

qualitativ nicht nachweisbar ist. Die drei von Vaubel veröffentlichten, das angebliche Peroxyd im Kalkhydrat betreffenden Abhandlungen weisen eine Fülle von Irrtümern und Widersprüchen hinsichtlich der Beobachtung und Deutung einfacher, zum Teil längst bekannter Reaktionen auf. Bezüglich seiner vierten, nach Fertigstellung dieser Abhandlung erschienenen Veröffentlichung¹⁾ werde ich an anderer Stelle noch einiges zu bemerken haben.

Herrn Franz Kanhäuser danke ich auch an dieser Stelle für seine Mitarbeit bei Durchführung der angegebenen Versuche.

Prag, im Juli 1913.

II.

Über das Vorkommen und die Art der Bildung von Nitrit und Nitrat in der Einwirkung der Luft ausgesetztem Kalkhydrat und anderen Verbindungen;

von

Hugo Ditz und Franz Kanhäuser.

[Mitteilung aus dem anorganisch-technologischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule in Prag.]

Wie der eine von uns (D.) vor kurzem²⁾ festgestellt hatte, sind die zuerst von Tarugi³⁾ und neuerdings von W. Vaubel⁴⁾ mitgeteilten Reaktionen des der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrats nicht auf gebildetes Peroxyd zurückzuführen, sondern werden (soweit sie bestätigt werden konnten)

¹⁾ W. Vaubel, „Die Korrosion des Bleis durch Kalkhydrat“ [Z. f. angew. Chem. 26, 423 (1913)].

²⁾ H. Ditz, dies. Journ. [2] 87, 208 (1913); vgl. auch vorstehende Abhandlung.

³⁾ N. Tarugi, Gaz. chim. 34, II, 254 (1904); Z. angew. Chem. 18, 104 (1905); Chem. Centr. 1904, II, S. 1531.

⁴⁾ W. Vaubel, Z. angew. Chem. 25, 2300 (1912); dies. Journ. [2] 86, 366 (1912); ebenda [2] 88, 61 (1913).

einerseits durch die im verwendeten Kalkhydrat enthaltenen Verunreinigungen (hauptsächlich Eisen in Ferriform, zum Teil auch Manganverbindungen), andererseits durch das infolge der Einwirkung der Luft auf das Kalkhydrat gebildete Nitrit hervorgerufen. Der Nachweis des Nitrits wurde mit Verwendung der essigsäuren Lösung von α -Naphthylamin-Sulfanilsäure erbracht, und es konnte gezeigt werden, daß das Kalkhydrat schon nach 4 bis 5 stündiger Lufteinwirkung mit diesem Reagens eine deutliche, auf Nitrit hinweisende Rosafärbung ergab, die mit der Fortdauer der Lufteinwirkung zunahm. Die möglichen Entstehungsursachen für die Nitritbildung wurden in der zitierten Abhandlung nur kurz angedeutet und diesbezügliche weitere Versuche, welche auch eine etwa stattfindende Bildung von Nitrat berücksichtigen sollten, in Aussicht gestellt.

Bei Fortführung dieser Untersuchungen wurde die mit der vorliegenden Frage direkt oder indirekt im Zusammenhange stehende sehr umfangreiche Literatur näher studiert, wobei festgestellt werden konnte, daß die grundlegende Beobachtung, wonach verschiedene (besonders alkalische) Substanzen bei der Einwirkung der Luft Stickstoffsäuren aus derselben aufnehmen können, sowie die Entstehungsursache dieser Verbindungen bereits Gegenstand von Untersuchungen und vielfachen Kontrollversuchen waren. Wie wenig bekannt die Ergebnisse dieser früheren Untersuchungen sind, über die man auch in den Lehr- und Handbüchern nur sehr kurze und keineswegs eindeutige Angaben findet, geht daraus hervor, daß auch in den letzten Jahren Arbeiten erschienen sind, die mit der vorliegenden Frage zusammenhängen, ohne daß dabei die einschlägige Literatur ausreichende Berücksichtigung erfahren hatte. Wir halten es daher für nicht überflüssig, bevor wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen mitteilen, die wichtigsten der hierher gehörigen früheren Arbeiten, die mehr als 50 Jahre zurückreichen, in Besprechung zu ziehen.

In einer unter dem Titel „Über die Erzeugung des salpétrigsauren Ammoniaks aus Wasser und atmosphärischer Luft unter dem Einflusse der Wärme“ veröffentlichten Abhandlung hatte C. F. Schönbein¹⁾ auf Grund zahlreicher

¹⁾ C. F. Schönbein, Ann. Chem. 124, 1 (1862).

Beobachtungen die Behauptung aufgestellt, daß bei der Verdampfung des Wassers und bei der Verbrennung organischer und anorganischer Substanzen Ammoniumnitrit in der Weise entsteht, „daß ein mit Wasserdampf und atmosphärischer Luft gefüllter Raum auf irgend eine Weise gehörig erhitzt wird“. Von den zahlreichen Versuchsergebnissen Schönbeins sei z. B. erwähnt, daß beim Verdampfen des Wassers in einem Tiegel ein in den fortgehenden Dampf gehaltenes Filtrierpapier bei der nachfolgenden Prüfung die Reaktionen der salpetrigen Säure und des Ammoniaks zeigte, ferner daß ein im höheren Teil eines Kamins, wo nur Holz gebrannt wurde, hineingehaltener, mit destilliertem Wasser getränkter Schwamm, nach 12 Stunden ausgepreßt, eine neutrale Flüssigkeit gab, welche wieder die Reaktionen des Ammonnitrits aufwies. Gegen die Angaben von Schönbein wurde zunächst von E. Bohlrig¹⁾ eingewendet, daß bei seinen Verdampfungsversuchen nicht berücksichtigt ist, daß in der Luft schon von vornherein Ammoniumnitrit vorhanden sein könnte und er zeigte, daß bei Durchführung der Versuche mit gereinigter Luft die Reaktionen auf Ammoniak und salpetrige Säure nicht erhalten werden. Er wies ferner darauf hin, daß reinstes Kaliumcarbonat an der Luft zerfließt und die Flüssigkeit nun Ammoniak und salpetrige Säure enthält, obwohl hier von einer Verdampfung nicht gesprochen werden kann, sondern vielmehr das Kaliumcarbonat Wasserdampf der atmosphärischen Luft nebst dem darin vorgebildeten Ammoniumnitrit kondensiert. Dabei wurde von Bohlrig die Ansicht geäußert, daß das Ammonnitrit in der Atmosphäre durch die Einwirkung von Ozon auf Stickstoff bei Gegenwart von Wasser entsteht. Zu der Abhandlung Bohlrigs wurden von J. Liebig²⁾ einige Bemerkungen gemacht, worin er trotz dessen Einwände für die Richtigkeit der Beobachtungen und Schlußfolgerungen Schönbeins Stellung nahm. Eine folgende Arbeit von Zabelin³⁾ beschäftigte sich mit den Versuchsergebnissen von Schönbein und Bohlrig sowie auch mit den Angaben von Meissner, der in seinen „Untersuchungen über

¹⁾ E. Bohlrig, Ann. Chem. 125, 21 (1863).

²⁾ J. Liebig, Ann. Chem. 125, 33 (1863).

³⁾ Zabelin, Ann. Chem. 129, 54 (1864).

den Sauerstoff“ (1863) ebenfalls gegen die Beobachtungen und Schlußfolgerungen Schönbeins Stellung genommen hatte.

Zabelin weist z. B. darauf hin, daß bei den Verbrennungsvorgängen salpetrige Säure und Ammoniak nicht unter allen Umständen zu gleicher Zeit entstehen müssen, daß ferner bei der Verbrennung von reinem Wasserstoff salpetrige Säure, aber kein Ammoniak entsteht, daß beim Verdampfen von Wasser bei Gegenwart von Filtrierpapier oder Leinwand Ammoniumnitrit aus Stickstoff und Wasser gebildet wird, und daß die Mitwirkung der organischen Substanz (Papier und Leinwand) die Bildung desselben sehr begünstigen. Zwei weitere Abhandlungen wurden von L. Carius¹⁾ veröffentlicht. Die erste betrifft das Verhalten des Ozons gegen Wasser und Stickstoff, die zweite die Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd in der Natur. Zunächst wurde von ihm durch Versuche festgestellt, daß Ozon (bei Gegenwart von Wasserdampf) ohne Einwirkung auf Stickstoff bei höherer Temperatur ist. Diese Versuche sind auch insofern von Interesse, als ja bekanntlich die Ansichten über die den neueren Salpetersäureverfahren durch Stickstoffoxydation zugrunde liegenden Vorgänge noch nicht vollständig geklärt sind und neuerdings²⁾ wieder zu Diskussionen Anlaß gegeben hatten. Die von Bohlig geäußerte Ansicht, daß das Ammoniumnitrit durch Einwirkung von Ozon auf Stickstoff bei Gegenwart von Wasser entsteht, und ebenso die Ansicht von Schönbein, wonach beim Verdampfen bei der Konden-

¹⁾ L. Carius, Ann. Chem. 174, 1 und 31 (1874).

