

treffend nachgewiesenen Behauptungen bezüglich der heißen Teerscheidung, der Reaktionswärme, der Verarbeitung des fixen Ammoniaks bereits als scheinbar erwiesene Tatsachen in zusammenfassende Werke übergegangen, wie in Lunge-Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, II. Bd., 5. Aufl., wo auch die einzelnen Verfahren fast ständig in falscher geschichtlicher Reihenfolge aufgeführt werden. [A. 180.]

## Die Korrosion des Bleis im Kalkmörtel und das vermeintliche Peroxyd in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat.

Von HUGO DITZ.

(Mitteilung aus dem anorganisch-technologischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule in Prag.)

(Eingeg. 25.8. 1918)

Vor etwa 9 Jahren hatte N. Tarugi<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat ein Peroxyd entsteht, dem er die Formel  $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  zuschrieb, und auf dessen Vorkommen im gelöschten Kalk eine neue Theorie der Chlorkalkbildung basierte, die von mir<sup>2)</sup> seinerzeit kritisch besprochen wurde. Ohne damals die von ihm beobachteten Reaktionen und ihre Deutung, bestehend in der möglichen Bildung eines Peroxydes im Kalkhydrat, in Zweifel zu ziehen, konnte ich den Nachweis erbringen, daß ein solches im Kalkhydrat etwa vorhandenes Peroxyd bei der Chlorkalkbildung nicht die von Tarugi vermutete Rolle spielen könnte, und die von ihm aufgestellte Formel für den Chlorkalk, wie sich schon rechnungsmäßig nachweisen ließ, unrichtig sein müsse. Im Vorjahr gelangte nun W. Vaubel<sup>3)</sup>, anscheinend ohne Kenntnis der Veröffentlichung Tarugis, auch zu der Schlußfolgerung, daß bei der Einwirkung der Luft auf Kalkhydrat ein Peroxyd entstehe, und er versuchte, damit die Korrosion von Blei durch Kalkmörtel und die desinfizierende Wirkung des Kalkhydrates zu erklären. Da die Bildung von Calciumperoxyd durch direkte Einwirkung von Sauerstoff auf Calciumperoxyd selbst bei höherer Temperatur und hohem Druck nur bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen beobachtet werden konnte<sup>4)</sup>, seine Entstehung bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur daher einigermaßen auffallend war, ferner die für den Nachweis des angeblich beobachteten Peroxydes von Tarugi und Vaubel durchgeführten Reaktionen gewisse Unstimmigkeiten zeigten, so sah ich mich veranlaßt, diese Beobachtungen einer Nachprüfung zu unterziehen. Dabei konnte ich feststellen<sup>5)</sup>, daß die von den genannten Verfassern mitgeteilten Reaktionen, soweit ich sie bestätigen konnte, nicht auf vorhandenes Peroxyd, sondern auf den Eisengehalt des Kalkhydrates bzw. das darin infolge der Einwirkung der Luft gebildete Nitrit zurückzuführen sind, und daß auch das von Vaubel<sup>6)</sup> behauptete Vorkommen eines Superoxyds im Aragonit sehr unwahrscheinlich und durchaus unbewiesen ist.

Gegen diese meine Feststellungen wandte sich nun Vaubel<sup>7)</sup> in einer kürzlich erschienenen Abhandlung, in der er auf Grund seiner früheren und einiger neuen Versuche nochmals zu der Schlußfolgerung gelangt, „daß in dem gelöschten Kalk und auch im Aragonit Superoxydbildung stattfinden kann, und daß dieses Superoxyd sich mit einer ganzen Reihe von Reaktionen nachweisen und auch quantitativ bestimmen läßt.“ Auch diese neuen Versuche Vaubels wurden von mir nachgeprüft; ich konnte feststellen, daß sämtliche von ihm für den Nachweis des Peroxydes im Kalkhydrat

mit angeblich positivem Erfolg angewendeten Reaktionen für diesen Zweck ungeeignet sind, von ihm in unrichtiger Weise interpretiert und fälschlich einem vorhandenen Peroxyd zugeschrieben worden sind<sup>8)</sup>. Ferner konnte ich den Nachweis erbringen, daß seine sämtlichen in den bisherigen Veröffentlichungen angegebenen Resultate der „quantitativen“ Bestimmung des vermeintlichen Superoxyds im Kalkhydrat schon aus dem Grunde unrichtig sein müssen, da die Anwendung seiner Methode prinzipiell unstatthaft ist.

