

Lösungen die Gasgesetze für die gelösten Stoffe dieselbe Gültigkeit haben wie für die Gase. Die Geschichte dieser unerwarteten und überaus fruchtbringenden Ausdehnung der Avogadroschen Theorie durch die Theorie von van't Hoff liegt außerhalb des Rahmens dieser Abhandlung.

Frankfurt a. M., 7. Dezember 1912.

Über das vermeintliche Vorkommen eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalk- hydrat und im Aragonit;

von

Hugo Ditz.

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

Zwecks Aufklärung der Ursache der korrodierenden Wirkung des Kalkmörtels an Bleiröhren untersuchte nach einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung Wilhelm Vaubel¹⁾ „trockenes bzw. an der Luft getrocknetes“ Kalkhydrat und konnte darin fast immer größere oder geringere Mengen eines Superoxyds nachweisen. Dieses ist seiner Ansicht nach unzweifelhaft die Ursache der starken Korrosion der Bleiröhren „denn bei Zuführung von Säure gibt es Sauerstoff ab und wirkt so korrodierend auf das Blei.“ Der Nachweis des Superoxyds wurde mit verdünnter Salzsäure und Jodkaliumstärkelösung durch die eintretende Blaufärbung erbracht. Wasserstoffsuperoxyd konnte mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden, desgleichen Ozon mit Guajaklösung „höchstens in sehr geringen Spuren“. Mit Diphenylaminschwefelsäure wurde nur eine schwache Blaufärbung der Kalkteilchen beobachtet, weshalb die Anwesenheit von salpetriger Säure nicht angenommen wurde.

¹⁾ W. Vaubel, Z. angew. Chem. 25, 2300 (1912); dies. Journ. [2] 86, 366 (1912).

Die Bildung eines Peroxyds in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat hat nun schon, wie Vaubel übersehen haben dürfte, N. Tarugi¹⁾ im Jahre 1904 mitgeteilt und den Nachweis dieses Peroxyds durch verschiedene Reaktionen zu erbringen gesucht. Er schrieb demselben die Formel $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ zu und basierte auf dessen Vorkommen im gelöschten Kalk eine neue Theorie der Chlorkalkbildung, die von mir²⁾ seinerzeit kritisch besprochen wurde. Ich konnte hierbei, ohne die von Tarugi beobachteten Reaktionen und ihre Deutung, bestehend in der möglichen Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat, in Zweifel zu ziehen, den Nachweis erbringen, daß ein solches im Kalkhydrat etwa vorhandene Peroxyd bei der Chlorkalkbildung nicht die von Tarugi vermutete Rolle spielen könne und die von ihm aufgestellte Formel für den Chlorkalk, wie sich schon rechnermäßig nachweisen ließ, unrichtig sein müsse.

Da Vaubel, wohl in Unkenntnis der Beobachtungen von Tarugi, zu der gleichen Schlußfolgerung, der Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat, gelangt, ist es zunächst von Interesse, die für den Nachweis des Peroxyds von beiden Forschern durchgeführten Reaktionen sowie die dabei erzielten Ergebnisse miteinander in Vergleich zu ziehen.

Tarugi führte seine Versuche mit einem Kalkhydrat durch, welches nach seinen Angaben aus reinstem, eisenfreiem, aus Oxalat hergestelltem Calciumoxyd und der berechneten Menge destilliertem Wasser hergestellt worden war. Eine Stunde nach seiner Herstellung gab das Kalkhydrat mit Guajacelösung, Kaliumjodidlösung und der Chromsäure-Äther-Reaktion geprüft, keinen Hinweis auf vorhandenes Superoxyd. Bei der drei Stunden später wiederholten Prüfung wurde mit Guajac eine Blaufärbung, mit einer Lösung von Ferrosulfat und Rhodankalium eine Rotfärbung erhalten, während die Reaktion mit Chromsäure-Äther wieder ein negatives Resultat ergab. Die beiden ersten Reaktionen traten, wenn das Kalkhydrat weiter der Luft ausgesetzt wurde, immer intensiver auf,

¹⁾ N. Tarugi, Gaz. chim. 34, II, 254 (1904); Z. angew. Chem, 18, 104 (1905); Chem. Centr. 1904, II, S. 1531.

²⁾ H. Ditz, Z. angew. Chem. 18, 1690 (1905).

und nach Verlauf von einigen Tagen gab auch die Chromsäure-Ätherreaktion ein positives Resultat. Von einer weiteren Menge frisch hergestellten Kalkhydrats setzte dann Tarugi einen Teil der Luft aus, während ein anderer Teil in einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurde. Nach einigen Tagen wurden die angegebenen Reaktionen wieder durchgeführt und ergaben bei dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat positive, in dem vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs bewahrten negative Resultate.

Beim Vergleich dieser Versuchsergebnisse mit jenen von Vaubel ergibt sich: Während die Prüfung mit Guajalösung nach Tarugi ein positives Resultat ergab, konnte Vaubel dabei „Ozon höchstens in sehr geringen Spuren“ nachweisen. Mit Bichromat-Schwefelsäure konnte Vaubel H_2O_2 nicht nachweisen, während Tarugi mit Chromsäure-Äther den Nachweis erbringen konnte. Vaubel konnte ferner fast immer mit Jodkalium-Stärke (und verdünnter Salzsäure) eine Blaufärbung beobachten, während Tarugi diesbezüglich nur den negativen Befund (bei Prüfung des eben hergestellten Kalkhydrats) erwähnt und nicht ausdrücklich angibt, ob das längere Zeit der Luft ausgesetzte Produkt diese Reaktion zeigt.

Für das gebildete Peroxydhydrat gibt Vaubel zwei Formeln an, welche den Verbindungen $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ entsprechen würden, während Tarugi ohne nähere Begründung die Formel $\text{CaO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ annimmt, vielleicht aus dem Grunde, weil ihm diese für die Aufstellung seiner Reaktionsgleichungen für die Chlorkalkbildung brauchbar erschienen war.

Nach der Literatur sind neben dem wasserfreien CaO_2 , dessen Dihydrat und Octohydrat¹⁾ auch eine Verbindung von CaO_2 mit H_2O_2 , wahrscheinlich $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, bekannt.²⁾ Alle diese Verbindungen sind aber bisher nur auf nassem Wege hergestellt worden. Das wasserfreie CaO_2 wird durch Entwässern der Hydrate erhalten, nicht aber direkt aus CaO durch Erhitzen desselben im Sauerstoffstrom. Zwar wurde

¹⁾ Vgl. Foregger u. Philipp, J. Soc. Chem. Ind. 25, 298, 461; Chem. Centr. 1906, I, S. 1589; II, S. 207.