²⁾ Vgl. Fr. Fischer u. E. Hehne, Ber. 45, 3652 (1912); 46, 603 (1913); A. König, Ber. 46, 132 (1913); F. Weigert, Ber. 46, 820 (1913). — Hier seien nur folgende Bemerkungen von Carius wörtlich zitiert: „Eine Erklärung der Bildung von Untersalpetersäure neben Ozon bei elektrischer Entladung ergibt sich ohne alle weitere Annahmen ja ganz von selbst. Die elektrische Entladung wirkt wie in anderen Fällen, sie bewirkt bei den Molekülen des Stickstoffs und des Sauerstoffs den Zustand der Atome, die Bewegungsgröße, daß dieselben zu Untersalpetersäure zusammentreten können, ein Vermögen, das ihnen unter anderen Umständen fehlt.“ Ferner „die Bildung von Ozon endlich, sowohl bei elektrischer Entladung als auch bei Oxydationserscheinungen in der Luft, hat wohl mit der Bildung von Untersalpetersäure direkt keinerlei Zusammenhang und ist nur eine begleitende Erscheinung, hervorgebracht allerdings durch die gleichen Ursachen“.

sation von Wasser in Luft die Verbindung entstehen soll, werden auf Grund eingehender Untersuchungen als unrichtig bezeichnet und darauf hingewiesen, daß die gefundenen Stickstoffverbindungen aus der angewandten Luft oder dem Wasser stammen müssen. Schließlich wird die Oxydation von Ammoniak durch Ozon besprochen und auf diesen Vorgang die Bildung von salpetrig- und salpetersauren Salzen zurückgeführt. In einer folgenden Arbeit von A. R. Leeds¹⁾ werden die Ergebnisse der früher erwähnten Untersuchungen wieder in Besprechung gezogen, ohne daß hinsichtlich der hier interessierenden Frage wesentlich Neues gebracht wird. Ähnliches gilt von einer Anzahl anderer Arbeiten²⁾, die daher nicht näher besprochen werden sollen.

Dagegen soll eine Abhandlung von A. Baumann³⁾, der die in den bisher erwähnten Arbeiten enthaltenen Untersuchungsergebnisse, die zum großen Teil einer erneuten Nachprüfung unterzogen wurden, ausführlich erörtert und zahlreiche neue Beobachtungen anführt, die für den uns hier interessierenden Gegenstand von größtem Interesse sind, eingehend besprochen werden. Bei Nachprüfung der Verdunstungsversuche von Schönbein mit gereinigter Luft wurde entgegen dessen Angaben und in Übereinstimmung mit Bohlig und Carius gefunden, daß die Bildung der Stickstoffsäuren in keinem Falle nachgewiesen werden konnte. Ferner wurde festgestellt, daß ein anscheinend reines Calciumcarbonat eine sehr starke Reaktion mit Diphenylaminschwefelsäure, mit Brucin und Jodzinkstärke ergab; auch zwei andere (purissimum) Präparate zeigten die gleichen Reaktionen. Weiter wurde beobachtet, daß ein aus reinem Calciumoxyd und Kohlensäure hergestelltes, durch Abpressen zwischen Filtrierpapier getrocknetes Calciumcarbonat frei von Stickstoffverbindungen war, während beim Trocknen dieses Produktes im Trockenschrank eine Verunreinigung durch Stickstoffverbin-

¹⁾ A. R. Leeds, Ann. Chem. 200, 286 (1879).

²⁾ Vgl. z. B.: Freda, Ber. 11, 1385 (1878); Scheurer-Kestner, Bull. soc. chim. 39, 289; Ref. Ber. 16, 1213 (1883); S. Kappel, Arch. Pharm. [3] 24, 897; J. B. 1886, S. 327; vgl. ferner auch: Jones, Ann. Chem. 82, 369 (1852); Böttger, dies. Journ. 85, 396 (1862); Boecke, Chem. News 22, 57 (1870); Weith u. Weber, Ber. 7, 1745 (1874).

³⁾ A. Baumann, Landw. Versuchsstat. 35, 217 (1889).

dungen nachgewiesen werden konnte. Nun wurde das Verhalten verschiedener Verbindungen bei wiederholtem Befeuchten und Trocknen an der Luft geprüft und gefunden, daß nach dieser Behandlung Calciumsulfat, Calciumphosphat und Kieselsäure Spuren von Stickstoffverbindungen zeigten, während Magnesiumcarbonat und Calciumoxyd „so beträchtliche Mengen davon enthielten, daß Jodzinkstärke durch den wäßrigen Auszug sofort gebläut wurde und eine sehr starke Reaktion mit Diphenylamin und Brucin erhalten wurde“. Baumann prüfte dann eine sehr große Anzahl verschiedener unorganischer und organischer Präparate auf salpetrige und Salpetersäure (und zwar mit Diphenylaminschwefelsäure, Jodzinkstärke und Naphtylamin-Sulfanilsäure-Reagens). Dabei konnte er feststellen, daß vollständig neutrale oder saure Substanzen keine erhebliche Mengen von Stickstoffsäuren enthielten, wie z. B. NaCl , NaHSO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 und verschiedene andere. Eine Reihe von Substanzen enthielt relativ große Menge Salpetersäure, aber salpetrige Säure nur in Spuren oder überhaupt nicht, wie z. B. Nickeloxydul, Braunstein, auf nassem Wege hergestelltes Mangansuperoxyd, rotes Quecksilberoxyd und andere, bei welchen die Anwesenheit von Salpetersäure zum Teil aus der Bereitungsweise (indem sie teilweise aus den Nitraten dargestellt werden) erklärt werden konnte. Dieser Erklärungsgrund trifft aber nicht bei einer dritten Reihe der untersuchten Substanzen zu, welche die Reaktionen auf Stickstoffsäuren zum Teil sehr intensiv zeigten, wie z. B. Ätznatron (reinst, aus metallischem Natrium dargestellt), Ätzkali (durch Alkohol gereinigt), Eisenoxydhydrat (durch Fällung erhalten), ferner Tonerde, Manganoxyde, gefällter kohlensaurer Kalk, Natriumcarbonat, Mergel und andere Substanzen.

Die durch diese Versuche ermittelte Tatsache, daß die Anwesenheit irgend erheblicher Mengen von Salpetrig- und Salpetersäure in verschiedenen Präparaten an die Gegenwart von basischen Körpern geknüpft ist und ältere Literaturangaben, welche auf die Möglichkeit der Bildung der Stickstoffsäuren aus Ammoniak bei Gegenwart von alkalischen Substanzen hingewiesen hatten, veranlaßten Baumann zunächst, diese Entstehungsweise der nachgewiesenen Stickstoffsäuren zu prüfen. Reinstes Calciumcarbonat wurde mit Wasser befeuchtet

und unter einer Glocke über wäßriges Ammoniak in verschiedenen Konzentrationen im ganzen 3 Monate lang stehen gelassen und alle 8 Tage geprüft, ohne daß die Bildung von Stickstoffsäuren nachgewiesen werden konnte. Damit war bewiesen, daß weder der Luftstickstoff noch Ammoniak bei Gegenwart von Calciumcarbonat zu Stickstoffsäuren oxydiert werden. Weitere Versuche ergaben (zum Teil in Bestätigung älterer Angaben), daß die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases, in eine etwas Wasser enthaltende Flasche geleitet, eine stark sauer reagierende Flüssigkeit gaben, welche freie Stickstoffsäuren enthielt. Das Auftreten dieser sauren Dämpfe erklärt nach Baumann die Gegenwart von Stickstoffsäuren in den meisten Oxyden und Oxydhydraten, welche auf nassem Wege bereitet sind, indem die alkalischen Substanzen sich gegen die sauren Dämpfe ganz ähnlich verhalten, wie gegen die freie Kohlensäure der atmosphärischen Luft.¹⁾ Ferner gibt er an, daß die Menge der Stickstoffsäuren nicht gering ist, so daß, wenn eine Gasflamme mehrere Stunden lang brennt, sich die Säuren in einem großen Raume verbreiten können und sich überall dort anhäufen, wo ihnen Gelegenheit zur chemischen Verbindung gegeben ist. Die Stickstoffsäuren haften an den verschiedensten Gegenständen im Laboratorium, aber auch in allen Wohnräumen und überall, wo Verbrennung stattfindet.²⁾ Auch bei der Verbrennung von verschiedenen anderen Substanzen entstehen Stickstoffsäuren, aber viel weniger als bei Leuchtgas.

