

30) Justus, Betrachtungen über Contrefaçons, Imitationen, Ersatzpräparate und ähnliche Dinge (Ärztliche Vierteljahrsrundschau 1909, Nr. 1).

31) Steinbach, Über Ersatzpräparate (Therap. Ber. 1909, Nr. 6).

32) Duliére, A propos de falsifications (Ann. de Pharmacie 1904, Nr. 1).

33) Duyk, (Bll. de la Soc. Royale de pharm. de Bruxelles 1905, 138).

34) Schamelhout, Über neue Arzneipräparate (Bll. de la Soc. Royale de pharm. de Bruxelles 1905).

35) Paulavski, (Gaz. des Hopitaux 1905, Nr. 44).

36) Medon, (Concurs médical 1906, Nr. 5).

37) Lejasse, Substitutions et falsifications médicamenteuses (Scalpel 1909, v. 4./3.).

38) Mohr, Les contrefaçons des produits de marque (Bll. des Sciences pharmacol. 1909, Nr. 7).

39) Bardet, (la Province médicale 1909, 3. April).

40) Mayet, Substitutions pharmaceutiques (La Province médicale 24, 159 [1911]).

41) Pacific Drug Review 1910, Nr. 8.

42) „Ordine dei Sanitari“ Padova, Substituierung von Heilmitteln durch deren Ersatzpräparate. (Bolletino Chimico-Farmaceutico Milano 1906, Januar).

43) Die patentierten und die „gleichwertigen“ Produkte. (Bolletino della Camera Sanitaria, Venezia 1908, April).

44) Patta, Nota intorno a campioni di Salicilato di Teobromina e Sodio di varia provenienza (Arch. die Farmacologia sperimentale e Science affini 8, Hft. 2, [1909]).

45) Patta, Farmaci sintetici e loro sostituzioni commerciali (Arch. di Farmacologia sperimentale e Science affini 1909, Juni).

46) Choretzky, Aspirin Bayer und Surrogate (Farmaz. westnik 1904, 132).

47) Choretzky, (Farmaz. westnik 1905, Nr. 31—36).

48) Über die Patentmittel und deren Fälschungen und Substitute (Pharmaz. Journal [russ.] 1908, vom 8./3.).

49) Über identische Präparate (Farmazewitscheski Trud 1908, Heft 22).

50) Schwerin, Über den Bezug von patentierten Präparaten (Ärztl. sanitäre Chronik des Gouv. Saratow 1908, Februar).

51) Bernstein, Die Frage des Bezuges von patentierten Präparaten (Ärztl. sanitäre Chronik des Gouv. Saratow).

52) Abramowitsch, Über identische Präparate und Surrogate (Farmazewitscheski Trud 1909, Heft 20).

53) Slowzow, Über die sog. identischen Arzneimittel oder Synonyme (Ärztelkalender 1911, Ref. Pharm. Ztg. 1911, Nr. 33).

54) Wateff, Der Verkauf der Surrogate statt der Arzneimittel und die Folgen davon (Bulgariski lekar 1907, Nr. 23—24).

55) Untersuchungen von Dr. Kircher, öffentl. Chemiker in Höchst a. M., mitgeteilt durch die Höchster Farbwerke.

56) Untersuchungen von Dr. Kreis, Kantonschemiker in Basel, mitgeteilt durch die Firma Hoffmann-La Roche & Co.

57) Untersuchungen von Dr. Popp, vereid. Gerichtschemiker in Frankfurt a. M., mitgeteilt durch die Firma Zimmer & Co.

58) Mitteilung der Firma von Heyden, Dresden-Radebeul.

59) Mitteilung der Elberfelder Farbenfabriken.

Zur Chemie des Eisenbetons.

Über die Entrostung des Eisens im Eisenbeton.

Von Prof. ED. DONATH.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie I an der deutschen technischen Hochschule in Brünn.

(Eingeg. 15./6. 1911.)

Bekanntlich ist es eine der vorteilhaftesten Eigenschaften des Betons, daß das eingebettete Eisen nicht nur vor dem Rosten geschützt ist, sondern daß auch rostiges Eisen durch den Beton bzw. den Zement, in den es eingebettet ist, entrostet, und der Rost von dem Zement chemisch verändert, gewissermaßen aufgenommen und von dem Eisen entfernt wird. Der erhärtete Zement haftet außerdem mit großer Energie am Eisen.

Über die Ursachen dieser Entrostung liegen in der deutschen Literatur, soviel mir bekannt ist, wesentlich dreierlei Anschauungen vor. Ich habe dieselben einer experimentellen Prüfung unterworfen und möchte im folgenden die Frage eingehender besprechen.