²⁾ Vgl. Schöne, Ann. Chem. 192, 281 (1878); De Forcrand, Compt. rend. 130, 1250; Chem. Centr. 1900, I, S. 1250.

von Struve¹⁾ angegeben, daß beim Erhitzen von eisenfreiem (aus Oxalat gebildetem) Calciumcarbonat auf Rotglut bei Luftzutritt nachweisbare Mengen CaO_2 auftreten, doch wurde dies bisher von anderer Seite nicht bestätigt. Auch die vor kurzem veröffentlichten Versuche von Franz Fischer und H. Ploetze²⁾, das Calciumperoxyd im Druckofen aus CaO und Sauerstoff unter einem Druck von über 100 Atmosphären bei verschiedenen hohen Temperaturen zu erhalten, ergaben in keinem Falle in den erhaltenen Produkten eine auf Peroxydbildung hindeutende Reaktion. Ebenso konnte bei Gegenwart gewisser Katalysatoren (z. B. Eisen) eine Peroxydbildung nicht beobachtet werden, auch nicht bei Anwendung von Calciumcarbonat (vgl. oben Struve). Die beiden Forscher äußern aber die Ansicht, daß sich die Darstellung von Calciumperoxyd auf diesem Wege trotzdem bei Verwendung geeigneter Katalysatoren erreichen lassen wird.³⁾ Es sei noch erwähnt, daß im Gegensatz zum Calciumperoxyd das Strontiumperoxyd von Fischer und Ploetze aus Strontiumoxyd und Sauerstoff im Druckofen hergestellt werden konnte, und daß der Nachweis des Peroxyds in den Reaktionsprodukten nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Titansäurelösung erfolgte.

Während also die Darstellung des Baryumperoxyds bekanntlich durch Erhitzen von Baryumoxyd im Luftstrom leicht durchführbar ist, kann die Bildung von Strontiumperoxyd aus SrO durch Erhitzen mit Sauerstoff unter höherem Druck bewirkt werden, während die Bildung des Calciumperoxyds auch unter diesen Umständen nur bei Einhaltung ganz bestimmter Verhältnisse beobachtet werden konnte.³⁾

Die Bildung eines Calciumperoxyds durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur würde daher an und für sich von Interesse sein, und dieses

¹⁾ Struve, Z. anal. Chem. 11, 22 (1872).

²⁾ Fr. Fischer u. H. Ploetze, Z. anorg. Chem. 75, 13 (1912).

³⁾ Nach einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung gelang es schließlich F. Bergius (Nernst-Festschrift 1912, S. 68; Chem. Centr. 1912, II. 1001) bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen (Behandlung einer Lösung von CaO in einem eutektischen Gemisch von KOH und NaOH mit Sauerstoff von über 100 Atmosphären Druck und bei Temperaturen von 300° bis 400°) die Bildung des Calciumperoxyds zu beobachten.

Interesse würde noch dadurch erhöht werden, wenn man damit, wie dies durch Vaubel geschieht, gewisse Wirkungen des Kalkhydrats, wie bei der Korrosion von Blei oder seiner Verwendung als Desinfektionsmittel, erklären könnte. Dies und der Umstand, daß die für den Nachweis des seinerzeit von Tarugi und jetzt von Vaubel im Kalkhydrat angeblich beobachteten Peroxyds durchgeführten Reaktionen die oben erwähnten Unstimmigkeiten zeigten, veranlaßte mich, auch einige Versuche in dieser Richtung durchzuführen.

Ich verwendete hierzu ein aus Marmor hergestelltes Calciumoxyd (Kahlbaum), führte dieses durch Zusatz von destilliertem Wasser in Kalkhydrat über, von dem ein Teil in einer Porzellanschale der Einwirkung der Luft ausgesetzt wurde. In Abständen von einigen Tagen wurden nun während der Versuchsdauer von etwa 4 Wochen die nachstehend angeführten Reaktionen mit diesem Kalkhydrat durchgeführt. Außerdem wurden auch andere Kalkhydratproben, die einige Zeit später der Luft ausgesetzt worden waren, um eine etwaige, mit der Zeitdauer der Lufteinwirkung eintretende Zunahme der bei den qualitativen Reaktionen beobachteten Färbungen vergleichsweise feststellen zu können, in gleicher Weise geprüft.

Das der Luft ausgesetzte Kalkhydrat wurde nach 24 bzw. 36 Stunden mit Jodkalium-Stärkelösung und verdünnter Salzsäure geprüft und dabei eine deutliche blauviolette Färbung beobachtet. Wurde aber das frisch hergestellte, der Luft nicht ausgesetzte Kalkhydrat in gleicher Weise geprüft, so wurde ebenfalls eine nach kurzer Zeit auftretende, anscheinend ebenso starke Färbung erhalten. Die Intensität der beobachteten Färbungen zeigte aber bei weiter andauernder Lufteinwirkung auf das Kalkhydrat eine immer merklichere Zunahme gegenüber der mit dem ursprünglichen Kalkhydrat beobachteten Färbung, die besonders deutlich hervortrat, wenn die angewandte Salzsäure in sehr großer Verdünnung (etwa 1:10) zu dem in etwas Wasser suspendiertem, mit Jodkalium und Stärkelösung versetzten Kalkhydrat zugefügt wurde. In dem drei und vier Tage an der Luft befindlichen Kalkhydrat konnte so eine sofort auftretende intensive Blaufärbung beobachtet werden, während das ursprüngliche Kalkhydrat, in gleicher Weise geprüft, erst nach etwa einer Minute eine

schwache Färbung gab, die selbst nach einer Stunde die Intensität der mit dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat erhaltenen Färbung nicht erreichte. Das 2 bis 4 Wochen lang der Luft ausgesetzte Kalkhydrat zeigte bei der Jodkaliumstärkereaktion sofort dunkelblaue Färbungen von solcher Intensität, daß die Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit undurchsichtig wurde, so daß der Unterschied gegenüber dem ursprünglichen Kalkhydrat noch deutlicher hervortrat. Diese Beobachtungen würden zunächst zu der Schlußfolgerung führen, daß durch die Einwirkung von Luft auf das Kalkhydrat eine Verbindung entsteht, welche aus Jodkaliumlösung bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure eine Jodausscheidung hervorruft.