Während schließlich Vaubel wieder behauptet, daß er Nitrit im Kalk nicht nachweisen konnte, habe ich in einer mit F. Kanhäuser durchgeföhrten Arbeit, deren Ergebnisse an anderer Stelle<sup>9)</sup> mitgeteilt werden, gezeigt, daß auch schon von anderer Seite wiederholt beobachtet worden ist, daß alkalische Substanzen Stickstoffsäuren ( $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$ ) aus der Luft aufnehmen, und daß die Entstehungsursachen dieser Verbindungen schon seit langer Zeit Gegenstand von Untersuchungen und vielfacher Kontroversen waren. Ferner haben wir die Art der Bildung von Nitrit und Nitrat in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat auch in quantitativer Hinsicht untersucht und ermittelt, welche Mengen von Stickstoffverbindungen bei verschieden lang andauernder Lufteinwirkung aufgenommen werden, in welchem Verhältnis die Menge des gebildeten Nitrites zu der des Nitrates und schließlich die der aufgenommenen Stickstoffverbindungen zu der absorbierten Kohlensäure stehen. Da wir in sechs Kalkproben die Mengen der aufgenommenen Stickstoffsäuren, und zwar nach verschiedenen Methoden (auch durch Reduktion zu Ammoniak) bestimmten, so glaube ich die Hoffnung nicht aufgeben zu müssen, daß auch Vaubel sich früher oder später mit dieser Tatsache befrieden und sich schließlich auch von der Unrichtigkeit seiner sämtlichen, die Bildung eines Peroxydes in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat betreffenden Angaben, überzeugen wird. Diese Zuversicht meinerseits kann auch durch die letzte in dieser Z.<sup>8a)</sup> veröffentlichte Mitteilung Vaubels, betitelt: „Die Korrosion des Bleis durch Kalkhydrat“, die in folgendem besprochen werden soll, nicht erschüttert werden.

In dieser Abhandlung führt Vaubel nach einigen einleitenden, seine und seine vorausgehenden Veröffentlichungen betreffenden Angaben, die durch meine oben angeführten Bemerkungen erledigt sind, zunächst eine Arbeit von Moritz Traub<sup>10)</sup> über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffsuperoxydmenge an. Dieser hatte, um das bei der Autoxydation des Zinks (in Form von Amalgam) gebildete Wasserstoffsuperoxyd der reduzierenden Wirkung des Metalls zu entziehen, den Prozeß in Gegenwart alkalischer Erden, speziell Kalk, durchgeföhr, wodurch das entstehende  $\text{H}_2\text{O}_2$  als unlösliches Calciumperoxyd niedergeschlagen wurde, auf welches Zinkamalgam nur wenig einwirkt. Vaubel sagt nun: „Jedenfalls ist aber durch diesen Versuch erwiesen, daß

8) So darf die von ihm durchgeführte Reaktion mit KJ-Stärke (in salzsaurer Lösung) bei Anwesenheit von Ferriisen (so wie bei Gegenwart von Nitrit) nicht angewendet werden; die Reaktion mit Benzidin in essigsaurer Lösung ist für den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in wässriger Lösung an und für sich unverwendbar und die von Vaubel hierbei beobachtete Blaufärbung ist sehr wahrscheinlich auf den Mangangehalt seines Kalkes zurückzuführen; die dritte, von ihm angewandte Reaktion, mit m-Phenyldiamin in essigsaurer Lösung (wobei er eine carminrote Färbung beobachtete), kann bei Gegenwart von Ferriisen und Mangan (im Kalk) nicht verwendet werden, da schon diese Verunreinigungen bei Durchführung der Reaktion Rotfärbungen verursachen. Ferner konnte ich feststellen, daß, entgegen seinen Angaben, die Titansäurereaktion zum Nachweis von Peroxyd im Kalkhydrat (für sämtliche von Vaubel angeblich gefundenen Mengen) als charakteristisch und unbedingt zuverlässig anzusehen ist, und daß mit dieser Reaktion auch nach 40- und 100-tägiger Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat Superoxyd nicht nachgewiesen werden konnte. Näheres über diese Versuche wird im J. prakt. Chem. [2] 88, 443 (1913) mitgeteilt.