Zunächst hielt ich es für notwendig, die nähere Zusammensetzung des Rostes zu kennen, denn trotz der vielfachen und namentlich in letzterer Zeit ausgeführten umfassenden Untersuchungen über den Vorgang des Rostens selbst¹⁾ finde ich über die Zusammensetzung des Rostes keine näheren Angaben in der mir zugänglichen Literatur. Auf meine Veranlassung hat zunächst Herr Assistent A. Indra die Analyse von vier Rosten durchgeführt, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

Nr. I: Rost von einer Stahlbombe, die flüssige schweflige Säure enthielt; Nr. II: blättriger Rost von der Außenfläche eines im Freien gelagerten Dampfkessels; Nr. III: Rost von einem gußeisernen Maschinenfundament; Nr. IV: Rost von einem Drahtgeflecht.

	Rost Nr. I	II	III	IV
Feuchtigkeit	4,41	1,74	2,35	1,60
Kohlensäure (CO ₂) . . .	0,83	0,25	0,65	0,93
Gebundenes Wasser . . .	12,21	7,53	6,23	1,57
Kieselsäure (SiO ₂) . . .	0,49	0,46	3,32	0,83
Phosphorsäure (P ₂ O ₅) . .	0,46	0,08	0,43	0,22
Schwefelsäure (SO ₃) . .	2,72	0,06	0,18	0,06
Ammoniak ²⁾	1,07	0,02	0,06	0,02
Eisenoxydul (FeO) . . .	2,23	2,79	6,04	1,03
Eisenoxyd (Fe ₂ O ₃) . . .	74,52	86,45	78,56	92,94
Manganoxyd (Mn ₂ O ₃) . .	0,23	0,33	1,69	0,40
Graphit	?	?	0,49	?

Wenngleich aus vier Analysen nicht auf die Beschaffenheit des Rostes im allgemeinen sicher ge-

¹⁾ Siehe insbesondere: Heyn und Bauer, „Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässrige Lösungen“ (Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1908, 19), und Andström, „Beitrag zur Kenntnis des Rostens des Eisens“ (Z. anorg. Chem. 69; Heft 1).

²⁾ Der erhöhte Ammoniakgehalt von Rost I rührt wahrscheinlich daher, daß der Rost der Bombe, die in einer häufiger SO₂ enthaltenden Atmosphäre sich befand, davon eine gewisse Menge anzog, wodurch wieder eine stärkere Absorption von Ammoniak, das stets in der Luft vorhanden ist, bewirkt wurde.

geschlossen werden kann, so ist doch im wesentlichen schon eine gewisse Folgerung aus denselben hinsichtlich der Zusammensetzung des Rostes berechtigt. Aus den Analysen ergibt sich zunächst, daß der Rost noch immer beträchtliche Mengen von Eisenoxydul enthält, daß er stets gewisse Mengen von Kohlensäure, Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, herrührend von den entsprechenden Begleitern des Eisens, enthält, und daß auch Ammoniak wahrscheinlich in allen Rosten anzutreffen ist. Das Eisenoxydul ist zweifellos nicht nur an ausgesprochene Säuren, Kohlen-, Phosphorsäure usw. gebunden, sondern auch als Eisenoxyduloxyd vorhanden. Diese durchschnittliche Zusammensetzung des Rostes konnte nun bei der Beurteilung angezogener Fragen in Betracht gezogen werden.

Sehr eingehend hat sich P. Rohland mit der Frage der Entrostung des Eisens im Eisenbeton beschäftigt (Stahl u. Eisen 1909, 409; Tonind.-Ztg. 37, 382 [1909]; Fresenius, Z. anal. Chem. 1909, 629). Seine Anschauungen mögen in der Form, wie er sie in der letztgenannten Quelle angibt, wiedergegeben werden. Rohland sagt, daß im Gegensatz zu der Schwerlöslichkeit des Eisenoxyds in verdünnten Säuren dasselbe von HCO_3^- -Ionen und HSO_4^- -Ionen bzw. von sauren kohlen-sauren Salzen und sauren schwefelsauren Salzen bei gemeinsamer Wirkung relativ leicht gelöst wird.

Setzt man nach Rohland zu reinem, bei Normaldruck mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser Calciumhydroxyd, bis der entstehende Niederschlag von Calciumcarbonat langsam verschwindet, so wirken die in größerer Konzentration gebildeten HCO_3^- -Ionen auf das Eisenoxyd, wenn auch langsam, ein; jedenfalls ist nach 24 Stunden das Eisenion nachweisbar.