Aus den Versuchen von Baumann geht also hervor, daß besonders alkalische Verbindungen, also auch Kalkhydrat, Stickstoffsäuren, die in der Luft als solche enthalten sind und deren Bildung auf Verbrennungsvorgänge zurückgeführt werden kann, aufnehmen, so daß eine unmittelbare Bildung der Stick-

¹⁾ Baumann meint, daß die alkalische Substanz diese Stickstoffsäuren energischer als die Kohlensäure an sich ziehen wird, so daß selbst auch aus kohlensaurem Kalk die Kohlensäure ausgetrieben wird. Vgl. später unsere diesbezüglichen Bemerkungen bei Besprechung der Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen.

²⁾ Erwähnt sei auch die Angabe, daß Ätzkalk, durch Glühen vor dem Gebläse aus Calciumoxalat dargestellt, immer nachweisbare Mengen von Stickstoffsäuren enthält.

stoffsäuren aus dem Luftstickstoff oder dem Ammoniakgehalt der Luft hierbei nicht in Betracht kommen würde. Hinsichtlich des Chemismus der Bildung der Stickstoffsäuren durch die Verbrennungsvorgänge macht Baumann keine weiteren Angaben. Doch könnte auf Grund der gegenwärtigen Anschauungen über das Stickoxydgleichgewicht angenommen werden, daß wir es hier der Hauptsache nach mit einem thermischen Vorgang zu tun haben, wonach also bei der Verbrennungstemperatur z. B. des Leuchtgases, der Stickstoff mit dem Sauerstoff der Luft bis zu einem dieser Temperatur entsprechenden Gleichgewichte zu Stickoxyd zusammentritt, welches je nach der Raschheit der nachfolgenden Abkühlung in gewissen, geringen Mengen in den Verbrennungsgasen erhalten bleibt bzw. bei Gegenwart von überschüssigem Luftsauerstoff und Wasserdampf in salpetrige und Salpetersäure übergeht, die sich mit den Verbrennungsgasen der Luft beimengen. Daß bei der Verbrennung von Wasserstoff Stickstoffsäuren entstehen, ist ja schon durch die Untersuchungen von Cavendish (1781) festgestellt worden, und der Wasserstoff bildet ja einen der Hauptbestandteile des Leuchtgases. Daß ferner bei der Verbrennung anderer Bestandteile desselben, wie z. B. des Kohlenmonoxyds und Acetylens, die Bildung von Stickoxyd bzw. der Stickstoffsäuren erfolgen kann, ist durch neuere Arbeiten, die teilweise auch den Gegenstand von zur Darstellung von Salpetersäure vorgeschlagenen Verfahren bilden, bekannt.¹⁾ Daß auch in Wohnräumen, in welchen z. B. Steinkohle zur Heizung verwendet wird, die Luft durch aus dem Ofen austretende Verbrennungsgase Stickstoffsäuren enthält, ist ohne weiteres erklärlich, da ja die Steinkohle auf dem Rost zunächst entgast wird, wobei sich zunächst im wesentlichen ein dem Leuchtgas ähnlich zusammengesetztes Gas bildet, welches dann, ebenso wie der Entgasungsrückstand, zur Verbrennung gelangt.²⁾

¹⁾ Vgl. z. B. F. Haber und J. E. Coats, Z. physik. Chem. 69, 233 (1909); F. Haber, Z. angew. Chem. 23, 689 (1910); K. Södermann, Chem.-Ztg, 34, Rep. 510 (1910); O. Bender, D. R. P. 227490; Chem. Centr. 1910, II, S. 1419 und andere.

²⁾ Hier sei noch erwähnt, daß O. Löw, Ber. 23, 1443 (1890), angibt, daß A. Baumann, a. a. O., sowie S. Neumann, Math. naturw. Ber. aus Ungarn 7, 304; Chem. Centr. 1890, I, S. 66, unwiderleglich

Im folgenden sollen zunächst die Ergebnisse einiger von uns durchgeführten qualitativen Versuche, die teilweise eine Bestätigung der Angaben Baumanns bilden, mitgeteilt werden. Dies erscheint uns um so weniger überflüssig, als dessen wertvolle Untersuchungen nur wenig bekannt zu sein scheinen, in neueren einschlägigen Veröffentlichungen keine Berücksichtigung fanden und dort sowie auch in Lehrbüchern sich daher damit in Widerspruch stehende Angaben vorfinden.¹⁾

Wurde Kalkhydrat (aus Marmor) in einem Zimmer, das mit Steinkohle geheizt und in welches auch Luft aus Räumen zuströmen konnte, worin größere Mengen Leuchtgas (für die Heizung und Beleuchtung) zur Verbrennung gelangten, und zwar unter einem Abzug in einer flachen Porzellanschale aufgestellt, so konnte schon nach 4—5 Stunden mit α -Naphthylamin-Sulfanilsäurereagens²⁾ die Gegenwart von Nitrit in Kalkhydrat

gezeigt hatten, daß die Reaktionen, welche Schönbein erhielt, auf Produkte der Gasflammen oder der Feuerung zurückzuführen sind. Loew führt auch einige Versuche an, welche die Angaben von Baumann bestätigen, und weist unter anderem darauf hin, daß man Spuren von salpetriger Säure im Filtrierpapier sowie an vielen Gegenständen findet, die einige Zeitlang in einem Laboratorium verweilten und daß die Säure in der Luft eines mit vielen Gasflammen erleuchteten Zimmers leicht nachzuweisen ist.

¹⁾ So ist z. B. in dem bekannten „Lehrbuch der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse“ von L. L. de Koninck, deutsche Ausgabe von C. Meineke (1904), Bd. II, S. 515, folgendes angegeben: „Man darf sowohl bei der Aufsuchung als auch bei der Bestimmung von Nitraten die von verschiedenen Autoren“ (hier sind die Arbeiten von Schönbein, Leeds und nicht veröffentlichte Versuche von A. Jorissen zitiert) „gemachten Beobachtungen nicht übersehen, daß Wasser, welches in Berührung mit Luft eingedampft wird, salpetrige Säure aufnimmt, besonders wenn es eine alkalische Substanz enthält, welche die Säure sogleich bei ihrer Bildung bindet. Diese salpetrige Säure rührt vom Stickstoff und Sauerstoff der Luft her.“ Hier wird also noch angenommen, daß beim Verdampfen von alkalische Substanzen enthaltendem Wasser die Stickstoffsäuren aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft gebildet werden, während dieselben tatsächlich z. B. mit den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases der Luft beigemischt und vom Wasser aufgenommen werden.

