dem Einflusse des Cementes vollständig in Nitrat verwandelt war. Bei der Lösung des Cementes hat jedenfalls die Bildung von Nitrit eine grössere Wichtigkeit als diejenige von Nitrat, denn die Entstehung eines sauren Stoffes, der salpetrigen Säure, ist es, welche neben der CO₂ des Wassers die lösende Eigenschaft auf den Kalk des Cementes ausübt.

Die mikroskopische Untersuchung der Culturen ergab in allen Fällen das reichliche Vorhandensein des durch seine charakteristischen Formen leicht erkennbaren Hyphomicrobiums, welches in den Lösungen von Nitrit, Nitrat und Asparagin nach Verlauf von 14 Tagen reichlich zu finden war. Die eigentlichen Erzeuger der beiden Oxydationsstufen des Stickstoffs waren schwer zu identificiren, auch haben wir auf diese nicht so sorgfältig geachtet, weil wir zur Zeit der Untersuchung irrfälschlich annahmen,

dass das Hyphomicrobium zu dem Vorgange der Nitrification in directen Beziehungen stände. (Siehe: Mittheilungen aus den landw. Instituten der Universität Breslau, Heft I 1899. Verlag Parey-Berlin.)

Man hat die Beobachtung gemacht, dass Cement auch im Meerwasser, beispielsweise bei Hafenanlagen, allmählich zerstört wird, wenn dem Cement nicht eine grössere Menge von verbindungsähniger Kieselsäure (in Form von Trass oder dergl.) hinzugesetzt ist. Da die CO_2 im Meerwasser als lösendes Agens nicht in dem Maasse in Betracht kommen kann, wie im Süßwasser, glaubt man, dass hier die gelösten Sulfate mit dem Kalk des Cementes allmählich sich umsetzen. Wir haben bisher keine Gelegenheit gehabt, zu prüfen, ob im Meerwasser vielleicht ebenfalls Mikroorganismen enthalten sind, die die Fähigkeit besitzen, auf den Kalk des Cementes lösend einzuwirken.

Agriculturchemisches und bakteriologisches Institut der Universität Breslau, April 1899.

Unorganische Stoffe.

Verwerthung von Kalium- und Natriumcarbonatlaugen. Nach H. Glaubitz (D.R.P. No. 102 825) werden die entsprechend concentrirten Laugen mit Calciumoxyd bis zum Eintritt der Reaction erhitzt, wobei nach Beendigung der Reaction ein pulverförmiges Product entsteht, welches zum Bleichen und Beizen geeignet ist.

Eine Lösung von 100 G.-Th. Kaliumcarbonat in 70 bis 80 G.-Th. Wasser wird mit 40 G.-Th. Calciumoxyd versetzt. Unter Umrühren wird nun so lange erhitzt, bis eine Reaction eintritt, nach deren Beendigung das Ganze zu einer weissen Masse erstarrt ist, die nach dem Erkalten in ein weisses Product zerfällt. Aus 100 G.-Th. Kaliumcarbonat entstehen etwa 200 G.-Th. neues Product, welches neben unzersetztem Kaliumcarbonat Kaliumhydrat, Calciumhydrat und Calciumcarbonat enthält. Obgleich nicht eine vollständige Umsetzung des Kaliumcarbonats in Kaliumhydrat erfolgt ist, so können doch die rückständigen Laugen auf diese Weise in feste Form gebracht werden. Beim Auflösen in Wasser findet dann noch eine weitere Zersetzung des Kaliumcarbonats in Kaliumhydroxyd statt.

Bei dem Leblanc-Grüneberg-Process z. B. wird schliesslich die rohe calcinirte Pottasche mit Wasser ausgelaugt und zu ihrer Reinigung verschiedene Male umkristallisiert. Zuletzt bleiben Laugen (verdünnte

Kaliumcarbonatlösungen) zurück, aus denen die Pottasche nicht mehr krystallisiert. Diese Laugen werden so weit concentrirt, bis sie den angeführten Prozentgehalt haben, um mit Calciumoxyd das feste Product zu ergeben (nämlich 100 G.-Th. Kaliumcarbonat, 70 bis 80 G.-Th. Wasser, 40 G.-Th. Calciumoxyd). Ebenso bleiben bei der Gewinnung von Kaliumcarbonat aus den Stassfurter Abraumsalzen bei der Auslaugung und Krystallisation gleichfalls Kaliumcarbonatlaugen zurück, die nur so concentrirt zu werden brauchen, dass sie mit Calciumoxyd die feste Verbindung eingehen. Dasselbe gilt auch von den Natriumcarbonatlaugen.

Zur Bestimmung des Kalis werden nach E. Wightman Bell (Chem. N. 1899, 135) bei Dünger 5 bis 10 g der Probe mit 150 cc Wasser gut gekocht mit oder ohne Zusatz von etwas Salzsäure. Dann wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und, ohne zu filtriren, ein Überschuss (etwa die doppelte Menge der angewandten Probe) Baryumcarbonat zugefügt und das Kochen noch eine halbe Stunde fortgesetzt. Es wird filtrirt, der Niederschlag gut ausgewaschen und das Filtrat auf 500 cc aufgefüllt. 50 bis 100 cc werden unter Zugabe von etwas Ammoniumoxalat zur Trockne gedampft, schwach geglüht, mit heissem Wasser behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure und Platinchlorid eingedampft und wie gewöhnlich weiter verarbeitet. T. B.

Ein empfindlicher Nachweis für Wasserstoffsuperoxyd lässt sich nach E. S. Barralet (Chem. N. 1899, 136) darauf gründen, dass dasselbe den schwach blauen Niederschlag, der durch Einwirkung von Ferrocyanid auf Ferrosalzlösung entsteht, rasch in Berliner Blau übersetzt. In einer Verdünnung von 1 Th. Wasserstoffsuperoxyd in 165 000 Th. Wasser ist die Reaction noch deutlich sichtbar. Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und Calciumhypochlorit zeigen diese Oxydationswirkung nicht. T. B.

Bestimmung von Jod mit Natriumthiosulfat in Gegenwart von Cyaniden. Nach W. C. Anderson und A. Smith (J. Chemical 1899, 118) beeinträchtigt die Gegenwart von Cyanwasserstoff die Bestimmung des Jods mit Natriumthiosulfat. Beträgt die Menge der Blausäure nicht mehr als das Äquivalent von 2 Proc. KCN, so sind die Fehler nur gering; übersteigt sie jedoch diesen Betrag, so ist die Methode unbrauchbar. Bei Gegenwart einer 5 Proc. KCN entsprechenden Menge freier Blausäure tritt