Diese Reaktion wird aber ganz wesentlich unterstützt und beschleunigt durch die Anwesenheit von HSO_4^- -Ionen. Fügt man noch eine Spur primäres Alkalisulfat oder Calciumsulfat hinzu, so ist das Eisenion schon nach 10–20 Minuten nachweisbar.

Da hierbei die Ferrocyanalkaliumreaktion an der Luft stets nach einiger Zeit intensiver wurde, so ist die Vermutung gerechtfertigt, daß die Eisenionen anfangs in der Form von Ferroionen in der Lösung vorhanden sind, und daß zunächst eine Reduktion des Eisenoxyds zu Oxydul auf irgendeine Weise stattfindet.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß Calciumhydrocarbonat, $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$, und primäres Alkali- und Calciumsulfat, oder im Sinne der Ionentheorie die Ionen HCO_3^- , HSO_4^- und SO_4^{--} , jedes für sich allein, eine schwächere Einwirkung auf das Eisenoxyd erzielen, als wenn sie in Gemeinschaft sich betätigen; für das Calciumsulfat ist es sicher³⁾.

Die verstärkende Wirkung der HSO_4^- und SO_4^{--} -Ionen sei vielleicht katalytischer Natur.

Auf diese Löslichkeit des Eisenoxyds in sauren, kohlen-sauren und schwefelsauren Salzen beruht, nach der Annahme von Rohland, die Entrostung des Eisens im Eisenbeton³⁾.

Rohland schildert die Vorgänge eingehen-

der (Stahl u. Eisen 1909, 409) folgendermaßen: Bringt man verrostete Eisenstäbe in Berührung mit Wasser, das bei Normaldruck mit Kohlendioxyd gesättigt, und dem so lange Kalkwasser zugesetzt worden ist, bis der entstehende Niederschlag von Calciumcarbonat nur noch langsam verschwindet, außerdem eine Spur von primärem Natriumsulfat oder Gips, so ist schon nach kurzer Zeit das Eisenion (als Oxydul) mit den üblichen Reagenzien nachweisbar.

Beim Anrühren des Zementes wird Kalk aus ersterem hydrolytisch abgespalten; gleichzeitig wird von dem Kalk die Kohlensäure aus der Luft aufgenommen. Diese beiden Substanzen, der Kalk und die Kohlensäure, bilden zunächst sauren kohlen-sauren Kalk, und dieser löst das Eisenoxyd auf. Durch den bei diesem Vorgange entstehenden Verbrauch von Kohlensäure in der den Zement umgebenden Luftschicht wird das chemische Gleichgewicht zwischen Kalk und Kohlensäure gestört, und es wird Kohlensäure von neuem herangezogen.

Diese Reaktion nun wird nach Rohland ganz wesentlich unterstützt und beschleunigt, wenn zugleich etwas saures schwefelsaures Natron oder Calciumsulfat (Gips) zugegen sind. Nun enthalten alle Portlandzemente Gips bis zu 2% und etwas Alkalisulfat. Es sind demnach auch die Substanzen im Zement vorhanden, die die oben beschriebene Reaktion beschleunigen und unterstützen. In diesen Vorgängen ist also die Ursache des Verschwindens des Rostes im Eisenbeton zu suchen.

Rohland spricht im allgemeinen von der Löslichkeit des Eisenoxyds, sagt aber dann, wie ersichtlich, daß das Eisen anfangs in Form von Oxydul gelöst worden sei, was zu der Anschauung führte, daß zunächst eine Reduktion des Eisenoxyds zu Eisenoxydul auf irgendeine Weise stattfindet. Über die Ursachen einer solchen Reduktion sagt Rohland nichts; es wird wohl zugegeben werden, daß unter den gegebenen Umständen eine Reduktion des Eisenoxyds wohl höchst unwahrscheinlich ist und, wie wir sehen werden, gar nicht angenommen zu werden braucht. Ich habe die Versuche von Rohland in verschiedener Weise wiederholt und dabei das von ihm tatsächlich Beobachtete größtenteils bestätigt gefunden. Mehrere mit starken Rostschichten überzogene Blechstreifen wurden in Bechergläser eingetaucht, in welchen sich folgende zwei Flüssigkeiten befanden: Die erste Flüssigkeit wurde erhalten, indem in Kalkwasser so lange Kohlensäure eingeleitet oder kohlen-saures Wasser zugefügt wurde, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Calciumcarbonat wieder gelöst war. Die zweite Flüssigkeit wurde erhalten durch Einbringen von Zementpulver in viel Wasser (200 g Zement in 2000 ccm Wasser), Abfiltrieren nach längerer Zeit und nunmehriges Einleiten von Kohlensäure bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages. Die erste Flüssigkeit stellt also wesentlich eine Lösung von doppeltkohlen-saurem Kalk dar; die zweite, eine Lösung, die außer doppeltkohlen-saurem Kalk noch vom Zement herrührende gewisse Mengen von Calciumsalzen und Alkalisulfaten enthält. Schon nach wenigen Stunden bemerkte man eine Lockerung der Rostschichte, so daß selbst bei vollständiger Ruhe Partikelchen des Rostes sich lösten und zu Boden