Der Umstand, daß das frisch hergestellte, der Luft nicht ausgesetzte Kalkhydrat die Reaktion nach kurzer Zeit, wenn auch bedeutend schwächer, ebenfalls gab, veranlaßte mich, den Kalk auf Eisen (in salzsaurer Lösung mit Kaliumrhodanid und Äther) zu prüfen, und ich konnte so einen, wenn auch nur geringen Eisengehalt nachweisen. Danach könnte also die Jodausscheidung mit dem der Luft nicht ausgesetzten, frisch hergestellten Kalkhydrat auf den geringen Eisengehalt zurückzuführen sein. Auch Vaubel hatte, wie angegeben, einen aus Marmor hergestellten Kalk für seine Versuche verwendet, ohne aber anzugeben, ob derselbe eisenhaltig war. Nach den in der Literatur angegebenen Analysen von Marmor¹⁾ ist es aber zumindest sehr wahrscheinlich, daß auch das von ihm verwendete, aus Marmor hergestellte Kalkhydrat eisenhaltig war, demnach auch schon vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs die Jodkaliumstärkereaktion, wenn auch in schwächerem Maße, gegeben hatte. Dafür sprechen auch noch andere, im folgenden angeführten Momente, die auch eine Erklärung dafür bringen, daß bei längerer Lufteinwirkung auf das Kalkhydrat eine bedeutend stärkere Färbung mit Jodkaliumstärkelösung erhalten wird.

Mit dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat wurde ferner die Chromsäure-Ätherreaktion auf Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt. Dabei wurde auch nach 14 tägiger Lufteinwir-

¹⁾ Vgl. z. B. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I, S. 285 ff. Das Eisen ist meistens als Oxydul, mitunter aber auch als Oxyd vorhanden.

kung (in Übereinstimmung mit Vaubel) ein vollständig negatives Resultat erhalten. Bei Durchführung der Reaktion wurde ein durch Behandlung mit festem Ätzkali gereinigter, also auch von Peroxyd befreiter Äther verwendet.¹⁾ Wurde aber die Reaktion mit ungereinigtem (längere Zeit in unvollständig gefüllter Flasche dem Tageslicht ausgesetztem) Äther, der, wie die Prüfung ergab, starke Peroxydreaktionen (auch mit Chromsäure) zeigte, durchgeführt, so wurde die auf H_2O_2 hindeutende Blaufärbung (wenn auch viel schwächer, als bei Abwesenheit von Kalk) erhalten.²⁾ Möglicherweise hatte Tarugi bei Durchführung der Reaktion einen peroxydhaltigen Äther verwendet und dadurch die auf Wasserstoffsuperoxyd hindeutende Reaktion mit dem Kalkhydrat beobachtet.

Daß tatsächlich Wasserstoffsuperoxyd bei Zersetzung des der Luft ausgesetzten Kalkhydrats mit Säure nicht entsteht, konnte in einwandfreier Weise mit der Titansäurereaktion bewiesen werden. Weder nach 2 bis 3 noch nach 15 bis 30 tägiger Lufteinwirkung gab das Kalkhydrat mit dem Titansäurereagens (bei Gegenwart von Schwefelsäure) die geringste Gelbfärbung. Daß diese auch von Franz Fischer und Ploetze (vgl. oben) angewandte Reaktion Wasserstoffsuperoxyd auch in sehr geringen Mengen in diesem Falle erkennen lassen müßte, ergab sich daraus, daß bei Zusatz äußerst geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd bei Durchführung der Reaktion mit dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat sofort eine intensive Gelbfärbung zu beobachten war.³⁾

¹⁾ Vgl. auch H. Ditz, Chem. Ztg. 25, 111 (1901); 29, 705 (1905); Ber. 38. 1409 (1905).

²⁾ Nach Angaben von Vaubel wird die Empfindlichkeit der Überchromsäurereaktion des Wasserstoffsuperoxyds durch größere Mengen Kalk herabgesetzt.

³⁾ Bei Zusatz von H_2O_2 , entsprechend 0,125 % Superoxydsauerstoff (die Vaubel in zwei Kalkhydratproben angeblich ermittelt hatte), zum ursprünglichen und der Luft ausgesetzten Kalkhydrat wurde selbstverständlich auch intensive Gelbfärbung beobachtet. Ferner wurde bei sukzessiver Verdünnung einer Natriumperoxydlösung festgestellt, daß diese bei Konzentrationen, die noch sofort eine deutliche Färbung mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Salzsäure erkennen lassen, auch mit Titansäurelösung eine schwache Gelbfärbung gibt. War die Peroxydlösung so konzentriert, daß sie bei der Jodkaliumstärkereaktion sofort eine ebenso intensive Blaufärbung als das drei Wochen an der Luft

Das Ausbleiben der Titansäurereaktion würde also ebenso wie das negative Ergebnis bei der Chromsäure-Ätherreaktion für die Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd sprechen, was wieder mit dem Vorhandensein irgend eines Kalkperoxydes im Kalkhydrat unvereinbar erscheint.

Das einige Tage lang der Luft ausgesetzte Kalkhydrat gab, übereinstimmend mit Vaubels Angaben, auch nach meinen Versuchen mit Diphenylaminschwefelsäure eine deutliche schwache Blaufärbung. Doch zeigte auch das frisch hergestellte Kalkhydrat eine schwache Blaufärbung, was wieder auf den geringen Eisengehalt des Präparates zurückzuführen sein dürfte. Die Verwendung dieser Reaktion für den Nachweis von salpetriger Säure ist daher hier und war auch wohl bei Vaubel nicht am Platze, da nach obigem auch sein Kalkhydrat sehr wahrscheinlich eisenhaltig war.