9) H. Ditz und F. Kanhäuser, J. prakt. Chem. [2] 88, 443 (1913).

8a) W. Vaubel, Angew. Chem. 26, 1, 423 (1913).

10) Moritz Traub, Ber. 26, 1472 (1893).

1) N. Tarugi, Gaz. chim. 34, II, 254 (1904); Angew. Chem. 18, 104 (1905).

2) H. Ditz, Angew. Chem. 18, 1690 (1905).

3) W. Vaubel, Angew. Chem. 25, 2300 (1912).

4) Vgl. F. Bergius, Nernst-Festschrift 1912, 68; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1001; Fr. Fischer u. H. Ploetze, Z. anorg. Chem. 73, 13 (1912).

5) H. Ditz, J. prakt. Chem. [2] 87, 208 (1913).

6) W. Vaubel, J. prakt. Chem. [2] 86, 366 (1912).

7) W. Vaubel, J. prakt. Chem. [2] 88, 61 (1913).

Zink bei der Oxydation Wasserstoffsperoxyd bildet. Das gleiche gilt für Blei, wie schon Schönbein gefunden hat. Weiterhin ist nachgewiesen, daß das gebildete Wasserstoffsperoxyd sich leicht an Kalkhydrat anlagert und Calciumperoxyd bildet.“ Die weiteren Bemerkungen, die Vaubel nun daran knüpft, enthalten die seltsamsten Widersprüche; ohne irgendwelche neue Versuche durchzuführen, werden Hypothesen aufgestellt, die zum Teil zu seinen früher gemachten Angaben im Gegensatz stehen, und bei welchen auch zuweilen Ursache und Wirkung miteinander verwechselt werden.

Die von ihm zitierten Beobachtungen von Schönbein und Traube stehen, wie er meint, mit seinen „durchaus nicht im Widerspruch“, sollen aber nicht günstig für meine Auffassung sein, daß Calciumperoxyd sich nur unter erschwerenden Umständen bildet. Er übersieht dabei vollständig (im Widerspruch mit seinen eigenen, oben erwähnten Angaben), daß hier zwei Reaktionen nach einander stattfinden, indem primär bei der Autoxydation des Metalls (unter bestimmten Verhältnissen)  $H_2O_2$  entsteht, und dieses sekundär bei Anwesenheit von Kalk Calciumperoxyd bilden kann. Letzteres entsteht also aus primär gebildetem Wasserstoffperoxyd, ein Vorgang, der im Prinzip der üblichen Darstellungsart des hydratwasserhaltigen Calciumperoxydes auf nassem Wege entsprechen würde. Da bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat (allein) bei gewöhnlicher Temperatur der primäre Vorgang, die Autoxydation des Metalls, demnach auch die Bildung von  $H_2O_2$ , nicht eintritt, so kann selbstverständlich auch der sekundäre Vorgang, die Bildung des Calciumperoxydes aus dem  $H_2O_2$ , nicht nachfolgen. Die Beobachtungen von Schönbein und Traube stehen demnach mit der direkten Bildung von Calciumperoxyd aus Calciumoxyd und Sauerstoff und mit der angeblichen Bildung eines Peroxydes im Kalkhydrat bei der Einwirkung der Luft auch nicht im geringsten Zusammenhang.

Diese Erwägungen scheint Vaubel nicht angestellt zu haben, wenigstens gibt er diesbezüglich nichts an und begnügt sich mit der Bemerkung, daß die Beobachtungen von Schönbein und Traube mit seinen „durchaus nicht im Widerspruch“ stehen. Trotzdem hält er es für nötig, die Frage zu diskutieren: „Woher kommt die Superoxydbildung im Kalkhydrat?“ Er bemerkt nun hierzu, daß er schon früher vermutet habe, ohne es in seiner ersten Abhandlung auszusprechen, „daß der Eisengehalt hiebei eine Rolle spielen könnte.“ Obwohl aus seiner ersten Abhandlung nicht hervorgeht, daß Vaubel damals auch nur von der Gegenwart des Eisens in seinem Kalkhydrat (aus Marmor) sichere Kenntnis hatte, so wäre es meiner Ansicht nach empfehlenswerter gewesen, wenn er diese „Vermutung“ damals und später beim qualitativen Nachweis und der „quantitativen“ Bestimmung des vermeintlichen Peroxydes in Berücksichtigung gezogen hätte, statt ihr jetzt bei der Bildung des Superoxydes eine „Rolle“ zuzuweisen<sup>11)</sup>. Ich will ganz davon absehen, daß seine beiden für den Übergang von  $FeO$  zu  $FeO_2$  und dessen weitere Einwirkung auf Kalkhydrat unter Bildung von Calciumperoxydhydrat und  $Fe_2O_3$  angegebenen Gleichungen a) und b) Formeln enthalten, die hinsichtlich der zum Teil angenommenen Ein-