²⁾ Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Ilosvay-Lunge (vgl. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie 1, 293 [1908]) hergestellt und soll im folgenden als I.-L. Reagens bezeichnet werden.

deutlich nachgewiesen werden.¹⁾ Wurde das Kalkhydrat in einem in dem gleichen Zimmer befindlichen, gut schließenden Gehäuse einer Wage aufgestellt, so konnte nach 24 Stunden, nach der Färbung bei Zusatz des Reagens zu schließen, nur eine ganz geringe Spur von Nitrit gebildet worden sein, und erst nach etwa 40 Stunden war eine deutliche Rosafärbung bemerkbar. Hier fand also infolge des verminderten Zutritts der Zimmerluft und der dadurch bedingten geringeren Lufterneuerung die Nitritbildung bedeutend langsamer statt. Ferner wurde das Kalkhydrat unter einer dicht schließenden Glasglocke aufgestellt und von Zeit zu Zeit geprüft; auch nach 100 Tagen war nur eine kaum merkliche Spur von Nitrit nachweisbar, die eben nur aus der unter der Glocke befindlichen Luft (bzw. aus der Luft, welche bei der wiederholten Probenahme in die Glocke gelangt war) stammte. Dieses Kalkhydrat gab demzufolge auch mit Jodkaliumstärke in salzsaurer Lösung nur jene geringe Jodausscheidung, die es vor Beginn des Versuchs durch die Gegenwart von Eisenoxyd gezeigt hatte. Selbstverständlich gab auch das 100 Tage der Lufteinwirkung, aber unter der dicht schließenden Glasglocke, ausgesetzte Kalkhydrat mit Titansäurelösung nicht die geringste Färbung, so daß dieser Versuch einen weiteren Beweis dafür bildet, daß ein Peroxyd auch bei sehr lang andauernder Lufteinwirkung auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur nicht entsteht. (Vgl. die vorstehende Abhandlung.) Gleichzeitig ist damit, in Übereinstimmung mit Baumann, bewiesen, daß der Stickstoff und Sauerstoff der Luft nicht etwa bei Gegenwart von Kalkhydrat (und der darin enthaltenen geringen Mengen Eisen) zur Bildung von Stickstoffsauerstoffverbindungen Anlaß geben können. Daß diese auch nicht durch Oxydation von Ammoniak unter diesen Umständen entstehen können, konnte dadurch erwiesen werden, daß Proben von Kalkhydrat unter einer Glocke mehrere Wochen hindurch, einmal über wäßriges Ammoniak, ein anderes Mal über Ammoniumcarbonat (um den, wenn auch unwahrscheinlichen Einfluß der Kohlensäure zu berücksichtigen) stehen gelassen wurden, ohne daß Bildung von Nitrit nachweisbar gewesen wäre. Bei Aufstellung von Kalkhydrat in

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 87, 215 (1913).

einem ungeheizten Wohnraume, der nicht mit Laboratoriumsräumen und ebenso nicht mit einem geheizten Zimmer unmittelbar in Verbindung stand, konnte nachgewiesen werden, daß erst nach etwa 16 Stunden eine ganz schwache Nitritbildung zu beobachten war, die aber rasch zunahm, nachdem der Raum geheizt worden war.¹⁾

In dem mehrere Wochen lang der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat konnte in Übereinstimmung mit den Angaben Baumanns neben Nitrit auch Nitrat nachgewiesen werden, und zwar erfolgte die Prüfung in der Weise, daß die Proben mit Wasser extrahiert, der wäßrige Auszug mit der dreifachen Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und nach erfolgter Abkühlung Bruzinschwefelsäure zugefügt wurde.²⁾ An der Berührungsstelle (bei größerem Nitratgehalt beim Durchmischen auch in der gesamten Flüssigkeit) trat eine intensive Rosafärbung ein, die erst nach einiger Zeit in eine Gelbfärbung überging. Bei den nur wenige Tage der Luft ausgesetzten Proben wurde die Rosafärbung nicht, wohl aber die deutlich auftretende Gelbfärbung beobachtet.

Von Interesse war nun auch, die Aufnahme der Stickstoffverbindungen aus der Luft durch das Kalkhydrat in quantitativer Hinsicht zu untersuchen, einerseits, um festzustellen, welche Mengen von Stickstoffverbindungen bei verschieden lang andauernder Lufteinwirkung überhaupt aufgenommen worden sind, ferner in welchem Verhältnis das gebildete Nitrit zum Nitrat steht, und schließlich auch, in welchem Verhältnis die aufgenommenen Stickstoffverbindungen zu der absorbierten Kohlensäure stehen. Das Kalkhydrat wurde hierbei in flachen Porzellanschalen in etwa 0,5—2 cm hoher Schichte an der

¹⁾ Mit einem Baryumhydroxyd (Kahlbaum, alkalifrei, zur Analyse) durchgeführte Versuche ergaben, daß bei Aufstellung desselben in dem ersterwähnten Zimmer nach etwa 6 Stunden deutliche Nitritbildung beobachtet werden konnte, die bei längerer Einwirkung, nach der beobachteten Färbung bei der qualitativen Prüfung zu schließen, mit ähnlicher Geschwindigkeit zunehmen dürfte wie bei Kalkhydrat. Ätzkali (Kahlbaum), im gepulverten Zustande am gleichen Orte aufgestellt, gab nach 6 Stunden nur eine äußerst schwache Färbung mit dem Reagens und nach 9 Stunden eine deutliche Rosafärbung (das Pulver war dann schon stark feucht und zerfloß bei weiterer Lufteinwirkung bald vollständig).

²⁾ Vgl. Treadwell, a. a. O. 1908, I, S. 349.

Luft stehen gelassen, wobei von Zeit zu Zeit Proben gezogen wurden, um zunächst qualitativ die Zunahme des Nitrits durch die mit dem I.-L.-Reagens und mit Jodkaliumstärkelösung eintretenden Färbungen zu prüfen (vgl. die erste Abhandlung, dies. Journ. [2] 87, S. 215 [1913]). — Nach bestimmten Zeiten wurden dann die restlichen Kalkproben in einer Reibschale durchgemischt, in Pulvergläser gebracht, um später quantitativ untersucht zu werden.

Die quantitative Untersuchung bot hier insofern einige Schwierigkeiten, als bei den an und für sich sehr geringen Mengen der Stickstoffverbindungen das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat möglichst genau festgestellt werden sollte. Die Bestimmung des Nitrats wurde in einem Falle sowohl kolorimetrisch mit Verwendung des I.-L.-Reagens¹⁾, als auch jodometrisch nach dem von L. W. Winkler²⁾ angegebenen Verfahren durchgeführt. Bei Anwendung dieser Methode wurde das Kalkhydrat mit Wasser extrahiert, um die Stickstoffverbindungen, nicht aber das vorhandene Eisen in Lösung zu bringen. Da die jodometrische Bestimmung zuverlässigere Resultate ergab, so wurde später nur diese durchgeführt; das ausgeschiedene Jod wurde hierbei mit $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung titriert. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs (Nitrit- und Nitratstickstoff) erfolgte in der Weise, daß das zu untersuchende Kalkhydrat mit Kalilauge und Devardascher Legierung destilliert, das Ammoniak in überschüssiger $\frac{n}{100}$ -Schwefelsäure aufgefangen und im Destillat (immer bei gleichzeitiger Durchführung von Leerversuchen nur mit den Reagenzien, also ohne Kalkhydrat) in einem Falle kolorimetrisch mit Nessler's Reagens³⁾ und durch jodometrische Bestimmung der vorgelegten Säure (vor und nach der Destillation)⁴⁾, später ausschließlich jodometrisch bestimmt und auf salpetrige Säure (entsprechend dem Gesamtstickstoff) umgerechnet. Durch Subtraktion der direkt ermittelten salpetrigen Säure wurde der Anteil an sal-

¹⁾ Vgl. Treadwell, „Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie“ 1911, II, S. 285.

²⁾ L. W. Winkler, Chem.-Ztg. 23, 454 (1899).

³⁾ Vgl. Treadwell, a. a. O. 1911, II, S. 53.

⁴⁾ Vgl. auch Kjeldahl, Z. f. analyt. Chem. 22, 378 (1883), und Beckurts, „Die Methoden der Maßanalyse“ 1910, I, S. 275.

petriger Säure, der dem vorhandenen Nitrat entspricht bzw. die betreffende Menge an Salpetersäure berechnet.¹⁾

Zur Untersuchung gelangten: ein Kalkhydrat (aus gebranntem Kalk aus Marmor [Kahlbaum] hergestellt), welches 40 Tage lang (Nr. 1) bzw. 35 Tage (Nr. 2) und 12 Tage lang (Nr. 3) der Luft ausgesetzt war, ferner zwei Proben, welche 5 Tage lang an verschiedenen Stellen des Zimmers der Luft ausgesetzt waren (Nr. 4 und 5)²⁾ Außer dem Kalk (Nr. 1), der vollständig analysiert wurde, wurde in den übrigen Proben neben den Stickstoffverbindungen noch Feuchtigkeit, Hydratwasser und Kohlensäure bestimmt. Im ursprünglichen Kalk (Nr. 6) wurde auch das Eisen, und zwar Ferri- und Ferroeisen ermittelt. Die Resultate dieser Analysen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.³⁾

¹⁾ Von der zu erzielenden Genauigkeit der angewendeten Methoden überzeugten wir uns durch Anstellung von Versuchen mit Lösungen von bekanntem Gehalt. So wurde aus frisch dargestelltem, reinem Silbernitrit durch Umsetzung mit Natriumchlorid eine Lösung von Natriumnitrit hergestellt (die auch als Vergleichslösung zur kolorimetrischen Bestimmung diente). Diese enthielt (nach der Einwage des Silbernitrits berechnet) Natriumnitrit entsprechend 0,0000109 g HNO_2 in 1 ccm; der gleiche Wert wurde durch Titration mit $\frac{n}{100}$ - KMnO_4 erhalten, während nach der Methode von Winkler 0,0000104 g HNO_2 in 1 ccm ermittelt wurden. Bei der Prüfung des bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs angewendeten Verfahrens war die Übereinstimmung eine ähnliche, indem die hierbei beobachteten Differenzen bei den untersuchten Kalkproben einem mittleren Fehler von 0,001% entsprechen.