Dagegen läßt sich hier für den eindeutigen Nachweis von etwa vorhandenem Nitrit die essigsaure Lösung von Sulfanilsäure und α -Naphtylamin verwenden.¹⁾ Mit diesem Reagens konnte nun in dem mehrere Tage lang der Luft ausgesetzten Kalkhydrat bzw. seiner Lösung eine sofort auftretende, nach einiger Zeit sehr intensiv erscheinende Rosafärbung beobachtet werden, während das frisch hergestellte Kalkhydrat auch eine Stunde lang nach Zusatz des Reagens (und der Säure) eine vollständig ungefärbte Lösung ergab. Durch besondere Versuche konnte ich ferner feststellen, daß das Kalkhydrat schon nach etwa 4 bis 5 Stunden bei Prüfung mit dem Reagens eine, wenn auch nur sehr schwache Rosafärbung gab, und daß diese auf Nitrit hinweisende Reaktion in dem Maße, als das Kalkhydrat längere Zeit der Luft ausgesetzt war, zunächst immer mehr zunahm. Das 2 bis 3 Wochen der Luft ausgesetzte Kalkhydrat gab bei Zusatz des Reagens und nachfolgendem Säurezusatz sofort eine starke Rosafärbung, die

liegende Kalkhydrat gab, so trat auch mit der Titansäurelösung eine sehr intensive Gelbfärbung auf. Da diese bei der Prüfung des Kalkhydrats aber niemals erhalten werden konnte, so kann die Blaufärbung bei der Jodkaliumstärkereaktion nicht auf Wasserstoffsuperoxyd zurückgeführt werden, gestattet demnach auch keinen Schluß auf die Anwesenheit eines Peroxyds im Kalkhydrat.

¹⁾ Siehe Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, Bd. I, S. 293 (1908).

nach ganz kurzer Zeit die Intensität einer angesäuerten MethylorangeLösung zeigte.

Die zuletzt angeführten Versuche würden demnach zu dem Schlusse führen, daß Kalkhydrat beim Liegen an der Luft nitrithaltig wird. Ob die Bildung des Nitrits direkt durch Aufnahme nitroser Verbindungen aus der Atmosphäre oder, was weniger wahrscheinlich ist, durch Oxydation von aus der Atmosphäre stammendem Ammoniak durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kalkhydrat erfolgt, braucht hier zunächst nicht näher diskutiert zu werden. Für die letzterwähnte Entstehungsursache des Nitrits würde vielleicht die vor kurzem von Ed. Donath¹⁾ aus einigen Versuchen gezogene Schlußfolgerung sprechen, wonach 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, und deren Bildung auf Ammoniakoxydation zurückgeführt wurde. Bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat allein dürfte aber nach einigen von mir durchgeführten Versuchen der Ammoniakgehalt der Luft für die Nitritbildung nicht in Betracht kommen, sondern hauptsächlich die ersterwähnte Entstehungsursache eine Rolle spielen.²⁾

Bei der großen Empfindlichkeit des für die Prüfung auf Nitrit angewendeten Reagens kann man schließen, daß auch nach 2- bis 3 wöchentlicher Lufteinwirkung nur relativ sehr geringe Mengen Nitrit im Kalkhydrat enthalten sind. Trotzdem werden in dem Maße als das Kalkhydrat bei andauernder

¹⁾ Ed. Donath, Z. angew. Chem. 24, 1400 (1911). Diese Versuche wurden zwecks Prüfung einer von Dünkelberg (Stahl u. Eisen 29, 1318 [1909]) veröffentlichten Ansicht über die Entrostung des Eisens im Eisenbeton durchgeführt, nach welcher 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.

²⁾ Von dem Raume, in welchem das Kalkhydrat der Luft ausgesetzt war, wurden in der Versuchszeit selbstverständlich nitrose Gase möglichst ferngehalten. Doch war es immerhin möglich, daß aus den benachbarten Laboratoriumsräumen mit der zuströmenden Luft Spuren solcher Gase sowie auch geringe Mengen Ammoniak zugeführt wurden. Dies braucht aber hier zunächst nicht weiter berücksichtigt zu werden, da ja voraussichtlich auch Vaubel und Tarugi ihre Versuche unter ähnlichen Verhältnissen durchführten, näheres aber darüber nicht angaben.

Luftwirkung steigende¹⁾ Nitritmengen enthält, diese schließlich ausreichen, um mit Jodkaliumstärkelösung Blaufärbung zu geben, wodurch auch erklärt erscheint, daß das längere Zeit der Luft ausgesetzte Kalkhydrat mit diesem Reagens eine bedeutend tiefere Blaufärbung als das der Luft nicht ausgesetzte Kalkhydrat gab. Daß diese zunehmende Blaufärbung bei der Jodkaliumstärkereaktion tatsächlich in erster Linie auf den Nitritgehalt des Kalkhydrats zurückzuführen war²⁾, wurde wieder durch besondere Versuche festgestellt. Durch sukzessives Verdünnen einer wäßrigen Natriumnitritlösung wurde eine Lösung hergestellt, welche mit dem Naphtylamin-Sulfanilsäurereagens eine Rosafärbung von ähnlicher Intensität als das drei Wochen lang der Luft ausgesetzte Kalkhydrat (bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen) gab. Diese Nitritlösung (enthaltend ca. 0,004 bis 0,005 g NaNO_2 in 1 Liter) zeigte nun auch mit der Jodkaliumstärkereaktion dieselbe Intensität der Blaufärbung wie das untersuchte, der Luft ausgesetzte Kalkhydrat.

Schließlich wurden auch noch einige Versuche mit Gua-

¹⁾ Die Zunahme des Nitrits im Kalkhydrat scheint verhältnismäßig rasch zu erfolgen. So konnte in einem Falle schon nach drei- bis vier-tägiger Luftwirkung mit dem α -Naphtylamin-Sulfanilsäurereagens eine sehr intensive Rosafärbung beobachtet werden, und dieses Kalkhydrat gab auch, wie schon früher erwähnt, bei der Jodkaliumstärkereaktion sofort eine dunkelblaue Färbung. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Nitritgehalt im Kalkhydrat bei fortdauernder Luftwirkung nach einiger Zeit einen Grenzwert erreicht und dann eine wesentliche Zunahme nicht mehr erfolgt, möglicherweise sogar wieder eine Verminderung des Nitritgehaltes eintreten könnte. Von welchen Faktoren die Nitritbildung beeinflußt wird, sollen weitere bereits in Angriff genommene Versuche aufklären. Bei diesen wird auch eine eventuelle Bildung von Nitrat zu berücksichtigen sein, die für die vorliegende Frage zunächst von sekundärem Interesse ist, da ja nur das Nitrit für die das Peroxyd vortäuschende Jodkaliumstärkereaktion in Betracht zu ziehen ist. In gleicher Weise soll auch das Verhalten anderer Hydroxyde (Ätzalkalien, Baryum-, Strontium-, Magnesiumhydroxyd usw.) untersucht werden. — In dem mehrere Wochen lang der Luft ausgesetztem Kalkhydrat konnte das Nitrit auch mit m-Phenylendiamin nachgewiesen werden.

