

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 Wallcker 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 Eisenoxydulhydrat 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 abwaschbarer 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 hineinfräßt. 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 phosphorreichen 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 kohlensaurer 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.]

Kohlensaurer 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 lila gefärbte Niederschlag hat folgende Zusammensetzung: $2 \text{CoO}_3 \cdot 3 \text{Co(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, röhrt vom Aragonit her, der blaue Niederschlag hat, vom Kalkspat hervorgerufen, annähernd die Zusammensetzung $\text{CoCO}_3 \cdot 3 \text{Co(OH)}_2$. Annähernd gleich verhalten sich die Chlorure 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
Zinksulfat	5,4	31,4
Kupfersulfat . . .	55,4	33,5
Ferrosulfat	41,4	44,8
Kupfernitrat . . .	100,0	62,6
Bleinitrat	98,9	67,2
Silbernitrat	91,0	75,8
		93,9
		91,0

Hieraus ergibt sich, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit bei Mangan, Zink und Eisen für Aragonit 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 Aragonits und Kalkspats erklären.

In der Hitze gehen, nach den angestellten Versuchen, 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. Rose¹⁾ ist bekannt geworden, daß im allgemeinen in der Hitze Aragonit, in der Kälte Kalkspat entsteht. Nach Versuchen von W. Meigen²⁾ ergibt sich, daß der kohlen-saure Kalk sich immer erst amorph abscheidet, während solcher bei Hitze schnell krystallinisch wird. Röhren und Schütteln führt die Umwandlung herbei. In verd. Lösungen entsteht in der Kälte hauptsächlich Kalkspat, auch besonders beim Überschuß von Chlorcalcium. Bei diesen Fällungen entsteht ein kugelförmiger Aragonit, der wegen seiner besonderen Eigenschaften von Vater³⁾ als Sphärokristall beschrieben worden ist. Durch Manganlösungen entstehen beim Schütteln in der Kälte 30,8% Sphärokristalle nach 8 Stunden, nach 24 Stunden 33,9% solcher Krystalle, welche als selbständige Modifikation auf Antrag von W. Meigen Vaterit genannt wurden, zu Ehren des ersten Ent-

deckers Vater. Diese sphärokristallinischen Niederschläge entstehen bei Fällung konz. Lösungen von Calciumsalzen. Auch Bütschli⁴⁾ 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 mehrere Gase teilnehmen, ist eine gründliche Vermischung 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 Erzeugung der Schwefelsäure in Bleikammern. Bei diesem Prozesse handelt es sich um die gründliche Vermengung der von den Röstöfen kommenden Mischung von Luft und schwefliger Säure mit Wasserdampf, und es ist ohne weiteres einzusehen, daß bei den großen hierbei zu behandelnden Gasmengen¹⁾, zumal bei der Geschwindigkeit, mit der die Gase durch das Kammersystem passieren müssen, eine gleichförmige Mischung nicht leicht zu erreichen ist. Es ist daher natürlich, daß die Schwefelsäurechemiker seit vielen Jahren ihr Augenmerk darauf gerichtet haben, eine sichere, positive Vermengung der Gase mit Hilfe geeigneter Apparaturen und Methoden zu erzielen und dadurch die unformliche Größe der Bleikammern — welche eben dadurch bedingt ist, daß man den Gasen durch das zur Verfügung gestellte große Volumen recht viel Gelegenheit zum Mischen geben will — zu reduzieren.

Die diesbezüglichen Versuche und Arbeiten wurden in den folgenden drei Richtungen ausgeführt:

1. Man suchte durch geeignete Abänderung der Form der Bleikammern und durch eine bestimmte, nämlich tangentiale Eintrittsrichtung des Gases, dem Gemenge eine spirale oder wirbelnde Bewegung zu erteilen, um dadurch eine gleichmäßige Mischung zu erzielen. Das Resultat dieser Arbeiten waren die sog. Tangentialkammern von Th. Meyer²⁾, welche kreisförmigen oder polygonalen Horizontalquerschnitt besitzen. Wohl entsteht in diesen Apparaten eine spirale Bewegung der Gase, sie hält aber nicht durch die ganze Höhe der Kammer an, und deshalb sind die diesbezüglichen 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 (Lunge's Plattenturm)³⁾. Dieses System hat es möglich gemacht, mit einer einzigen großen Hauptkammer auszukommen und die folgenden Kammern durch Türe zu ersetzen. Die Anwendung eines

¹⁾ G. Rose, Pogg. Ann. 42, 353.

²⁾ W. Meigen, Ber. d. naturh. G. z. Freiburg i. Br. 13, 40 u. 15, 38.

³⁾ H. Vater, Künstl. Ktypeit. Verh. deut. Naturforscher u. Ärzte, München 1899.

⁴⁾ O. Bütschli, Abhdl. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen 6, Nr. 3, 26 (1908).

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

²⁾ D. R. P. 101 376.

³⁾ D. R. P. 35 126; 40 625; 50 336.