³⁾ Vgl. P. Rohland: Über das Verschwinden des Rostes im Eisenbeton. Tonindustriezeitung 33, 37 (1909); Stahl und Eisen 1909, S. 11: Die Entrostung des Eisens im Eisenbeton.

fielen. Die Rostschicht löste sich bei Wiederholung mit weiteren Mengen der obigen Lösungen zum großen Teil von den Blechstreifen ab. Ein Teil der vorsichtig abpipettierten Lösung, welche sich an der Oberfläche zweifellos durch Oxydation deutlich rötlich färbte und einen Niederschlag abschied, gab, mit Salzsäure angesäuert, mit Ferrieyankalium deutlich die Eisenoxydulreaktion; wurde ein Teil der abpipettierten Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so entstand sofort ein ziemlich reicher Niederschlag von Eisenhydroxyd. Daraus ist ersichtlich, so wie es Rohland beobachtete, daß Eisen sehr bald als Ferroion, also als Eisenoxydul, in Lösung übergeht. Die Flüssigkeit II, die aus Zement hergestellt wurde, scheint tatsächlich noch eine raschere Lösung des Eisens als Eisenoxyd zu bewerkstelligen. Es ist aber ersichtlich, daß nur Eisenoxydul, nicht aber Eisenoxyd, in Lösung ging, was aber hinreichte, die ganze Rostmasse zu lockern, so daß sie sich schließlich von selbst von der eigenen Unterlage loszulösen begann. Eine eigentliche Lösung von Eisenoxyd selbst durch Calciumhydrocarbonat, primärem Alkalisulfat und Calciumsulfat scheint jedoch nicht stattgefunden zu haben. Daß trotzdem bei diesen Versuchen von Rohland der Rost sich mehr oder minder, wie gesagt, von der Unterlage ablöste, ist wohl begreiflich. Die halbgebundene Kohlensäure (das Ion HCO_3^-) wirkte lösend auf das im Rost in größeren Mengen enthaltene Eisenoxydul; der Kalk des doppeltkohlensaurigen Kalkes zersetzte die im Rost enthaltenen Verbindungen der Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, dadurch wurde der ganze Zusammenhang des Rostes gestört, und da der Rost gewissermaßen eine organisch zusammenhängende Substanz darstellt, wurde er größtenteils vom Eisen losgelöst.

Ich halte es auch für höchst unwahrscheinlich, ja nahezu ausgeschlossen, daß es beim Anmachen und Abbinden des Zementes zur Bildung von saurem kohlensauren Kalk an der Berührungsstelle zwischen Eisen und Zement kommen kann, denn die Menge des abgeschiedenen Calciumhydroxyds ist im Verhältnis zu der Kohlensäure, welche überhaupt Zutreten kann, eine viel zu große. Selbst angenommen, daß an gewissen Stellen, bei reichlicher Berührung mit Luft, so viel Kohlensäure aufgenommen werden könnte, würde diese zur Erzielung des Effektes der Entrostung nur wenig beitragen. Es kann immerhin sein, daß anfangs der von Rohland beschriebene Vorgang ganz vorübergehend eintritt, zur konstanten Bildung von saurem kohlensauren Kalk sind jedoch die Bedingungen nicht vorhanden, da die aus dem Zement abgespaltene Kalkmenge relativ viel zu groß ist.

Die zweite, über die Entrostung des Eisens im Eisenbeton ausgesprochene Ansicht rührt von Dünkelberg in Wiesbaden her (Stahl u. Eisen 1909, II, 1318). Nach ihm nehmen alle Eisenerze aus der Luft Ammoniak durch kräftige Absorption auf, und auch der Eisenrost enthält bekanntlich Ammoniak, das im Kontakt mit dem Kalkhydrat des Betons zersetzt wird. Damit ist aber die Möglichkeit der Entstehung von salpetriger und Salpetersäure gegeben, und diese lösen den Rost auf, machen also das Eisen blank; denn der poröse Beton ist auch durch Absorption mit Sauerstoff genügend

geschwängert. Gegen diese Anschauung Dünkelbergs hat sich zunächst Rohland unter Anführung mehrerer gewichtiger Argumente ausgesprochen⁴⁾, ohne aber experimentelle Beweise gegen dieselbe zu erbringen. Dünkelberg hat an derselben Stelle darauf geantwortet, aber ebenfalls ohne experimentelle Belege für seine Anschauung anzuführen. Rohland geht von der nicht zutreffenden Annahme aus, daß im Rost selbst kein Ammoniak enthalten ist.