²⁾ Einen weit geringeren Einfluß auf die Zunahme der Blaufärbung könnte möglicherweise die durch den Luftsauerstoff event. eintretende Oxydation von etwa ursprünglich im Kalkhydrat enthaltenem Eisenoxydul zu Oxyd haben.

jaclösung durchgeführt, die durch Auflösung von 2 g Guajacharz in 96 procent. Alkohol hergestellt wurde. Bei Durchführung der Reaktion nach der Angabe von Tarugi, nämlich Zusatz der Guajaclösung zu dem mit verdünnter Salzsäure neutralisierten Kalkhydrat, konnte in keinem Falle eine Färbung beobachtet werden. Wurde aber eine geringe Menge des 3 bis 4 Wochen lang an der Luft liegenden Kalkhydrats in Wasser suspendiert, die Guajaclösung zugefügt und nun ganz verdünnte Salzsäure in nur geringer Menge tropfenweise zugesetzt, so wurde eine intensive Blaufärbung der trüben Flüssigkeit beobachtet. Als nun aber in gleicher Weise auch das der Luft nicht ausgesetzte Kalkhydrat geprüft wurde, so konnte auch dabei eine ähnliche blaue Färbung beobachtet werden. Daß das ursprüngliche Kalkhydrat ebenfalls eine Blaufärbung gab, könnte vielleicht auf den geringen Eisengehalt zurückzuführen sein, da bekanntlich auch Ferrisalze eine solche Färbung geben¹⁾; doch dürfte hier auch noch ein anderer Umstand in Betracht kommen. Nach Em. Schöne¹⁾ (a. a. O., S. 163) färbt nämlich eine geringe Spur von freiem Alkali das Guajacharz grünlichblau, und durch vorsichtigen Zusatz der sehr verdünnten Salzsäure zu der Suspension des Kalkhydrats in Wasser könnte nun der für den Eintritt dieser Färbung erforderliche Alkalitätsgrad vorübergehend eintreten. Diese beiden Ursachen für die mit Guajacharz beobachtete Blaufärbung würden nun auch bei Prüfung des der Luft ausgesetzten Kalkhydrats in Betracht kommen, neben einer dritten Ursache, nämlich dem Nitritgehalt desselben, da bekanntlich auch salpetrige Säure¹⁾ die Blaufärbung der Guajaclösung bewirkt, wovon ich mich auch durch besondere Versuche mit einer Nitritlösung entsprechender Konzentration (vgl. oben) überzeugen konnte. Der Umstand, daß die Färbung hier nur bei Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen erhalten wird, dürfte die Angabe Vaubels erklärlich machen, daß er mit Guajaclösung „Ozon höchstens

¹⁾ Vgl. Em. Schöne, Z. anal. Chem. 33, 157 (1894). Nach diesem soll auch Ammoniak und Ammoniumcarbonat eine schmutzig grünlich-blaue Färbung des Harzes in einer wäßrigen Emulsion hervorrufen, und es soll dazu eine Menge Ammoniak genügen, wie sie nicht selten in einer Laboratoriumsatmosphäre vorkommt.

in sehr geringen Spuren“ nachweisen konnte. Aus dem Auftreten der Blaufärbung auf vorhandenes Peroxyd zu schließen, wie dies seitens Tarugi geschieht, ist nach dem Gesagten im vorliegenden Falle von vornherein ausgeschlossen.¹⁾

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche machen es wenig wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat ein Peroxyd entsteht. Denn dieses müßte bei Säurezusatz unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt werden, während es, wie angegeben, tatsächlich nicht möglich war, mit der Titansäurereaktion auch nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, obwohl die Titansäurelösung als zuverlässigstes und sehr charakteristisches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd anzusehen ist.²⁾ Weder Tarugi noch Vaubel haben aber diese Reaktion für den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd angewendet.

Die Blaufärbung mit Jodkaliumstärkelösung bei den Versuchen von Vaubel dürfte einerseits auf den Eisengehalt des verwendeten Kalkhydrats (aus Marmor), andererseits aber hauptsächlich auf das Vorhandensein von Nitrit zurückzuführen sein. Vaubel hatte wohl die Prüfung auf Nitrit mit Diphenylaminschwefelsäure durchgeführt und nach dem Ergebnis auf Abwesenheit von salpetriger Säure geschlossen, während bei Anwendung des α -Naphthylamin-Sulfanilsäurereagens der Nachweis nach meinen Versuchen sicher erbracht werden konnte. Auf einen etwaigen Eisengehalt hatte Vaubel das Kalkhydrat nicht geprüft, wenigstens darüber keine Mitteilung gemacht. Doch dürfte, wie erwähnt, im Marmor und daher auch in dem daraus hergestellten Kalk Eisen fast immer vorhanden sein. Dies kann schon daraus geschlossen werden, daß auch der reinste isländische Doppelspat geringe Mengen Eisen enthält, worauf schon Hinrichsen³⁾ hingewiesen hatte, und wovon ich mich auch durch Versuche überzeugen konnte

¹⁾ Wasserstoffsuperoxyd selbst gibt bekanntlich mit Guajacölösung allein keine Färbung, sondern erst bei gleichzeitigem Zusatz von Diastase. Vgl. L. Birkenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffsuperoxyds („Die chemische Analyse“, herausgegeben von B. M. Margosches, Bd. VII, S. 71 [1909]).

²⁾ Vgl. L. Birkenbach, a. a. O., S. 83.

³⁾ F. W. Hinrichsen, Z. physik. Chemie 39, 311; 40, 746 (1902),

Allerdings ist das Eisen darin, sowie wahrscheinlich (wenn auch nicht immer) auch im Marmor hauptsächlich als Ferrocarbonat vorhanden, doch könnte dieses bei Umwandlung des Calciumcarbonats in -oxyd bzw. bei Auflösung des Carbonats oder des gelöschten Kalks in Salzsäure teilweise in die Oxydform übergehen. Tatsächlich konnte ich auch beim Auflösen von gepulvertem Doppelspat (in eisenfreier) Salzsäure mit Rhodankalium und Äther eine, wenn auch nur schwache Färbung der Ätherschichte beobachten, und ebenso trat bei Zusatz von Jodkaliumstärkelösung zu der salzsauren Lösung des Doppelspates nach ganz kurzer Zeit eine schwache Bläuung auf. Es war daher auch nicht möglich, zwecks Wiederholung der durchgeführten Versuche mit eisenfreiem Kalk, diesen durch Verglühen von Doppelspat herzustellen. Ebenso konnte ein gefälltes Calciumcarbonat (Kahlbaum) hierfür nicht verwendet werden, da es sich bei der Prüfung als eisenhaltig erwies. Auch ein für diesen Zweck bezogenes Calciumoxyd „zur Analyse mit Garantieschein“, das nach der angegebenen Analyse eisenfrei sein sollte („Eisen und Tonerde . . . 0“) gab deutliche Färbung bei der Rhodankalium-Ätherreaktion, und ebenso eine nach einiger Zeit auftretende schwache Bläuung mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Salzsäure. Die betreffende Firma, der ich das Ergebnis der Prüfung auf Eisen mitteilte, äußerte sich dahin, „daß es ganz unmöglich ist, absolut eisenfreies Calciumoxyd herzustellen.“