wertigkeit des Sauerstoffes etwas fremdartig anmuten. Auch das von ihm anscheinend übersehene, Moment, daß, bei Annahme dieser Bildungsmöglichkeit des Peroxydes, in einem Eisenfreien Kalkhydrat bei der Einwirkung der Luft kein Peroxyd entstehen könnte, während gerade Taugi (a. a. O.) angegeben hatte, daß sein Kalkhydrat eisenfrei war, und er trotzdem die auf Peroxyd hindeutenden Reaktionen angeblich beobachteten konnte, sei nur nebenbei erwähnt. Vaubel selbst hat, wie er angibt, zur Prüfung der in seinen Gleichungen gemachten Annahme einige quantitative Versuche ausgeführt, und diese ergaben, „daß etwa ein Drittel der Menge Eisen vorhanden war, als dem vorher für Superoxyd verbrauchten Permanganat entsprach, wobei jedoch zu bemerken ist, daß der Permanganatverbrauch für Superoxyd höher ist als der Verbrauch an Jodkalium“<sup>12)</sup>. Dieser Befund (wieder davon abgesehen, daß die „quantitativen“ Bestimmungen a priori unrichtig sind) würde aber durchaus nicht für die Richtigkeit seiner Gleichungen sprechen. Denn gemäß diesen müßte doch das Kalkhydrat für jedes Molekül  $CaO_2$  ein Molekül  $Fe_2O_3$  enthalten, während nach Vaubel nur etwa ein Drittel dieser Eisenmenge vorhanden war. Ferner fand er durch Titration mit Permanganat mehr Superoxyd als jodometrisch; tatsächlich müßte er aber, wenn seine Gleichungen zu recht bestehen würden, jodometrisch doppelt soviel als durch Permanganat erhalten, indem (abgesehen vom vorhandenen Nitrit) durch Permanganat nur das „Superoxyd“, jodometrisch (bei richtiger Durchführung der Methode) aber gleichzeitig auch das Eisenoxyd bestimmt werden würde.

Vaubel nimmt ferner an, daß das Eisen im Kalkhydrat ursprünglich als Ferrooverbindung anzunehmen sei, gibt aber keinen für diese Ansicht sprechenden Versuch an. Wie in meiner erwähnten mit F. Kanhäuser durchgeführten Arbeit angegeben wird, ist diese Annahme aber durchaus nicht sichergestellt. Wir bestimmten in einem Kalkhydrat (aus Marmor, das der Luft nicht ausgesetzt war) den Gehalt an Ferrieisen direkt (jodometrisch) und indirekt (durch Subtraktion des direkt ermittelten Ferroeisens vom gesamten Eisen) und fanden so: 0,040% Ferrieisen neben 0,002% Ferroeisen, wonach in diesem Kalkhydrat nur 5% des gesamten Eisens als Ferroeisen vorhanden waren. Ohne diese Feststellung verallgemeinern zu wollen, soll nur bemerkt werden, daß, je geringer der ursprüngliche Eisenoxydulgehalt im Kalkhydrat wäre, desto geringer (gemäß den Gleichungen Vaubels) die Menge des angeblich gebildeten Superoxydes und desto größer die Menge des vorhandenen (gesamten) Eisens gegenüber dem Superoxydgehalte sein müßte, Folgerungen, welche die oben erwähnten Widersprüche noch vergrößern würden. Da Vaubel seine ursprüngliche Behauptung, daß das Peroxyd bei direkter Einwirkung der Luft auf Kalkhydrat (bzw. wie in der ersten Abhandlung angegeben ist, „beim Eintrocknen bzw. bei der Aufnahme von Kohlendioxyd oder gleichzeitig mit dieser“) entsteht, anscheinend fallen gelassen hat die nun dem Eisengehalt dabei zugedachte Rolle nach dem Gesagten voraussichtlich fallen lassen dürfte, so kann ich vorläufig davon absehen, die beiden Gleichungen, die er für die „Wirkung des Kalkhydrates auf Blei“ aufstellt, in Beziehung zu ziehen<sup>13)</sup>.