²⁾ Die Proben (1), (2), (3) und (4) (sowie der später zu erwähnende Baukalk) waren unter dem früher genannten Abzug, Probe (5) auf einem Arbeitstisch in dem gleichen Zimmer aufgestellt. Es sei noch erwähnt, daß (1) und der später erwähnte Baukalk vom 12. XI. bis 22. XII 1912, (2) vom 17. XI. bis 22. XII., (3) vom 10. XII. bis 22. XII., (4) und (5) vom 17. XII. bis 22. XII. aufgestellt waren. Das Zimmer war während dieser Zeit tagüber durch einen Kachelofen ziemlich gleichmäßig geheizt. Es sei noch erwähnt, daß während der Versuchszeit möglichst dafür gesorgt wurde, daß nitrose Gase aus den benachbarten Laboratoriumsräumen nicht zutreten konnten, und vom 8. XII. an wurde in diesen Räumen überhaupt nicht gearbeitet, so daß für (3), (4) und (5) dieses Moment von vornherein entfallen würde.

³⁾ Die Striche in der Tabelle bedeuten: „wurde nicht bestimmt“; die Stickstoffbestimmungen wurden zum größten Teil doppelt, einige auch nach verschiedenen Methoden durchgeführt und die Mittelwerte (in Prozenten) angegeben. Wie aus den folgenden Angaben ersichtlich ist,

Nr. der Kalkprobe .	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Dauer d. Lufteinwirk.	40 Tage	35 Tage	12 Tage	5 Tage	5 Tage	0
Hygroskopisches H ₂ O	2,30 %	—	1,76%	2,99%	3,07%	3,16%
Hydratwasser . . .	11,77	—	15,12	19,34	20,19	23,23
CO ₂	21,65	—	15,65	7,60	5,97	0,70
HNO ₂ entspr. d. Nitrit	0,020 ₅	0,020	0,020	0,007 ₂	0,006 ₁	0
HNO ₃ entspr. d. Nitrat	0,009 ₄	0,010 ₇	—	0,003 ₂	0,003 ₆	0
CaO	63,20	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ . . .	0,20	—	—	—	—	—
Fe als Ferrieisen vorhanden	—	—	—	—	—	0,040
Fe als Ferroeseisen vorhanden	—	—	—	—	—	0,002
SiO ₂	0,07	—	—	—	—	—
MgO	0,08	—	—	—	—	—

Aus den in der Tabelle angeführten Analysenresultaten würde sich zunächst ergeben, daß die Menge der durch das Kalkhydrat auch nach längerer Zeit aufgenommenen Stickstoffsäuren, wie schon nach der qualitativen Reaktion zu schließen war, relativ gering ist. Bemerkenswert ist vielleicht, daß Nitrit in größeren (durchschnittlich doppelt so großen) Mengen als Nitrat vorhanden ist. Man hätte vielleicht wegen der Unbeständigkeit der salpetrigen Säure erwarten sollen, daß diese in der Luft in geringerer Menge vorhanden sein wird, demnach auch im Kalk sich (im Vergleich zu Nitrat) in geringerer Menge vorfinden sollte. Das Verhältnis der Stickstoffsäuren in der Luft könnte aber tatsächlich ein anderes sein als in den untersuchten Kalkproben, indem ja wenigstens ein kleiner Teil derselben durch den Ammoniakgehalt der Luft in die Ammoniumverbindungen umgewandelt werden und das weniger beständige Ammoniumnitrit mit Kalkhydrat leichter in Reaktion treten könnte als das Ammoniumnitrat.

Würde man in der Tabelle (4) mit (1) vergleichen, so würde sich ergeben, daß sowohl die Menge der Kohlensäure, als auch die der Stickstoffsäuren (in der Einwirkungszeit zwischen 5 und 40 Tagen) ungefähr auf das Dreifache gestiegen

sind diese Untersuchungen nicht als vollständig abgeschlossen anzusehen; wir teilen dieselben aber mit, weil die Arbeit jetzt aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußte.

ist, also das Verhältnis von CO_2 : HNO_2 : HNO_3 ungefähr wie 2000 : 2 : 1 wäre und annähernd konstant bleiben würde. Da ferner das Produkt (5) fünf Tage und (1) vierzig Tage der Luft ausgesetzt waren, so könnte daraus weiter gefolgert werden, daß in der achtfachen Zeit nur die dreifache Menge dieser Verbindungen aus der Luft aufgenommen worden ist, der Vorgang demnach mit abnehmender Geschwindigkeit erfolgen würde.

Überblickt man aber die Gesamtheit der in der Tabelle angegebenen Resultate, so ergibt sich sofort die Unsicherheit derartiger Schlußfolgerungen. Denn speziell die Menge der aufgenommenen salpetrigen Säure scheint schon nach relativ kurzer Zeit ein Maximum erreicht zu haben und dann nicht mehr oder nur unwesentlich zuzunehmen, indem in (3), also schon nach 12 Tagen, ungefähr die gleiche Menge an salpetriger Säure aufgenommen worden ist, wie in (1) (nach 40 Tagen), während die Menge der Kohlensäure in der Zwischenzeit, zwischen 12 und 40 Tagen, eine bedeutende Zunahme erfahren hatte.¹⁾ Daß die Menge des Nitrits nach einer gewissen Zeit anscheinend nicht mehr zunimmt, konnte schon früher bei der vergleichswisen qualitativen Prüfung der verschiedenen lange Zeit der Luft einwirkung ausgesetzten Proben beobachtet werden, und veranlaßte den einen von uns, schon in der ersten Mitteilung (a. a. O. S. 217, Fußnote 1) zu der Bemerkung: „Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Nitritgehalt im Kalkhydrat bei fortdauernder Luft einwirkung nach einiger Zeit einen Grenzwert erreicht und dann eine wesentliche Zunahme nicht mehr erfolgt, möglicherweise sogar eine Verminderung des Nitritgehaltes eintreten könnte.“ Auf Grund der wenigen, in der Tabelle angeführten Zahlen ist es von vornherein kaum möglich, für diese Erscheinung eine halbwegs sichere Erklärung zu geben. Es können nur die möglicherweise hierfür in Betracht kommenden Momente mit allem Vorbehalt kurz angedeutet werden.