In seiner früher zitierten Abhandlung gibt Tarugi nicht an, in welcher Weise er das zu seinen Versuchen verwendete, angeblich eisenfreie Kalkhydrat hergestellt hatte, beschreibt aber in einer bald darauf veröffentlichten Abhandlung¹⁾: „Über die Rotfärbung des Chlorkalks“ die Darstellung eines eisenfreien Kalks, der vermutlich auch zu seinen oben besprochenen Versuchen verwendet worden war. Sein Verfahren bestand darin, daß er eine Calciumchloridlösung mit einer konzentrierten, mit Ammoniak gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt, nach Filtration des Niederschlags den Kalk

fand im isländischen Doppelspat 0,032 %, in einem russischen 0,054 %, Fe_2O_3 .

¹⁾ N. Tarugi, Gaz. chim. 34, II, 466 (1904).

aus schwach ammoniakalischer Lösung als Oxalat ausfällt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion auswäscht, dann mit Essigsäure digeriert, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wäscht und durch Verglühen des Oxalats das Calciumoxyd gewinnt. Ganz abgesehen davon, daß Tarugi nicht angibt, ob er das schließlich erhaltene Präparat auf Eisen geprüft hatte, fehlt auch die Angabe, daß er vor der Fällung des Eisens mit Ammoniak etwa vorhandenes Ferrosalz durch Oxydation in die Ferristufe übergeführt hatte. Aber selbst, wenn in dem Calciumchlorid vor der Fällung ausschließlich Ferrisalz vorhanden wäre, ist es kaum möglich, bei nur einmaliger Fällung mit Ammoniak in der beschriebenen Weise das gesamte Eisen zur Ausfällung zu bringen. So gibt auch Hillebrand¹⁾ bei der Analyse der Carbonatgesteine an, daß im Filtrate von Eisen- und Aluminiumoxyd, wobei diese, nach erfolgter Oxydation mit Salpetersäure oder Bromwasser, mit Ammoniak bei Gegenwart von viel Ammoniumchlorid gefällt werden, „gewöhnlich Spuren von Aluminium und auch Eisen vorhanden sind“. Da Tarugi im wesentlichen das gleiche Verfahren zur Entfernung des Eisens durchführte, könnte auch bei ihm die Ausfällung desselben eine unvollständige gewesen sein, und es ist daher nach dem Gesagten zumindest wahrscheinlich, daß sein nach seiner Angabe „eisenfreie“ Kalkhydrat tatsächlich nicht vollständig frei von Eisen war. Nun hatte wohl Tarugi beobachtet, daß das frisch hergestellte und in einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrte Kalkhydrat die auf Peroxyd hindeutenden Reaktionen nicht gab, während in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat die Reaktionen erhalten wurden. Die von ihm beobachtete Chromsäure-Ätherreaktion konnten aber weder Vaubel noch ich erhalten, während die Färbung mit Guajacölösung nach dem früher Gesagten einen Schluß auf Peroxyd nicht zuläßt. Der von Tarugi beobachteten Färbung mit Ferrosulfat-Rhodankaliumlösung kommt von vornherein bei eisenhaltigem Kalkhydrat keine Beweiskraft zu, da sie auch mit Rhodankalium allein auftritt. Die für Wasserstoffsuperoxyd charakteristische Titansäurereaktion hatte

¹⁾ W. F. Hillebrand, Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine, deutsche Ausgabe 1910, S. 231.

er, wie schon erwähnt, nicht angewendet, während nach meinen Versuchen mit dieser Reaktion keine, auf Wasserstoffsuperoxyd hindeutende Färbung beobachtet werden konnte und auch sonst keinerlei Anhaltspunkt dafür gefunden wurde, daß durch Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat ein Peroxyd entsteht.

Zur Durchführung seiner Versuche wurde Vaubel durch die beobachtete korrodierende Wirkung des Kalkmörtels an Bleiröhren veranlaßt, und nach seiner Ansicht ist es nun unzweifelhaft das „Superoxydhydrat“, welches die Korrosion hervorruft. Diesbezüglich möchte ich nur darauf hinweisen, daß über das Verhalten von Blei gegenüber Zement, Beton usw. von anderer Seite¹⁾ schon Untersuchungen durchgeführt worden sind, ohne daß aber die mögliche Bildung eines Peroxydhydrates im Kalkhydrat mit in Betracht gezogen worden wäre. Von größerem technischem Interesse als die Korrosion von Blei durch Mörtel, Zement usw. ist aber das Verhalten des Eisens im Zement bzw. Eisenbeton. Besonders die Entrostung des Eisens im Eisenbeton ist ja bekanntlich in den letzten Jahren durch verschiedene, miteinander in Widerspruch stehende Hypothesen zu erklären versucht worden.²⁾ Die Bildung eines Peroxyds bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat müßte, falls sie erwiesen wäre, auch mit dieser Erscheinung in Einklang gebracht werden, und das würde vielleicht mit einigen Schwierigkeiten verbunden sein.

Mit Beziehung auf die erwähnten, die Bildung eines Peroxyds in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat betreffenden Beobachtungen, gab dann Vaubel vor kurzem in einer zweiten Abhandlung³⁾, betitelt „Die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von Aragonit und Kalkspat“ u. a. an, daß Aragonit mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Salzsäure Blaufärbung gibt, während eine solche bei Kalkspat erst viel später und in erheblich geringerem Grade eintritt. Daraus

¹⁾ Vgl. z. B. P. Rohland, Stahl u. Eisen 28, 156 (1908) und E. Heyn, „Versuche über das Verhalten von Kupfer, Zink und Blei gegenüber Zement, Beton und damit in Berührung stehenden Flüssigkeiten“ (Mitteilungen des deutschen Ausschusses für Eisenbeton, Heft 8 [1911]).