Die Anschauungen Dünkelbergs erschienen auch mir anfangs sehr hypothetisch, denn in den Fällen, wo Ammoniak in Gegenwart starker Basen, wie Kalk, sich in Nitrite und Nitrate umwandelt (siehe die Plantagensalpetererzeugung), dürften andere Ursachen als rein katalytische diese Umwandlung bewirken. Zu meiner Überraschung fand ich bei diesbezüglich angestellten Versuchen, jedoch die Angaben Dünkelbergs bis zu einem gewissen Grade bestätigt. Zwei der von Indra untersuchten Roste wurden mit der dreifachen Menge gebrannten Kalkes fein zerrieben, sodann mit Wasser befeuchtet, so daß die Masse erst nach einiger Zeit wieder trocken wurde, und dieses Gemisch an freier Luft längere Zeit liegen gelassen. Teile dieses Gemisches wurden nach verschiedenen Zeiträumen mit Wasser ausgezogen, und die Lösung in bekannter Weise auf salpetrige und Salpetersäure untersucht. Während in den ersten acht Tagen ein negatives Resultat sich ergab, wurden nach zwei bis drei Wochen sowohl Salpetersäure, als auch salpetrige Säure, namentlich⁵⁾ aber letztere ganz deutlich nachgewiesen. Die Möglichkeit einer Bildung dieser zwei genannten Substanzen bei Aufeinanderwirkung von Rost, Kalk und Feuchtigkeit, wie Dünkelberg angibt, ist tatsächlich vorhanden⁵⁾, insofern, da ja eine gewisse Luftmenge im Beton enthalten ist. Trotzdem halte ich die Anschauungen Dünkelbergs, daß auf diese Weise die Entrostung des Eisens durch Auflösung des Eisenoxyds in salpetriger und Salpetersäure bewirkt werden könnte, nicht für zutreffend, wenn auch die Möglichkeit der Bildung von Nitrit und Nitrat nach meinen Versuchen nicht mehr von der Hand zu weisen ist. In erster Linie würden diese sich bildenden Säuren sofort von dem überschüssigen Kalk gebunden werden, gewiß aber würde aus den Lösungen des Eisens durch den Kalk wieder Eisenhydroxyd entstehen und also die Zementschicht an der Berührungsstelle mit dem Eisen besonders rot gefärbt erscheinen. Nun ist aber mehrfach beobachtet worden (siehe insbesondere Rohland, Chem. Industr. 1910, 741), daß bei solemchem entrosteten Eisen an dem von demselben losgelösten Beton an der Berührungsstelle nur eine sehr schwache Färbung zu beobachten war.

Die dritte Anschauung über die Ursachen der Entrostung entwickelte der um die Chemie der Mörtelsubstanzen so hoch verdiente Dr. Michailisen in seiner Broschüre: „Der Erhärtungs-

⁴⁾ Stahl u. Eisen 1909, II, 1783.

⁵⁾ Ich enthalte mich vorläufig jeder Anschauung über diese tatsächlich gegen meine Annahme erfolgte Oxydation des Ammoniaks durch den Rost. Möglicherweise sind hier auch bakterielle Wirkungen (der Rost kann diese Organismen enthalten) mit im Spiele.

prozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel“, Dresden 1909. Nachdem er eingangs derselben den sauren Charakter des Eisenoxydhydrats an einer Reihe von Tatsachen erörterte, weshalb er diesem Körper den Namen eisenige Säure beilegen möchte, bespricht er dann die Darstellung des Tricalciumhydroaluminats und des Tricalciumhydroferrits. Das Aluminat stellte er unter anderem dar, indem er rein ausgewaschenes, gefälltes kolloidales Tonerdehydrat mit einem großen Überschuß von Kalkwasser durchschüttelte. Und in derselben Weise gelang es ihm, das Tricalciumhydroferrit aus dem in der Kälte gefällten und rein ausgewaschenen Eisenoxydhydrogel darzustellen. Michaelis sagt schließlich: „Auf der Bildung dieses Kalkhydroferrits beruht es, daß verrostetes Eisen in Kalk- und Zementmörtel vom Rost befreit wird und in blankes, wie abgebeiztes oder abgescheuertes Eisen übergeht.“