Bei der Einwirkung der Luft auf das Kalkhydrat tritt dieses zunächst hauptsächlich in der Oberflächenschichte mit

¹⁾ Diese Verhältnisse würden sich nur unmerklich verschieben, wenn man die Zahlen auf wasserfreie Substanz umrechnen würde.

den in der Luft vorhandenen Säuren in Reaktion. Dadurch nimmt in den oberen Schichten der Gehalt an Calciumcarbonat relativ rasch zu, der Gehalt an Kalkhydrat dementsprechend ab, worauf auch die (scheinbare) Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit zurückgeführt werden könnte.¹⁾ Wird nun die in der Oberflächenschichte enthaltene Menge an Kalkhydrat geringer, so wäre es denkbar, daß neben und nach den primär stattfindenden Reaktionen, die in der Umsetzung der in der Luft vorhandenen Säuren mit dem Kalkhydrat bestehen, auch sekundäre Reaktionen eintreten. Wie früher angegeben, hatte schon Baumann (a. a. O.) festgestellt, daß auch Calciumcarbonat Stickstoffsäuren aus der Luft aufnimmt. In Übereinstimmung damit konnte auch der eine von uns früher (a. a. O. S. 224) feststellen, daß Kalkspat, isländischer Doppelspat, gefälltes Calciumcarbonat, am wenigsten deutlich Aragonit bei der Einwirkung der Luft nach einiger Zeit die Reaktionen auf salpetrige Säure zeigt. Nach der qualitativen Prüfung waren aber auch bei mehrtägiger Lufteinwirkung die nachweisbaren Mengen äußerst gering und bedeutend geringer als beim Kalkhydrat nach viel kürzerer Einwirkungszeit. Beim gefällten Calciumcarbonat (nicht aber beim Kalkspat) konnten wir nachträglich feststellen, daß sich auch Nitrat mit Brucin und Schwefelsäure nachweisen ließ und anscheinend in größerer Menge als das Nitrit vorhanden war. Danach dürfte die salpetrige Säure der Luft auf das Calciumcarbonat unter den obwaltenden Umständen nur wenig einwirken, und man geht vielleicht nicht fehl mit

¹⁾ Man kann auch nach einiger Zeit an der Oberfläche des ursprünglich homogenen, pulverigen Kalkhydrats infolge der Aufnahme von Kohlensäure unter gleichzeitiger Wasserabgabe die Bildung von Krusten und Klumpen beobachten. Die Geschwindigkeit der Absorption der Stickstoffsäuren würde wahrscheinlich einen anderen Verlauf nehmen, wenn man von Zeit zu Zeit die gesamte Kalkmenge verreiben und dann weiter der Lufteinwirkung aussetzen würde. — Hier sei noch bemerkt, daß der Vergleich von (4) und (5) (in der Tabelle) ergibt, daß in der gleichen Einwirkungszeit die Aufnahme der Säuren aus der Luft praktisch in gleicher Weise erfolgt, und daß die etwas größere Aufnahme von Kohlensäure und salpetriger Säure in (4) vielleicht dadurch erklärt werden könnte, daß unter dem Abzug die Luftbewegung etwas stärker als im Zimmer selbst ist.

der Annahme, daß dies von der Hydrolyse des Calciumcarbonats bzw. der des Nitrits und auch von der Massenwirkung abhängen wird, indem die Kohlensäure in der Luft (gegenüber der salpetrigen Säure) in sehr großem Überschuß vorhanden ist.¹⁾ Es wäre daher andererseits auch denkbar, daß die Kohlensäure der Luft auch auf das gebildete Nitrit lokal einwirken könnte, wobei salpetrige Säure abgespalten werden²⁾ und die Menge des Nitrits abnehmen würde, wenn nicht neue Mengen salpetriger Säure auf noch vorhandenes Calciumhydroxyd bzw. auf Carbonat einwirken würden. Über den möglichen Verlauf solcher sekundären Reaktionen können, wie gesagt, vorläufig nur diese Vermutungen geäußert werden, die erst durch besondere Versuche geprüft werden müßten.³⁾

¹⁾ Das früher angegebene Verhältnis von 1000:1 für CO_2 : HNO_2 in den Kalkproben (1) und (4) könnte nach dem Gesagten nicht ohne weiteres zur Berechnung des betreffenden Mengenverhältnisses in der Luft verwendet werden.

²⁾ Daß wäßrige Nitritlösungen durch Kohlensäure unter Abgabe von salpetriger Säure zersetzt werden, ist von Marie und Marquis (Compt. rend. 122, 473; 138, 367; Chem. Centr. 1896, I, S. 800; 1904, I, S. 783) nachgewiesen und von R. B. Moore (Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 959; Chem. Centr. 1904, II, S. 971) bestätigt worden. Da bei der Absorption der Kohlensäure durch das Kalkhydrat Wasser frei wird, ist ja Feuchtigkeit, wie auch aus der Tabelle zu ersehen ist, immer (gegenüber der geringen Menge des Nitrits und der großen Löslichkeit desselben) in so bedeutender Menge vorhanden, so daß ähnliche Bedingungen wie in wäßriger Lösung angenommen werden könnten.

³⁾ Hier sei noch ein Gedanke mit allem Vorbehalt mitgeteilt, der sich dem einen von uns bei obigen Untersuchungen ebenfalls aufdrängte und bei der Umwandlung von Nitrit in Nitrat eine Rolle spielen könnte. Es ist bekannt — vgl. die einschlägige Literatur bei Ed. Donath und A. Indra, „Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure“ („Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“, herausgegeben von W. Herz, Band XIX [1913]) —, daß bei der Oxydation von Ammoniak auf elektrolytischem Wege (und ähnliche Verhältnisse können auch bei der Oxydation durch gebundenen Sauerstoff, wie z. B. durch Permanganat, in Betracht kommen) bei Gegenwart von viel freiem Alkali ausschließlich oder vorwiegend Nitrit entsteht, während bei geringem Gehalt der Flüssigkeit an freiem Alkali neben Nitrit steigende Mengen von Nitrat gebildet werden. Eine vollständig befriedigende Erklärung scheint hierfür nach der vorliegenden Literatur noch nicht vorzuliegen. Nun wäre es denkbar, daß bei sehr geringem Alkaligehalt der Lösung lokal die Bildung von freier salpetriger Säure

Außer den in der Tabelle angegebenen Proben wurde auch ein (stark verunreinigter) Baukalk untersucht, der schon in der vorstehenden Abhandlung wiederholt erwähnt worden ist. Dieser enthielt 0,30 % Fe¹⁾ und 0,025 % Mn, außerdem größere Mengen Kieselsäure, Tonerde, Kohlensäure, und, nachdem derselbe (bei einem Bau) im ungelöschten Zustande schon einige Zeit an der Luft gelegen war, geringe Mengen Nitrit. Dieser (vorher gelöschte) Kalk wurde zu gleicher Zeit wie das Kalkhydrat aus Marmor (1) 40 Tage lang der Luft ausgesetzt und hierauf die aufgenommenen Stickstoffsäuren darin ermittelt. Gefunden wurden: 0,016% HNO₂ und 0,012% HNO₃. Das

durch Hydrolyse eintreten könnte, und daß diese das vorhandene Nitrit zu Nitrat oxydieren könnte, gemäß der Gleichung:



Dabei könnte das Stickoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser wieder zu salpetriger Säure zusammentreten (nach $2NO + O + H_2O = 2HNO_2$), die dann ihrerseits weitere Mengen von Nitrit (unter wiederholter Rückbildung) in Nitrat umwandeln könnte. Falls dies zutreffen sollte, was aber auch erst durch Versuche geprüft werden müßte, dann würde hier ein ähnlicher Vorgang wie bei der Chloratbildung vorliegen und die salpetrige Säure hier die Rolle der unterchlorigen Säure (bei der Chloratbildung) übernehmen. Daß im Vergleich zu der äußerst schwachen unterchlorigen Säure die salpetrige Säure ganz bedeutend stärker ist, würde diese Annahme nicht ausschließen, so daß dann auch hier die Oxydation der Nitritionen durch die undissoziierte freie salpetrige Säure in Betracht gezogen werden könnte. Würde diese Hypothese sich durch Versuche stützen lassen, so könnte sie z. B. außer zur Erklärung des Vorganges bei der Zersetzung von wäßrigen Nitritlösungen auch zu der für den Zerfall der salpetrigen Säure in wäßrigen Lösungen in Betracht gezogen werden, bei dem wieder angenommen werden könnte, daß die undissoziierte salpetrige Säure das Salpetrigsäureion zu Salpetersäureion oxydiert. Dieser Gedanke war es auch, der den einen von uns zu der früher erwähnten Bemerkung hinsichtlich der eventuellen Abnahme des Nitritgehaltes bei längerer Einwirkung der Luft auf das Kalkhydrat veranlaßt hatte. Es sei noch erwähnt, daß kürzlich G. Klinger [Ber. 46, 1744 (1913)] kurz angegeben hatte, daß konzentrierte salpetrige Säure durch vorhandenes gasförmiges N₂O₃ zu Salpetersäure oxydiert werden soll, was aber mit den eben besprochenen, vielleicht möglichen Vorgängen direkt nichts zu tun hat.

¹⁾ Davon sind etwa 0,030 % als Eisenoxydul enthalten; eine genaue Bestimmung ist hier nicht durchführbar, da gleichzeitig Mangan in höherer Oxydationsstufe vorhanden ist (abgesehen von den geringen Nitritmengen).

