

talle, möchte ich hier nicht eingehen, da die Meinungen auf diesem Gebiete noch sehr wenig geklärt sind. Eins zeigt sich hiernach jedoch sicher, der passive Zustand eines im gewöhnlichen Zustande aktiven Metalles ist ein labiler und verschwindet mit Wegfall der passivierenden Ursache sehr rasch. Wie verhalten sich nun Metalle, deren Potential edler ist, als das des Wasserstoffs? Diese werden von verd. Säuren nicht angegriffen, d. h. sie verhalten sich verd. Säuren gegenüber passiv. Trotzdem werden die meisten von ihnen durch die gleichzeitige Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und verd. Säuren angegriffen. Diese Angriffsfähigkeit durch gleichzeitige Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und verd. Säure bzw. Salzlösung können wir in Analogie mit dem Verhalten des hier best untersuchten Metalles als Rosten bezeichnen; es gibt sehr wenige Metalle, welche einer derartigen gleichzeitigen Einwirkung widerstehen. Die Produkte des Rostens sind je nach der Natur der zur Wirkung kommenden Lösung Hydroxyde der Metalle, speziell beim Eisen der Rost. Dieses Rosten des Eisens ist nun in den letzten Jahren vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, ohne daß die Frage theoretisch und praktisch vollständig geklärt wäre. Das wichtigste Resultat dieser Arbeiten war wohl das, daß das Rosten verschiedener Eisensorten in Gegenwart verschiedener Lösungen trotz großer individueller Verschiedenheit doch gewisse gemeinschaftliche Züge zeigt. So verhindern sehr verdünnte Alkalilösungen, sowie sehr verdünnte Bichromatlösungen das Rosten, so daß von verschiedenen Forschern hier an eine passivierende Wirkung gedacht wurde. Denken wir daran, daß nach den Versuchen von Walcker Eisen auf seiner Oberfläche starke Potentialdifferenzen aufweist. Danach wird durch die Wirkung der Lokalströme an gewissen Stellen Eisen in Lösung gehen, an benachbarten in neutralen Salzlösungen Alkali sich bilden. Durch Diffusion würde sich Eisenoxydhydrat abscheiden, das durch den gelösten Sauerstoff zu Ferrihydroxyd oxydiert wird. Diese elektrolytische Theorie des Rostens wird den meisten Tatsachen gerecht. Sie fordert offenbar einmal Anwesenheit eines Elektrolyten, andererseits Anwesenheit von Sauerstoff. Beide sind in natürlichen Wässern vorhanden, wobei namentlich Kohlensäure häufig die Rolle des Elektrolyten übernimmt. Die rostschützende Wirkung passivierender Elektrolyte erklärt sich nach dieser Theorie in einfacher Weise. Durch die Lokalströme tritt nicht Inlösunggehen, sondern Passivierung des Eisens ein.

Eine zweite Theorie sieht von den elektrochemischen Verhältnissen ab und nimmt eine direkte Anlagerung von Sauerstoff an das Eisen an. Nach dieser Theorie lagert sich Sauerstoff an, so daß mit dem Oxyd gleichzeitig  $H_2O_2$  entsteht. Dies ist z. B. beim Zink beobachtet worden; beim Eisen kann es schlecht beobachtet werden, da der entstehende Rost das  $H_2O_2$  katalytisch zersetzt. Eine Entscheidung ist hier noch nicht zu treffen. Eine Tatsache, welche bei allen bisherigen Rosttheorien und Rostversuchen zu wenig beachtet wird, ist die große Verschiedenheit des Rostes je nach seinem Auftreten. Während der Rost bei derartigen Versuchen meist als lockerer, leicht abwischarer Belag sich bildet, kennt man in der Technik als

schlimme Form des Rostes den sog. fressenden Rost, welcher sich an bestimmten Stellen in das Metall hineinfrißt. Es bilden sich Rostkugeln und in einem speziellen Fall, der mir zur Kenntnis gelangt ist, und der sich auf außerordentlich rasche Zerstörung von Flammrohren in einem Dampfkessel bezog, fanden sich in dem Rostbelag, der bis zu 0,5 cm tiefe Rostgruben gefressen hatte, Fett und freie Fettsäuren, sowie besonders Phosphorsäure, welche nur aus dem Phosphor des Flußeisens stammen konnten, das in der Tat eine die zulässige Grenze überschreitende Menge Phosphor enthielt. Da Fettsäuren aber in den meisten Kesseln durch Verseifung der Schmierfette, die durch das Kondenswasser hereingelangen, sich befinden, scheint hier mehr die aus dem Phosphor des Eisens entstehende Phosphorsäure der Grund für das Rosten gewesen zu sein, wobei das Rosten an phosphorreicherer Stellen am stärksten auftrat. Dieser Fall stützt meines Erachtens die elektrolytische Theorie.