Es muß hier speziell darauf hingewiesen werden, daß nicht nur im Zement und Beton die Entrostung des Eisens, sondern auch im gewöhnlichen Kalkmörtel bis zu einem gewissen Grade stattfindet. Nach den von Michaelis beobachteten Tatsachen hat diese Anschauung über diese Ursachen der Entrostung gewiß große Wahrscheinlichkeit für sich. Es war jedoch notwendig, nachzuweisen, daß Kalkhydrat als solches, oder daß beim Anmachen von Zement mit Wasser nebst anderen Substanzen sich bildendes Kalkhydrat auf Rost tatsächlich chemisch verändernd einwirkt bzw. Eisenoxyd direkt in irgendeine Verbindungsform dabei überführt. Um dieses zu erweisen, folgte ich der Annahme, daß, wenn Eisenoxyd im Rost durch Kalk gebunden wird, es dadurch gewissermaßen aufgeschlossen und in gewissen Agenzien leichter löslich als Rosteisenoxyd selbst gemacht wird. Wenn diese Annahme zutrifft, müßte Rost an irgendein schwaches Lösungsmittel nach der Behandlung mit Kalk mehr Eisenoxyd abgeben als für sich allein. Als ein solches Lösungsmittel erschien mir anfangs am geeignetsten verd. Essigsäure ungefähr von der Stärke von 18%; dieselbe löste in der Kälte verhältnismäßig wenig Eisenoxyd bzw. Eisenoxydul aus dem Rost auf. Es wurden nun zunächst folgende zwei Versuche angestellt: 3 g eines zerriebenen Rostes, Nr. I, wurden mit 6 g gebranntem Kalk gut verrieben, die Masse sodann mit Wasser befeuchtet, wodurch also das Calciumoxyd in der Mischung in Calciumhydroxyd überging. Dieses dann eintrocknende Gemisch wurde dann durch ungefähr 4 Stunden stehen gelassen. Die Masse wurde nun in 300 ccm obiger Essigsäure vollständig eingetragen, und zu gleicher Zeit wurden 3 g Rost allein in dieselbe Quantität derselben Essigsäure eingebracht und die Gemische gleichzeitig unter häufigem Umschwenken stehen gelassen. Bei dem Gemisch von Rost und Kalk gelangte entschieden weniger Essigsäure zur lösenden Einwirkung, da ja ein nicht unbeträchtlicher Teil derselben durch den Kalk (6 g) neutralisiert wurde. Von diesen zwei Flüssigkeiten wurden nun zwei gleiche aliquote Teile (je 100 ccm) abfiltriert und in diesen Flüssigkeiten mit Ammoniak das Eisenoxyd gefällt, nachdem vorher ev. in Lösung befindliche geringe Mengen von Eisenoxydul, durch Erwärmen mit ein paar Tropfen Salpetersäure zu Eisenoxyd oxydiert worden waren.

Dabei wurden erhalten aus dem Rost pro Gramm 0,0156 g = 1,56% Eisenoxyd, aus dem Gemisch von Rost und Kalk pro Gramm 0,0246 g = 2,46% Eisenoxyd. Es ist daraus ersichtlich, daß eine relativ nicht unbeträchtliche Zunahme, nämlich 0,90%, des in verd. Essigsäure löslich gewordenen Eisenoxyds stattgefunden hat. Beim zweiten Versuche wurden in gleicher Weise mit dieser verd. Essigsäure einerseits 10 g eines Zementes, andererseits ein Gemenge von 3 g Rost mit 10 g Zement nach entsprechender Befeuchtung und mehrstündigem Stehenlassen mit gleichen Mengen dieser verd. Essigsäure behandelt. In gleichen aliquoten Teilen des Filtrates dieser Flüssigkeiten wurde nun mit Ammoniak Tonerde und Eisenoxyd gefällt (da ja der Zement viel Tonerde an verd. Essigsäure abgibt). In den ausgewaschenen Niederschlägen wurde die Menge des Eisens maßanalytisch bestimmt. Hierbei ergab sich, daß aus dem Zement allein 3,70% Eisenoxyd, aus dem Rost 1,56% und aus dem Gemisch beider bei dem Versuche 6,07% Eisenoxyd gelöst wurde. Also abermals um 0,81% Eisenoxyd mehr als dem Rost und Zement allein entsprachen, obzwar auch hier der in den 10 g des Zementes enthaltene Kalk einen Teil der Essigsäure neutralisierte. Würde dies nicht geschehen, so würde die Menge des durch die Einwirkung des Kalkes bzw. Zementes löslich gemachten Eisenoxyds gewiß eine noch größere sein.