Verhältnis der Stickstoffsäuren zueinander ist hier etwas verschieden von dem beim Kalkhydrat aus Marmor (1).¹⁾

Mit Hinsicht auf die in der vorstehenden Abhandlung (gegenüber den Angaben Vaubels über das Verhalten von Ferrieisen gegen Jodkalium in saurer Lösung) gemachten Angaben wurde ferner im Kalk (1) die Summe von Ferrieisen und Nitrit jodometrisch bestimmt, indem eine abgewogene Menge des Kalks als solche (also nicht die filtrierte wäßrige Lösung desselben) auf Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure zur Einwirkung gebracht wurde. Die durch Titration mit $n/_{100}$ -Thiosulfat ermittelte Menge des ausgeschiedenen Jods entsprach mit guter Übereinstimmung der Summe des vorhandenen Ferrieisens (berechnet mit Berücksichtigung der Änderung des Glühverlustes aus dem in der Tabelle für (6) angegebenen Wert) und der salpetrigen Säure.²⁾ Die Übereinstimmung dieser Werte führt natürlich wieder zu dem Schlusse, daß in dem 40 Tage der Luft ausgesetzten Kalk kein Peroxyd enthalten sein kann, während Vaubel das gesamte, bei Zusatz von Jodkalium und Salzsäure ausgeschiedene und durch Titration ermittelte Jod bei seinen sämtlichen Bestimmungen auf vorhandenes Wasserstoffperoxyd berechnet hatte. Ferner sei hier noch bemerkt, daß die Bestimmung des Ferrieisens im ursprünglichen Kalkhydrat (aus Marmor, in der Tabelle Nr. 6) einerseits direkt auf jodometrischem Wege³⁾ zu 0,039% ermittelt wurde, während der durch Differenz (aus dem Gesamteisen vermindert um das direkt, permanganometrisch bestimmte Ferroeisen) bestimmte Wert sich zu 0,041% ergab. Diese Angabe erfolgt hier aus dem Grunde, weil es von Interesse ist, festzustellen, daß in dem Kalkhydrat (aus Marmor), das der Luft einwirkung nicht ausgesetzt war, gemäß den in der

¹⁾ Ob dies mit dem größeren Eisen- oder dem Mangangehalt des Kalkes oder mit dem ursprünglich darin vorhandenen geringeren Gehalt an Kalkhydrat zusammenhängt, haben wir vorläufig nicht näher untersucht.

²⁾ Bei Umrechnung des vorhandenen $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_2$ (entsprechend dem den Reaktionsgleichungen nach in Reaktion tretenden Sauerstoff beider Verbindungen) auf salpetrige Säure würde der Wert 0,051% HNO_2 resultieren, während aus der durch Titration ermittelten Jodmenge 0,053% sich ergeben.

³⁾ Vgl. Treadwell, a. a. O. 1911, II, S. 559.

Tabelle angegebenen Mittelwerten (0,040% Ferri- und 0,002% Ferroeisen) das Eisen zu etwa 95% in der Ferriform enthalten ist, demnach bei den von Vaub el durchgeführten jodometrischen Bestimmungen des angeblich vorhandenen Peroxyds der größte Teil des Eisens in Reaktion treten müßte.¹⁾

Im folgenden soll noch auf einige mit dem Gegenstand dieser Abhandlung in Zusammenhang stehende Fragen kurz hingewiesen werden. Wie in der ersten Abhandlung des einen von uns (S. 216, Fußnote 1) angegeben worden ist, wurde von Dünkelberg²⁾ die Entrostung des Eisens im Eisenbeton dadurch zu erklären gesucht, daß er annahm, daß Eisenrost aus der Luft Ammoniak aufnimmt, das im Kontakt mit dem Kalkhydrat des Betons durch Luftsauerstoff zu salpetriger Säure und Salpetersäure oxydiert werden soll, wobei letztere den Rost lösen sollen. Gelegentlich der Überprüfung dieser Ansicht hatte Ed. Donath³⁾ festgestellt, daß Gemische von Kalk und Eisenrost beim Liegenlassen an der Luft nach 2 bis 3 Wochen sowohl Salpetersäure als auch salpetrige Säure, namentlich aber letztere, enthielten. Mit Hinsicht auf die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate wurden die gleichen Versuche auch von uns durchgeführt und festgestellt, daß schon nach wenigen Tagen (mit der Fortdauer der Luftwirkung zunächst zunehmende) Reaktion auf Nitrit erhalten werden konnte. Die schon von Baumann (a. a. O.) prinzipiell festgestellte, von uns beim Kalkhydrat bestätigte Bildungsweise der in diesem bei der Einwirkung der Luft vorhandenen Stickstoffverbindungen machte es wünschenswert, auch mit dem Gemische von Kalk und Rost in dieser Richtung Versuche durchzuführen. Wurde ein solches Gemisch aus 4 Teilen Kalkhydrat (aus Marmor) und 1 Teil Rost (der durch Abbürsten von alten verrosteten Laboratoriumsgerätschaften erhalten wurde) unter eine gut schließende Glocke gebracht, in der sich etwas konzentriertes, wäßriges Ammoniak befand, und von Zeit zu Zeit Proben genommen, die nach Extraktion mit

¹⁾ Beim Baukalk beträgt die Menge des vorhandenen Ferrieisens ungefähr 90% vom Gesamteisen; die genaue Bestimmung war aus den angegebenen Gründen nicht durchführbar (vgl. Fußnote 1, S. 473).

²⁾ Dünkelberg, Stahl und Eisen 29, 1318 (1909).

³⁾ Ed. Donath, Z. angew. Chem. 24, 1400 (1911).

Wasser und erfolgter Titration in den (eisenfreien) Filtraten mit I.-L.-Reagens oder mit Jodkaliumstärkelösung (bei Gegenwart von freier Salzsäure) auf Nitrit geprüft wurden, so konnte selbst nach 40 Tagen nur eine so geringe Spur von Nitrit nachgewiesen werden, daß diese auf den wiederholten Zutritt von Luft (bei der Probenahme) zurückgeführt werden konnte.¹⁾ Die Annahme von Dünkelberg, daß sich die Stickstoffsäuren durch Oxydation des aus der Luft aufgenommenen Ammoniaks bilden, kann danach nicht als zutreffend angesehen werden.²⁾ Wurde ferner das gleiche Gemisch von Kalk und Rost weiterhin unter der Glocke (ohne Gegenwart von Ammoniak, und zwar noch 155 Tage lang) stehen gelassen, so konnten ebenfalls nur geringe Spuren von Nitrit und Nitrat nachgewiesen werden, die wieder auf die bei wiederholtem Öffnen eingetretene Luft und andererseits auf den Umstand, daß schon der ursprüngliche Rost selbst geringe Spuren von Nitrit und Nitrat enthielt, zurückzuführen sind. Es erfolgt also keine Bildung der Stickstoffsäuren durch Oxydation des Luftstickstoffs, sondern es zeigt das Gemisch von Kalk und Rost das gleiche Verhalten wie das Kalkhydrat allein, indem es die in der Atmosphäre enthaltenen Stickstoffsäuren aufnimmt.³⁾

¹⁾ Es sei hier noch bemerkt, daß Filtrierpapier, das längere Zeit im Laboratorium aufbewahrt worden ist, nicht selten deutliche Reaktion auf Nitrit mit I.-L.-Reagens zeigt. Vgl. auch die erwähnten Angaben von Schönbein, Zabelin, Carius, Baumann und Löw.

²⁾ Vgl. auch diesbezüglich P. Rohland, *Stahl und Eisen* 29, 1783 (1909) und N. Smith, *Proc. Chem. Soc.* 22, 39; *Chem. Centr.* 1906, I, S. 813.

³⁾ Vgl. auch N. Smith (a. a. O.) — Der eine von uns hatte auch einige orientierende Versuche über das Verhalten von Kalkmilch und Zementwasser bei der Einwirkung von Luft durchgeführt und konnte dabei ebenfalls nach relativ kurzer Zeit das Vorhandensein von Stickstoffsäuren nachweisen, während reines Wasser die Reaktionen erst viel später und bedeutend schwächer gab. Mit Hinsicht auf die von Dünkelberg angegebene Erklärung für die Entrostung des Eisens im Eisenbeton wurden ferner Versuche über die Einwirkung von Kalkmilch und Zementwasser (ohne und mit Zusatz von Nitrit und Nitrat) einerseits auf blankes Eisen, andererseits auf verrostetes Eisen durchgeführt. Diese Versuche sollen fortgeführt und später darüber berichtet werden. Auch sollen (mit Hinsicht auf die Korrosion des Bleis) solche Versuche mit diesem Metall durchgeführt werden.