In meiner ersten Abhandlung hatte ich (S. 222) darauf hingewiesen, daß über das Verhalten von Blei gegenüber Zement, Beton usw. schon von anderer Seite Untersuchun-

<sup>11)</sup> Hier sei noch auf einige andere Angaben, die mit solchen aus seinen früheren Abhandlungen im Widerspruch stehen, hingewiesen. So sagt z. B. Vaubel jetzt: „Ich hatte dies vorhandene Superoxyd als beschleunigenden Faktor der Korrosion des Bleis angesehen“ während es in seiner ersten Abhandlung heißt: „Dieses Superoxydhydrat ist unzweifelhaft die Ursache der starken Korrosion der Bleiröhren.“ Beschleunigender Faktor und Ursache bedeuten doch nicht das gleiche! Seine vorletzte Abhandlung (J. prakt. Chem. [2] 88, 72 [1913]) schließt Vaubel mit dem Satze: „Die Möglichkeit einer katalytischen Wirkung des Eisens bei der Bildung des Superoxydes ist zuzugeben.“ In der letzten Abhandlung werden aber (wenige Wochen später) zwei Gleichungen angegeben, gemäß welchen das angeblich ursprünglich vorhandene  $FeO$  schließlich in  $Fe_2O_3$  übergehen soll, was wieder mit einer „katalytischen“ Wirkung des Eisens im Widerspruch steht.

<sup>12)</sup> Es sollte hier wohl richtig heißen: „als der Verbrauch an Thiosulfat für das ausgeschiedene Jod.“

<sup>13)</sup> Auffallend ist, daß Vaubel nicht versucht, die von ihm zitierten Beobachtungen von Schönbein und Traube direkt für die Korrosion des Bleis durch Kalk heranzuziehen. Vielleicht unterblieb dies aus dem Grunde, da er dann von der direkten Bildung des Calciumperoxydes aus Kalkhydrat und Luftsauerstoff (mit oder ohne Mitwirkung des Eisens) ganz absehen könnte und nur die der Autoxydation des Bleis ev. folgende (sekundäre) Bildung des Peroxydes in Betracht zu ziehen hätte. Allerdings könnte dann dieses Peroxyd (falls es in dieser Weise entstehen würde) die Korrosion des Bleis nicht verursachen, sie auch kaum beschleunigen, und selbstverständlich durfte der Nachweis des ev. so gebildeten Peroxydes, nach dem oben Gesagten, nicht mit Hilfe der von Vaubel angewendeten Reaktionen erfolgen.

gen durchgeführt worden sind und (z. B.) auf Arbeiten von P. R o h l a n d<sup>14)</sup> und E. H e y n<sup>15)</sup> hingewiesen. Aus der letzterwähnten Arbeit macht nun V a u b e l (ohne meinen Hinweis auf die Abhandlung zu erwähnen) einige Angaben und versucht, die starke Einwirkung von Calciumcarbonat und -sulfat auf Blei durch die Annahme zu erklären, „daß das Calciumion wenigstens intermediär auch in diesen Verbindungen leicht Superoxyd bildet, welch letzteres aber seinen Sauerstoff rasch an weiteres Blei abgibt.“ Nach dem früher Gesagten, und zumal V a u b e l selbst bei Wiederholung der Versuche Superoxydbildung hierbei nicht beobachten konnte, ist eine Bemerkung darüber wohl nicht nötig.