Ich habe dann weiter einige Versuche mit kalischer Zuckerlösung durchgeführt⁶⁾; dieselbe löste aus dem Rost selbst nur minimale Mengen von Eisen auf, in der nach einiger Einwirkung abfiltrierten Lösung waren durch Schwefelammonium⁷⁾ nur Spuren von Eisen nachzuweisen. Auf gebundenes bzw. aufgeschlossenes Eisenoxyd wirkt jedoch kalische Zuckerlösung lösend, indem sich ein komplexes Eisenoxydsaccharat bildet. Deshalb gibt Zement selbst an kalische Zuckerlösung gelöstes Eisenoxyd ab. Bei einem Versuche wurde das auf diese Weise aus dem Zement durch die Zuckerlösung gelöste Eisenoxyd quantitativ bestimmt. Ein Gemisch derselben Menge dieses Zementes wurde mit bestimmten Mengen Rost zusammengebracht, befeuchtet und längere Zeit stehen gelassen; dann wurde kalische Zuckerlösung (1000 ccm 20%ige Zuckerlösung mit 500 ccm 10%iger Kalilauge) auf das Gemisch längere Zeit (ca. zwei Tage) einwirken gelassen und in aliquoten Teilen des Filtrates das Eisen quantitativ bestimmt; dabei ergab sich bei Zement allein eine Menge von 4,57% Eisenoxyd, bei dem Gemisch von Zement und Rost eine solche von 6,54%, dabei eine Zunahme des durch die Einwirkung des Zementes auf Rost chemisch gebundenen und dadurch löslich gewordenen Eisenoxyds von 1,97%⁷⁾.

Zweifelsohne ist das Resultat des Versuches mit kalischer Zuckerlösung ein richtigeres, da bei den Versuchen mit Essigsäure die neutralisierende

⁶⁾ Bekanntlich verhindert Zucker die Fällung des Eisenoxydes in Lösungen durch Ätzkali.

⁷⁾ Bei einem zweiten Versuche löste die kalische Zuckerlösung aus dem Zement 4,80%, aus dem Gemisch von Rost und Zement 6,30% Eisenoxyd auf; die Menge des durch die Einwirkung des Zementes im Rost löslich gewordenen Eisenoxyds betrug daher 1,50%.

Wirkung des Kalkes der Lösung des Eisenoxys in der Essigsäure entgegenwirkte.

Aus diesen Versuchen ist wohl zu schließen, daß bei entsprechender Einwirkung des Kalkhydrates auf Rost eine gewisse Menge des Eisenoxys aus demselben in eine gewissermaßen aufgeschlossene Verbindung, also in ein Kalkhydroferrit, übergeht.

Die Anschauung Michaelis', daß die Entrostung des Eisens auf diese Bildung von Kalkhydroferrit zurückzuführen ist, trifft allerdings nicht im vollsten Maße zu, indem nur ein Teil des Eisenoxys in dieser Weise gebunden wird, kommt aber entschieden, wie ich glaube, der Wahrheit am nächsten. Der Kalk wirkt zersetzend auf alle im Rost enthaltenen salzartigen Verbindungen, indem er die sauren Bestandteile derselben bindet. Als eine solche Verbindung ist aber auch das stets in gewissen Mengen vorhandene Eisenoxyduloxyd zu betrachten. Der Kalk zersetzt dasselbe und bildet mit dem Eisenoxyd ein Calciumhydroferrit. Zum mindesten geht dieses Eisenoxyd gewiß in diese aufgeschlossene, durch kalische Zuckerlösung sich lösende Form über. Auch die basischen Kalksilicate, die sich beim Anmischen und Erhärten des Zementes bilden, können auf das Eisenoxyd des Rostes infolge dessen saurer Natur bindend und aufschließend einwirken. Es ist also mit Sicherheit oder zumindest mit sehr großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß im Sinne der Anschauungen von Michaelis wenigstens ein Teil des Eisenoxys im Rost zu einem Kalkhydroferrit gebunden wird; da die vorhandenen, mehrfach angeführten sauren Bestandteile des Rostes ebenfalls vom Kalk gebunden werden, so wird dadurch eine völlige Lockerung und Loslösung der fest zusammenhängenden Rostschicht bewirkt. Vielleicht sind im Eisenbeton selbst der entstehende Druck und andere Momente begünstigend auf diese zweifellos partielle Bindung des Eisenoxys, so daß unter diesen Umständen sich noch größere Mengen des Ferrits, als dem Eisenoxyduloxyd entsprechen, bilden. [A. 112.]

Widerstandsmaterial mit variablem Temperaturkoeffizienten.

Von Dr. HEINRICH KÖRBER, Linz a. Donau.

(Eingeg. d. 1./5. 1911.)