Das oben erwähnte Gemisch von Kalkhydrat (4 Teile) und Rost (1 Teil) wurde im ganzen (als Parallelversuch zu jenem unter der Glocke) 195 Tage lang der Lufteinwirkung ausgesetzt und gab nach dieser Zeit eine sehr intensive Reaktion auf Nitrit und eine anscheinend noch stärkere auf Nitrat. Die aufgenommenen Mengen an Stickstoffsäuren wurden nun (mit Anwendung der bei den Kalkproben angegebenen jodometrischen Methoden) quantitativ bestimmt und hierbei 0,018% HNO_2 und 0,031% HNO_3 ermittelt. Gegenüber den untersuchten Kalkproben, bei welchen etwa zweimal so viel Nitrit als Nitrat vorhanden war, zeigte sich also, daß hier die Menge des gebildeten Nitrats nicht geringer, sondern wesentlich größer als die des Nitrits¹⁾ ist. Da nach den früheren Versuchen (unter der Glocke) eine Bildung der Stickstoffsäuren durch Oxydation des Luftstickstoffs oder von Ammoniak (bei Gegenwart des Eisenrostes) nicht anzunehmen ist, so müßte die vermehrte Bildung von Nitrat in erster Linie auf die sehr lang andauernde Lufteinwirkung (195 Tage gegenüber 40 Tagen bei Kalk Nr. 1) zurückzuführen sein, indem die Nitritmenge aus den früher als möglich hingestellten Gründen nach einer gewissen Zeit nicht mehr zunehmen würde, während durch weitere Aufnahme von Salpetersäure durch das Kalkhydrat oder -carbonat (primär) oder aus dem früher gebildeten Nitrit (sekundär) weitere Mengen Nitrat entstehen könnten. Ob bei dieser eventuellen Umwandlung von Nitrit in Nitrat auch die vorhandenen Eisenoxyde (speziell das in dem Rost enthaltene Ferroeisen) eine Rolle spielt, müßte (obwohl im alkalischen Medium wenig wahrscheinlich) noch durch Versuche geprüft werden.²⁾

Über das Verhalten von Eisenoxydhydrat bei der Einwirkung von Luft hatte nun schon vor etwa zehn Jahren

¹⁾ Würde man die Zahlen auf die ursprüngliche Menge des Kalkhydrats im Gemisch beziehen, so würden sich 0,022% HNO_2 und 0,039% HNO_3 ergeben, wobei aber die Gewichtsveränderung (durch die Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Wasser) nicht berücksichtigt ist.

²⁾ Auch wäre noch festzustellen, ob und in welchem Maße der Eisenrost selbst Stickstoffsäuren aus der Luft aufnimmt (vgl. oben), wie selbstverständlich die bei dem einen Versuch mit nur einem Gemisch erhaltenen Resultate sowie die daraus gezogenen Folgerungen zunächst als vorläufige anzusehen sind.

A. A. Bonnema¹⁾ die Ergebnisse einiger Versuche mitgeteilt, gemäß welchen präzipitiertes Ferrihydroxyd (mit Natriumbicarbonat gefällt und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen) auf einem Filter der Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit beim Aufgießen von Wasser ein Filtrat ergibt, das die Reaktionen des Nitrits zeigte. Daraus zog Bonnema den Schluß, daß der Stickstoff der Luft bei Gegenwart von Eisenhydroxyd eine Oxydation erfahren habe und darauf die Bildung von salpetriger Säure zurückzuführen sei. Vor ganz kurzer Zeit wurde nun wieder von W. Vaubel²⁾ in einer Abhandlung, die eine neue chemische Ursache des Rostens von Eisen betrifft, angegeben, daß er einige Versuche von Bonnema wiederholt und ebenfalls Nitritreaktion erhalten habe, und er bemerkt nun: „somit ist nicht von der Hand zu weisen, daß beim Rosten des Eisens durch die Wirkung der Eisenoxydhydrate auf die Luft Nitrite und vielleicht auch Nitrate entstehen können“, und weiter: „so würde, der Reaktion von Bonnema entsprechend, die Entstehung von Ammoniumnitrat überall möglich und damit eine neue chemische Theorie zur Bildung des Eisenrostes gegeben sein“. Wie Vaubel übersehen haben dürfte, wurden aber die Beobachtungen Bonnemas schon vor längerer Zeit von Fausto Sestini³⁾ überprüft, der auf Grund von Versuchen zu der Ansicht gelangte, daß nicht der elementare Stickstoff der Luft, sondern das in derselben enthaltene Ammoniak durch das Eisenhydroxyd oxydiert und in salpetrige Säure umgewandelt wird. Obwohl unsere mit dem Gemisch von Eisenrost und Kalkhydrat durchgeführten Versuche weder für die eine noch für die andere Bildungsweise, sondern für die Aufnahme von schon in der Luft präexistierenden Stickstoffsäuren sprechen würden, was auch mit den Angaben von Baumann übereinstimmen würde, so wollen wir, da wir mit Eisenhydroxyd selbst keine Versuche durchgeführt haben, darüber noch keine bestimmte Ansicht

¹⁾ A. A. Bonnema, Chem.-Ztg. 27, 148, 825 (1903).

²⁾ W. Vaubel, Chem.-Ztg. 37, 693 (1913); in einer späteren Mitteilung, Chem.-Ztg. 37, 737 (1913), bemerkt Vaubel nochmals, daß er die Beobachtungen Bonnemas bestätigt habe.

³⁾ F. Sestini, Landw. Versuchsstat. 60, 103 (1904); Chem. Centr. 1904, I, S. 1499.

äußern. Es soll nur darauf hingewiesen werden, daß ein durch Alkalicarbonat und besonders durch Alkalihydroxyd (solches hatte Sestini angewendet) gefälltes Eisenhydroxyd stets merkliche Mengen Alkali enthalten dürfte, welche die Aufnahme der Stickstoffsäuren aus der Luft begünstigen würden, und daß es ferner möglich wäre, daß auch die Verteilung des Eisenhydroxyds auf dem Filtrierpapier (vgl. die Fußnote 1 auf S. 476) hierbei eine Rolle spielen könnte. Mit diesen Bemerkungen wollen wir nur andeuten, daß die Voraussetzung für die von Vaubel angegebene neue chemische Ursache des Rostens von Eisen noch einigermaßen unsicher ist¹⁾ und es vielleicht nicht ganz überflüssig gewesen wäre, wenn Vaubel die Art der Durchführung seiner Versuche, die nach seiner Angabe zu einer Bestätigung der Ergebnisse Bonnemas geführt hatten, also im Gegensatz zu der Feststellung von Sestini stehen, näher beschrieben hätte.

Prag, im Juli 1913.

¹⁾ Nebenbei erwähnt, hat Vaubel übersehen, daß über die Einwirkung von Nitrat- und Nitritlösungen auf Eisen schon von O. Kröhnke „Über das Verhalten von Guß- und Schmiederöhren in Wasser, Salzlösungen und Säuren“, 1911, Verlag R. Oldenbourg (vgl. dort S. 53, 54, 63 u. 67), Untersuchungen durchgeführt worden sind. — Auch die Schlußbemerkung Vaubels, gemäß welcher infolge der Möglichkeit der Entstehung von Nitriten und Nitraten auf rein chemischem Wege, den Beobachtungen von Bonnema entsprechend, bei der auf das Vorhandensein dieser Stoffe gestützten Begutachtung eines Wassers einige Vorsicht am Platze wäre, ist aus obigen Gründen noch mit einer Unsicherheit behaftet. Es wäre vielleicht eher möglich, daß mitunter der Fall eintreten könnte, daß alkalische Wässer, wie z. B. ein zwecks Reinigung mit Kalkmilch versetztes Abwasser, bei längerer Einwirkung der Luft (in den Klärbassins) unter gewissen Verhältnissen die Reaktion auf Nitrit zeigen könnte, auch in Fällen, bei welchen das Wasser vor Durchführung der Reinigung sich als nitritfrei erwiesen hatte. Auf diese und andere Folgerungen aus den vorliegenden Untersuchungen soll bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden.