Eine Rostursache, welche bis jetzt, soviel ich weiß, noch nicht in den Betracht chemischer Untersuchungen gezogen ist, ist das Auftreten der Rostpilze, hauptsächlich der Gattung *Crenotrix*. Es ist Wasserfachmännern bekannt, daß das Rosten von Röhren rapid zunimmt, wenn dieselben durch diese Eisenbakterien infiziert sind. Bei diesen Bakterien ist Rost offenbar ein Stoffwechselprodukt, vielleicht ähnlich wie Korallen ihren Stock aus kohlensaurem Kalk oder Infusorien ihren Kieselpanzer bilden.

Es konnte natürlich nicht meine Aufgabe sein, Ihnen das ganze Gebiet der chemischen Angreifbarkeit der Metalle vorzuführen, und ich betrachte meine Aufgabe als gelöst, wenn es mir gelungen ist, in gedrängter Kürze eine Reihe von Tatsachen auf diesem Gebiete vorzuführen und Ihnen zu zeigen, daß hier zweifellos Zusammenhänge vorhanden sind, daß jedoch die vollständige Aufklärung selbst eines so einfachen Vorganges, wie ihn das Rosten des Eisens darstellt, bei weitem noch nicht als gelungen angesehen werden kann, sondern noch vieler mühevoller Detailarbeiten bedarf. [A. 58.]

### Kohlensäurer Kalk, seine Unterscheidung, ob Aragonit oder Kalkspat vorliegt.

Von Dr. NIEDERSTADT.

(Eingeg. 19./3. 1912.)

Von Prof. Meigen in Freiburg wird folgendes veränderte Verhalten gegen eine kochende Lösung von Kobaltnitrat bei Einwirkung auf Aragonit und Kalkspat hervorgehoben. Aragonit färbt sich sofort lila, Kalkspat bleibt zunächst unverändert, erst nach längerem Kochen nimmt er hellblaue Färbung an. Der lilagefärbte Niederschlag hat folgende Zusammensetzung:  $2 CoO_3 \cdot 3 Co(OH)_2 \cdot H_2O$ , rührt vom Aragonit her, der blaue Niederschlag hat, vom Kalkspat hervorgerufen, annähernd die Zusammensetzung  $CoCO_3 \cdot 3 Co(OH)_2$ . Annähernd gleich verhalten sich die Chlorüre und Sulfate des Kobalts. Man verwendet die Reaktion des Kobalts überall, um die mineralische Natur des kohlensauren Kalkes festzustellen. Um die Feststellung des Vorhandenseins einer der obigen Ca-Verbindungen auszuführen,

bedient man sich auch des Mohrschen Eisenvitriolsalzes, das man jedesmal frisch herstellen muß. Die Einwirkung findet bereits in der Kälte statt. Feingepulverter Kalkspat, mit Eisenlösung übergossen, wird nur das als Oxyd vorhandene Eisen als gelben Niederschlag von Eisenhydroxyd fällen. Beim Aragonit bildet sich nach einiger Zeit ein tiefgrüner dunkler Niederschlag, der sich mit der Zeit an der Luft braun färbt.

Bei Anwendung anderer Fällungsmittel sind quantitative Bestimmungen nötig, wie angeführt geben sich bei Kobalt und Eisensalzen die Wirkungen bereits äußerlich zu erkennen. Es wurden äquivalente Mengen des zu untersuchenden Salzes geschüttelt, ferner wurde der Rest des in Lösung gebliebenen Metalls bestimmt. Die folgenden Zahlen geben die gefällte Menge des Metalls in Prozenten.

	nach 8 Stunden		nach 24 Stunden	
	Kalkspat	Aragonit	Kalkspat	Aragonit
Mangansulfat ..	1,3	65,8	2,0	68,8
Zinksulfat ....	5,4	31,4	35,7	69,6
Kupfersulfat ..	55,4	33,5	85,8	44,1
Ferrosulfat ...	41,4	44,8	45,9	51,6
Kupfernitrat ..	100,0	62,6	100,0	100,0
Bleinitrat ....	98,9	67,2	100,0	100,0
Silbernitrat ...	91,0	75,8	93,9	91,0

Hieraus ergibt sich, daß die Umsetzungsge-  
schwindigkeit bei Mangan, Zink und Eisen für Ara-  
gonit größer ist als für Kalkspat. Kupfer, Blei und  
Silber verhalten sich umgekehrt.

Solcher Unterschied ist sehr zu bemerken an  
den verschiedenen Metallgruppen. Er ließe sich  
wohl durch Molekularverschiedenheiten des Ara-  
gonits und Kalkspats erklären.

In der Hitze gehen, nach den angestellten Ver-  
suchen, die Umsetzungen schneller vor sich. Schüttet  
man in eine siedende Mangansulfatlösung [100 ccm]  
1 g Mineralpulver, kühlt schnell ab, titriert in einem  
Teil der filtrierten Lösung das nicht gefällte Mangan,  
so erhält man

	Kalkspat	Aragonit
1. nach 5 Minuten . . . . .	1,0%	73,6%
2. nach 15 Minuten . . . . .	2,8%	75,0%