²⁾ Vgl. Ed. Donath, a. a. O., der diese Hypothesen (von Rohland, Dünkelberg und Michaelis) dort näher bespricht.

³⁾ W. Vaubel, dies. Journ. [2] 86, 366 (1912).

schließt er, daß Aragonit sich von Kalkspat durch das Vorhandensein von etwas Superoxyd unterscheidet. Nun ist bekannt, daß sowohl Kalkspat als auch Aragonit Eisen enthalten können. Vaubel selbst gibt (S. 376) Analysen von Aragonit aus dem Handbuch der Mineralchemie von Rammelsberg (S. 221) an, wobei in 5 von 9 Analysen 0,11 bis 0,22 % Fe_2O_3 angeführt erscheinen. Ob und inwiefern aber ein etwaiger Eisengehalt auf die Jodkaliumstärkereaktion von Einfluß sein könnte, wurde auch hier nicht in Erwägung gezogen. Da auch der Nachweis von bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure gebildetem Wasserstoffsuperoxyd durch andere charakteristische Reaktionen, wie z. B. mit Titansäurelösung nicht erbracht worden ist, so möchte ich mit Hinsicht auf meine, bei den Versuchen mit Kalkhydrat erhaltenen Ergebnisse auch die Schlußfolgerung Vaubels, betreffend das Vorhandensein von Superoxyd im Aragonit für durchaus noch nicht bewiesen ansehen. Nach dem Gesagten dürften auch die in der letzt-erwähnten Abhandlung (S. 374) angegebenen Zahlen für den mit der Jodkaliumreaktion quantitativ ermittelten „Superoxydsauerstoff“ im gebrannten Kalk, Kalkhydrat und Aragonit sich kaum aufrecht erhalten lassen. Denn ist schon der qualitative Nachweis des „Superoxyds“ mit Jodkaliumstärkelösung in saurer Lösung bei Gegenwart von Eisen illusorisch, so ist die quantitative Bestimmung des „Superoxydsauerstoffs“ durch Ermittlung der Menge des ausgeschiedenen Jods in diesem Falle (sowie bei Gegenwart von Nitrit im Kalkhydrat) ganz unstatthaft.¹⁾

Ich habe vergleichsweise einige Versuche mit einem Aragonit und einem Kalkspat durchgeführt und beobachtet, daß mit Jodkaliumstärkelösung und stark verdünnter Salzsäure

¹⁾ Daß 100 g des frisch gebrannten Kalks (schwach hydraulischer Kalk) 0,089 g, des schon länger gebrannten Marmorkalks nur 0,012 g Superoxydsauerstoff enthalten sollen, würde von vornherein mit der angenommenen Bildung des „Peroxydhydrats“ einigermaßen in Widerspruch stehen. Die Angabe, daß 100 g Kalkhydrat 0,010 g Superoxydsauerstoff enthalten, stimmt wieder nicht mit der in der ersterwähnten Abhandlung enthaltenen, wonach in einem schwach hydraulischem Kalk, der bereits seit Jahren abgelöscht und in Säcken aufbewahrt war, als auch in einem aus Marmor hergestellten Kalk, der nach der Ablöschung ca. 14 Tage lang der Luft ausgesetzt war, übereinstimmend etwa 0,125 g Sauerstoff (in 100 g) enthalten waren.

beim Aragonit, übereinstimmend mit Vaubels Angaben, die Blaufärbung rascher und etwas intensiver als beim Kalkspat auftrat. Wurde aber andererseits vergleichsweise die Prüfung mit Rhodankalium-Äther in salzsaurer Lösung durchgeführt, so ergab sich beim Aragonit auch eine deutlich stärkere Rosafärbung der Ätherschichte als beim Kalkspat. Mit Titansäure in schwefelsaurer Lösung gab der Aragonit keine Färbung.¹⁾ Auf diese wenigen, mit nur einem Aragonit durchgeführten Versuche möchte ich übrigens kein besonderes Gewicht legen, dagegen auf einen anderen Umstand noch hinweisen, der das Vorkommen von Superoxyd (in Mengen von 0,02 % Superoxydsauerstoff, entsprechend etwa 0,04 % H_2O_2) recht fraglich erscheinen läßt.

In seiner Abhandlung²⁾ sagt Vaubel: „Somit war zunächst einmal wahrscheinlich gemacht, daß Aragonit sich von Kalkspat durch das Vorhandensein von etwas Superoxyd unterscheide. Es war nun noch festzustellen, ob die übrigen chemischen Eigenschaften der beiden Mineralien hiermit übereinstimmen.“ Nun werden von ihm die wichtigsten chemischen und physikalischen Unterscheidungsmerkmale zwischen Aragonit und Kalkspat angeführt und anschließend daran bemerkt, daß manche der vorhandenen Unterschiede darauf hindeuten könnten, daß Aragonit Calciumhydroxyd in geringer Menge enthält, während andere wieder dagegen sprechen. Schließlich gelangt Vaubel zu der Annahme, daß im Aragonit geringe Mengen eines basischen Carbonats vorhanden sind, „das auch Superoxydbildung zeigen kann“, und er versucht dann den Nachweis zu erbringen, daß im Aragonit gemäß seinen Reaktionen etwas Hydroxyd bzw. basisches Salz tatsächlich vorhanden sein dürfte. Man vermißt aber jeden Hinweis darauf, ob und inwiefern das Vorhandensein von Superoxyd mit den besprochenen Unterscheidungsmerkmalen bzw. charakteristischen Reaktionen in Übereinstim-

¹⁾ Nach einigen vorläufigen, unter allem Vorbehalt mitgeteilten Versuchen geben übrigens Kalkspat, ferner auch isländischer Doppelspat und gefälltes Calciumcarbonat, am wenigsten deutlich Aragonit, beim Liegen an der Luft nach ein oder mehreren Tagen die Reaktion auf salpetrige Säure, wenn auch bedeutend weniger intensiv als Kalkhydrat.

²⁾ Dies. Journ. [2] 86, 367 (1912).

mung gebracht werden kann. Nun kann man sich aber durch einige Versuche davon überzeugen, daß „die übrigen Eigenschaften“ des Aragonits mit dem angeblich vorhandenen Superoxyd nicht ohne weiteres vereinbar wären.