Dagegen will ich V a u b e l noch anderes „weiter aufgefundenes Material“ über die Korrosion des Bleis durch Kalkhydrat zur Verfügung stellen. So hat z. B. M a x B a m b e r g e r<sup>16)</sup> schon vor mehr als 30 Jahren in einer Abhandlung, betitelt: „Zur Kenntnis der Wirkung des Zementes auf Wasserleitungsröhren aus Blei,“ über die Untersuchung eines Bleirohrs, welches 5 Jahre in einem Verputz von Portlandzement gelegen hatte, berichtet und darüber u. a. folgendes mitgeteilt: „Dieser Überzug im Bleirohr scheint durch die Wirkung des Sauerstoffes der Luft im Verein mit jener des im Mörtel enthaltenen Kalkes gebildet worden zu sein, wobei daran erinnert werden mag, daß schon B e s n o u<sup>17)</sup> beobachtete, daß Blei von Kalkwasser sehr angegriffen wird.“ Ferner sei erwähnt, daß auch G. v. K n o r r e<sup>18)</sup> schon vor längerer Zeit eine Arbeit: „Über die Korrosion von Bleiröhren, welche im Mauerwerk oder in der Erde liegen,“ veröffentlicht hat. Er hatte Versuche darüber durchgeführt, welchen Einfluß Luft, Wasser, Kalkwasser, Mörtel, Erde und Zement auf die Korrosion von Bleiröhren haben, und äußert sich über den Chemismus des Prozesses wie folgt: „Der chemische Vorgang ist der, daß sich unter dem Einfluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit gebildetes Bleioxyd in Kalkwasser löst und wieder zum Teil als wasserfreies, gelbes Oxyd auf dem Blei niederschlägt. Ein solcher gelber Niederschlag kann sich mithin auch auf Bleiröhren bilden, welche mit Calciumhydroxyd enthaltendem Mörtel oder Zement bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit in Berührung kommen<sup>19)</sup>.“

Ich hatte in meiner ersten Abhandlung (S. 222) darauf hingewiesen, daß die angebliche Bildung eines Peroxydes im Kalkhydrat auch mit der Entrostung des Eisens im Eisenbeton in Einklang gebracht werden müßte, was vielleicht mit einigen Schwierigkeiten verbunden sein würde. Darauf dürfte sich der letzte Absatz in der Abhandlung V a u b e l s beziehen, in dem er diese Schwierigkeiten anscheinend mühelos überwindet und es für wahrscheinlich hält, daß das Calciumsuperoxyd „die Bildung des Calciumhydroferrits begünstigt“, auf dessen Entstehung nach der Ansicht von M i c h a ē l i s<sup>20)</sup> die Entrostung des Eisens in Kalk- und Zementmörtel beruhen soll. Wie man sich aber eine solche Begünstigung der Bildung des Calciumhydroferrits vorstellen soll, wird von V a u b e l nicht einmal ange deutet. Dagegen gibt er an, daß nicht nur die Erscheinung der Entrostung, sondern auch die des Blankbleibens des Eisens im Zement und Beton von M i c h a ē l i s durch die Bildung von Calciumhydroferrit erklärt wird. Selbstverständlich wurde das von diesem nicht behauptet und dem auch weder von D o n a t h<sup>21)</sup>, noch von irgendwelcher an-

<sup>14)</sup> P. R o h l a n d, Stahl u. Eisen **28**, 156 (1908).

<sup>15)</sup> E. H e y n, Mitteilungen des deutschen Ausschusses für Eisenbeton, Heft 8 (1911).

<sup>16)</sup> M a x B a m b e r g e r. Dingl. Journ. **245**, 35 (1882).

<sup>17)</sup> B e s n o u, Ebenda **219**, 459 (1876); dort erwähnt in einer Abhandlung von F. F i s c h e r, „Über daß Verhalten von Wasserleitungsröhren“.

<sup>18)</sup> G. v. K n o r r e, Ebenda **266**, 210 (1887); Z. Ver. d. Ing. **31**, 114 (1887).

<sup>19)</sup> In seinem Buche „Der Eisenbeton“ (Leipzig 1912, 32) sagt P. R o h l a n d: „Die anderen unedlen Metalle, Blei, Kupfer, Zinn, Zink, Aluminium oxydieren sich in Verbindung mit Beton aus dem einfachen Grunde, weil sie von Alkalien angegriffen und zerstört werden.“

<sup>20)</sup> W. M i c h a ē l i s s e n, Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel, Dresden 1909, S. 26.

<sup>21)</sup> E d. D o n a t h, Angew. Chem. **24**, 1398 (1911).

deren Seite zugestimmt, sondern es ist dies eine von V a u b e l herrührende „Verbesserung“, die nicht gerade für ein sehr eingehendes Studium der einschlägigen Literatur spricht.