Als elektrische Widerstände finden heute Metallwiderstände, so z. B. aus Eisen, Platin, Manganin, Nickelin, Kruppin und anderen Legierungen ausschließliche Verwendung. Alle diese Materialien haben bis auf Manganin, das einen sehr geringen negativen Temperaturkoeffizienten hat, einen positiven Temperaturkoeffizienten und dienen als Drosselwiderstände und Heizkörper. Widerstände mit negativem Temperaturkoeffizienten, die einer dauernden Erwärmung bis 500° ohne Änderung des Charakters ausgesetzt werden können, sind bis heute unbekannt. Die Nachteile der oben angeführten und zu Widerständen verwendeten Materialien bestehen einerseits in ihrer großen Raumbeanspruchung, andererseits in der chemischen Veränderung, der Oxydation, die dieselben beim Durchgang des

elektrischen Stromes erleiden. Es tritt nach einiger Zeit beim Gebrauch ein Brüchigwerden der Widerstände ein. Insbesondere zeigt sich dieser Übelstand bei allen Heizkörpersystemen, bei denen Drahtwiderstände Verwendung finden. Durch die chemische Veränderung ist die nach einiger Zeit auftretende größere Stromaufnahme, und dadurch die unökonomische Wirkung der Widerstände, d. i. der Heizkörper, bedingt. Von allen jetzt im Gebrauch befindlichen Widerständen, die auch zu Heizzwecken dienen, wie: Freidrahtöfen, Heizkörper mit isolierten Leitern, leuchtenden Heizkörpern, weichen die von Parvillié frères, Paris, hergestellten metallkeramischen Widerstände vollständig ab. Da gerade dieser Art Widerstände ebenso wie den später näher beschriebenen eine Kombination von Leitern und Nichtleitern, die auf chemischem Wege erreicht wird, zugrunde liegt, so möchte ich etwas näher darauf eingehen. Das Verfahren, das Parvillié frères anwenden, ist ungefähr folgendes: Nickel wird mit Quarz, Kaolin unter Zugabe von Flußmitteln zur Verhütung der Oxydation des Metalles bei hoher Temperatur geschmolzen, und die erhaltene Masse durch hydraulischen Druck in Platten oder Stäbchen gepreßt. Die Enden der Stäbe werden mit Messinghülsen versehen und zwischen Klemmen gespannt. Die aus solchen Widerständen hergestellten Heizkörper ermöglichen zwar anfangs ein rasches, scharfes Hochheizen, nach kurzer Zeit jedoch läßt die Wärmeabgabe nach, bzw. die Widerstände schmelzen durch. Der Grund, warum dieses Material von so kurzer Lebensdauer ist, liegt in zwei Ursachen: 1. In der Verwendung eines unedlen Metalles, 2. in den schlechten Kontakten. Das angewendete Nickel oxydiert sich nämlich nach kurzer Zeit beim Durchgang des elektrischen Stromes zu Nickeloxyd, das leitungsunfähig ist und an den Stellen, wo diese Oxydation rascher eintritt, findet ein Schmelzen, und damit ein Unbrauchbarwerden der Widerstände statt. Was nun die Kontakte betrifft, so reichert zwar Parvillié, um die Funkenbildung an den Kontakten zu vermeiden, die Enden desselben mit Metallpulver, d. i. in diesem Falle Nickel, an. Durch das Einklemmen der Widerstände in Metallklemmen ergibt sich notwendigerweise ein Übergangswiderstand zwischen Klemme und Widerstand und kommt durch starkes Erwärmen zum Ausdruck. Durch die Anreicherung mit unedlem Metall, dem Nickel, erzielt er keinen Vorteil, da ja auch hier Oxydation und notwendigerweise ein Durchschmelzen der Kontaktstellen eintritt.

Aus langwierigen Versuchen hat sich ergeben, daß die Hauptbedingungen für ein Widerstandsmaterial, daß bei hohen Temperaturen 600° konstant sein soll, die Verwendung eines Edelmetalles, sowie vollkommen einwandfreie Kontakte sind. Die neuen Widerstände mit variablen Temperaturkoeffizienten enthalten nun als Hauptleiter ein Edelmetall, in diesem Falle Silber. Die Schwierigkeit bestand nun darin, dieses Metall in der nötigen Menge an die noch zuzusetzenden Metalloxyde, die den Charakter des Widerstandsmaterials bedingen, zu binden.

Zu diesem Zwecke wurde metallisches Aluminium bzw. Magnesium in Anwendung gebracht. Das Herstellungsverfahren, das durch Patente geschützt ist, besteht in folgendem: Ein Edelmetall,