Durch die Arbeit von G. Rose<sup>1)</sup> ist bekannt  
geworden, daß im allgemeinen in der Hitze Aragonit,  
in der Kälte Kalkspat entsteht. Nach Versuchen  
von W. Meigen<sup>2)</sup> ergibt sich, daß der kohlen-  
saure Kalk sich immer erst amorph abscheidet, wäh-  
rend solcher bei Hitze schnell krystallinisch wird.  
Rühren und Schütteln führt die Umwandlung her-  
bei. In verd. Lösungen entsteht in der Kälte haupt-  
sächlich Kalkspat, auch besonders beim Überschuß  
von Chlorcalcium. Bei diesen Fällungen entsteht  
ein kugelförmiger Aragonit, der wegen seiner beson-  
deren Eigenschaften von Vater<sup>3)</sup> als Sphärokrystall  
beschrieben worden ist. Durch Manganlösungen ent-  
stehen beim Schütteln in der Kälte 30,6% Sphäro-  
krystalle nach 8 Stunden, nach 24 Stunden 33,9%  
solcher Krystalle, welche als selbständige Modifi-  
kationen auf Antrag von W. Meigen Vaterit  
genannt wurden. zu Ehren des ersten Ent-

deckers Vater. Diese sphärokrystallinischen  
Niederschläge entstehen bei Fällung konz. Lö-  
sungen von Calciumsalzen. Auch Bütschli<sup>4)</sup>  
untersuchte dieselben eingehend. [A. 55.]

## Vorschläge für die Säure- und Ammoniakindustrie.

Von Dr. OSKAR NAGEL, Wien.

(Eingeg. 18.3. 1912.)

Bei allen Reaktionen, an denen zwei oder meh-  
rere Gase teilnehmen, ist eine gründliche Ver-  
mischung derselben zum Zwecke einer raschen oder  
vollständigen Umsetzung wesentlich. Eine der  
wichtigsten industriellen Operationen, bei der die  
Intimität der Mischung einen namhaften Einfluß  
auf den Gang des Prozesses nimmt, ist die Erzeu-  
gung der Schwefelsäure in Bleikammern. Bei diesem  
Prozesse handelt es sich um die gründliche Ver-  
mischung der von den Röstöfen kommenden Mi-  
schung von Luft und schwefliger Säure mit Wasser-  
dampf, und es ist ohne weiteres einzusehen, daß bei  
den großen hierbei zu behandelnden Gasmengen<sup>1)</sup>,  
zumal bei der Geschwindigkeit, mit der die Gase  
durch das Kammer-system passieren müssen, eine  
gleichförmige Mischung nicht leicht zu erreichen ist.  
Es ist daher natürlich, daß die Schwefelsäureche-  
miker seit vielen Jahren ihr Augenmerk darauf ge-  
richtet haben, eine sichere, positive Vermengung  
der Gase mit Hilfe geeigneter Apparaturen und Me-  
thoden zu erzielen und dadurch die unförmliche  
Größe der Bleikammern — welche eben dadurch  
bedingt ist, daß man den Gasen durch das zur Ver-  
fügung gestellte große Volumen recht viel Gelegen-  
heit zum Mischen geben will — zu reduzieren.

Die diesbezüglichen Versuche und Arbeiten  
wurden in den folgenden drei Richtungen aus-  
geführt:

1. Man suchte durch geeignete Abänderung  
der Form der Bleikammern und durch eine be-  
stimmte, nämlich tangential-eintrittsrichtung des  
Gases, dem Gemenge eine spirale oder wirbelnde  
Bewegung zu erteilen, um dadurch eine gleich-  
mäßige Mischung zu erzielen. Das Resultat dieser  
Arbeiten waren die sog. Tangentialkammern von  
Th. Meyer<sup>2)</sup>, welche kreisförmigen oder poly-  
gonalen Horizontalquerschnitt besitzen. Wohl ent-  
steht in diesen Apparaten eine spirale Bewegung  
der Gase, sie hält aber nicht durch die ganze Höhe  
der Kammer an, und deshalb sind die diesbezü-  
glichen Erfolge nur als mäßige zu bezeichnen.

2. Man hat versucht, die Mischung und zugleich  
die Kondensation des Nebels durch wiederholtes  
Anprallen der Gase an feste Körper zu erzielen  
(Lunges Plattenturm)<sup>3)</sup>. Dieses System hat es  
möglich gemacht, mit einer einzigen großen Haupt-  
kammer auszukommen und die folgenden Kammern  
durch Türme zu ersetzen. Die Anwendung eines

<sup>4)</sup> O. Bütschli, Abhdl. d. Ges. d. Wissen-  
schaften zu Göttingen 6, Nr. 3, 26 (1908).

<sup>1)</sup> G. Rose, Pogg. Ann. 42, 353.  
<sup>2)</sup> W. Meigen, Ber. d. naturh. G. z. Frei-  
burg i. Br. 13, 40 u. 15, 38.

<sup>3)</sup> H. Vater, Künstl. Ktypeit. Verh. deut.  
Naturforscher u. Ärzte, München 1899.

<sup>1)</sup> Für jedes Kilogramm S in Form von Pyrit  
sind 8400 l Luft erforderlich.

<sup>2)</sup> D. R. P. 101 376.

<sup>3)</sup> D. R. P. 35 126; 40 625; 50 336.