Führt man z. B. die von Vaubel auch zitierte Meigensche Reaktion mit Kobaltnitratlösung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd entsprechend 0,02 % Superoxydsauerstoff (d. i. 1 ccm einer etwa 0,02 prozent. H_2O_2 -Lösung auf 0,5 g Aragonit) durch, so zeigt der Aragonit (nach kurzem Erhitzen) nicht die normale lila, sondern eine ausgesprochen braune Färbung, so daß also die charakteristische Reaktion des Aragonits bei Gegenwart dieser, von Vaubel angeblich ermittelten Superoxydmenge nicht mehr erhalten werden kann. Dies war auch vorausszusehen, da Wasserstoffsuperoxyd schon in sehr geringen Mengen Kobaltoxydul in ein braun gefärbtes Oxyd überführt¹⁾ und durch dieses (je nach der Menge des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds) die Färbung des Aragonits beeinflußt werden muß. Das gleiche kann man bei Durchführung der Reaktion mit Kobaltsulfatlösung beobachten, während bei der ebenfalls von Meigen angegebenen Reaktion mit einer Lösung von Ferrosulfat oder Mohrschem Salz der Unterschied sich bei Gegenwart der entsprechenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd nur durch eine vorübergehende Gelbfärbung der Flüssigkeit zu erkennen gibt, während der schließlich erhaltene dunkelgrüne Niederschlag sich von dem normalen nicht wesentlich unterscheidet.²⁾ Auf die sonstigen Ausführungen Vaubels über die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von Aragonit und Kalkspat habe ich zunächst keine Veranlassung näher einzugehen, da es sich mir hier nur um die

¹⁾ In ähnlicher Weise äußert sich auch die Wirkung sehr geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd auf die blau gefärbte alkalische Lösung des Kobaltoxyduls in konzentrierter Kalilauge. Vgl. H. Ditz, Chem. Ztg. 25, 111 (1901).

²⁾ Mit größeren Wasserstoffsuperoxydmengen würde natürlich schließlich kein dunkelgrüner, sondern ein brauner Niederschlag von Eisenhydroxyd resultieren. Wird Kalkspat mit der (0,02 % Superoxydsauerstoff) entsprechenden Menge H_2O_2 versetzt, so gibt er mit Kobaltnitratlösung zunächst ebenfalls eine bräunliche Färbung. Gleichgültig ob freies Kalkhydrat oder basisches Carbonat im Aragonit vorhanden wäre,

Überprüfung der den vermeintlichen Superoxydgehalt im Kalkhydrat bzw. im Aragonit betreffenden Angaben gehandelt hatte.

Die Bildung eines Peroxydhydrates bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat, zuerst vor mehr als 8 Jahren von Tarugi und neuerdings von Vaubel angeblich nachgewiesen, wäre als eine bis dahin übersehene Eigenschaft eines sonst so wohlbekannten Produktes von so ausgedehnter und mannigfacher Anwendung in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht von besonderem Interesse gewesen. Denn durch die unter diesen Umständen eintretende Bildung eines Peroxyds würden bei manchen Anwendungen des Kalkhydrats unsere Anschauungen über die Art seiner Wirkung oder den Verlauf der hierbei stattfindenden Reaktionen wesentliche Änderungen erfahren haben. Ich verweise z. B. auf das Weldonverfahren, bei welchem die Oxydation des in Wasser suspendierten Manganoxydulhydrats durch Luftsauerstoff bei Gegenwart eines Überschusses von Kalkhydrat verläuft, und wobei, wie bekannt, nicht nur der Oxydationsgrad, sondern ganz besonders auch die Oxydationsgeschwindigkeit durch den vorhandenen Kalküberschuß wesentlich beeinflußt wird, Vorgänge, die wohl durch Reaktionsgleichungen zum Ausdruck gebracht, aber noch nicht in befriedigender Weise aufgeklärt worden sind. Die Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat durch Einwirkung von Luft bei gewöhnlicher Temperatur würde da und auch in anderen Fällen ein neues Moment gebracht haben, so wie dies auch von Vaubel für die Korrosion von Bleiröhren durch Kalkmörtel und für die Wirkung des Kalkhydrats als Desinfektionsmittel in Betracht gezogen worden ist.

Leider muß ich auf Grund meiner Versuche sagen, daß weder Tarugi noch Vaubel einen Beweis für die Bildung eines Peroxyds bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat

müßte vorhandenes Superoxyd bei obigen Reaktionen, so wie Wasserstoff-superoxyd in Reaktion treten. Nach obigen Versuchen würden aber dann manche der charakteristischen Reaktionen des Aragonits nicht mehr erhalten werden. (Bei der Kobaltnitratreaktion wird übrigens die normale Färbung des Aragonits schon durch so geringe Mengen H_2O_2 deutlich verändert, daß diese Reaktion unter Umständen zum qualitativen Nachweis von H_2O_2 verwendet werden könnte.)

bei gewöhnlicher Temperatur erbracht haben, indem ihre Reaktionen, soweit ich sie bestätigen konnte, nicht auf vorhandenes Peroxyd, sondern hauptsächlich auf im Kalkhydrat vorhandenes Eisen bzw. auf gebildetes Nitrit zurückzuführen sein dürften. Ebenso muß ich das von Vaubel behauptete Vorkommen von Superoxyd im Aragonit für sehr unwahrscheinlich und für durchaus unbewiesen ansehen. Konnte ich ferner seinerzeit (a. a. O.), ohne die von Tarugi beobachteten Reaktionen und ihre Deutung, bestehend in der möglichen Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat, in Zweifel zu ziehen, den Beweis für die Unrichtigkeit der von ihm darauf basierten Hypothese über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks rechnermäßig erbringen, so glaube ich jetzt sagen zu können, daß auch die Grundlage seiner Hypothese, die Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat, durch die von ihm beobachteten Reaktionen nicht bewiesen erscheint.

Prag, im Dezember 1912.

Rationelle Darstellung einiger Benzolhomologen;

von

Franz Kunckell und Georg Ulex.

(Abhandlung II.)

[Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

Im Band 86 dieser Zeitschrift haben wir schon kurz über dieses Thema berichtet. Im folgenden wollen wir näher auf die erzielten Resultate eingehen.

I. Kohlenwasserstoffe, die durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Benzol und Toluol entstehen.

Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Benzol:

Auf folgende Weise erhielten wir aus einem Gemisch von 20 g Benzol und 5 g Chlorkohlensäuremethylester, dem wir 13 g fein verriebenes Aluminiumchlorid in Portionen zu