In der von V a u b e l zitierten Abhandlung D o n a t h s sind auch die von mir (S. 216) zitierten Versuche, die zwecks Prüfung der von D ü n k e l b e r g<sup>22)</sup> veröffentlichten Ansicht über die Entrostung des Eisens im Eisenbeton durchgeführt worden sind, und gemäß welchen Gemische von Kalk und Eisenrost beim Liegen an der Luft nach 2 bis 3 Wochen Salpetersäure und salpetrige Säure enthalten, angegeben. Diese von V a u b e l nicht erwähnten Versuche sollten für ihn aber auch insofern von Interesse sein, als er vor ganz kurzer Zeit<sup>23)</sup> mitgeteilt hatte, daß er die Beobachtungen B o n n e m a s<sup>24)</sup>, wonach durch die Wirkung der Eisenoxydhydrate (beim Rosten des Eisens) auf die Luft „Nitrite und vielleicht auch Nitrate entstehen können,“ bestätigen konnte, und damit nach V a u b e l die Entstehung von Ammoniumnitrat überall möglich und „eine neue chemische Theorie zur Bildung des Eisenrostes“ gegeben sein soll. Allerdings ist, wie V a u b e l übersehen haben dürfte, F a u s t o S e s t i n i<sup>25)</sup> schon vor längerer Zeit bei Überprüfung der Beobachtungen B o n n e m a s zu einer etwas anderen Folgerung gelangt. Auch einige von mir und F. K a n h ä u s e r in der erwähnten Arbeit angegebene Versuche (mit einem Gemisch von Kalk und Eisenrost) sprechen zunächst nicht für die Deutung der Beobachtung B o n n e m a s, welche z. T. die Voraussetzung für die „neue chemische Ursache des Rostens von Eisen“ bildet. Hinsichtlich der Ergebnisse unserer Versuche, die im Anschluß an die mit Kalkhydrat durchgeführte Untersuchung und in Hinblick auf die Angaben von D ü n k e l b e r g (a. a. O.) durchgeführt worden sind, sei auf die an anderer Stelle veröffentlichte Abhandlung, in der auch diese Frage näher besprochen wird, verwiesen. [A. 174.]

## Über die Gewichtsverhältnisse beim Aufsaugen von Flüssigkeiten durch Fließpapier. I.

Von Dr. P. K R A I S in Tübingen.

(Eingeg. 1.9. 1913.)

### 1. Einleitung.

Die Steighöhen und Steiggeschwindigkeiten von Flüssigkeiten in Filtrerpapierstreifen sind von D é c h a r m e<sup>1)</sup>, G o p p e l s r o e d e r<sup>2)</sup> und mehreren andern Forschern untersucht worden. W o. O s t w a l d<sup>3)</sup> hat die hierbei auftretenden Regelmäßigkeiten formuliert. Diese Erscheinungen bilden einen festen Bestand des Kapitels „Capillarität“ in den Lehrbüchern der Physik, physikalischen Chemie und Kolloidchemie<sup>4)</sup>.

Aus den experimentellen Teilen der Arbeiten über dieses Gebiet geht eine Reihe von praktischen Grundsätzen hervor, die ich beim nachfolgenden berücksichtigt habe, weil eine größere Anzahl von Bedingungen eingehalten werden muß, wenn die Resultate nicht sehr ungleichmäßig ausfallen sollen.

Es handelt sich, auch wenn die untersuchten Flüssigkeiten chemisch einheitlich sind, um einen komplizierten Vorgang, der einerseits durch die Temperatur, den Feuchtigkeitsgehalt und Druck der umgebenden Atmo-

<sup>22)</sup> D ü n k e l b e r g, Stahl u. Eisen **29**, 1318 (1909).

<sup>23)</sup> W. V a u b e l, Chem.-Ztg. **37**, 693 (1913); vgl. auch ebenda S. 737.

<sup>24)</sup> A. A. B o n n e m a, Chem.-Ztg. **27**, 148, 825 (1903).

<sup>25)</sup> F. S e s t i n i, Landw. Vers.-Stat. **60**, 103 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, I, 1499.

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. 1872—1874.

<sup>2)</sup> Z. f. Kolloide 1909—1910.

<sup>3)</sup> Ebenda Supplementheft II, S. XXff.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. F r e u n d l i c h, Capillarchemie, Leipzig 1909.