

gen durchgeführt worden sind und (z. B.) auf Arbeiten von P. R o h l a n d¹⁴⁾ und E. H e y n¹⁵⁾ 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 r¹⁶⁾ schon vor mehr als 30 Jahren in einer Abhandlung, betitelt: „Zur Kenntnis der Wirkung des Zementes auf Wasserleitungsröhren aus Blei,“ über die Untersuchung eines Bleirohres, 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 u¹⁷⁾ beobachtete, daß Blei von Kalkwasser sehr angegriffen wird.“ Ferner sei erwähnt, daß auch G. v. K n o r r e¹⁸⁾ 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 kommen¹⁹⁾.“

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 s²⁰⁾ 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 h²¹⁾, noch von irgendwelcher an-

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

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

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

17) 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“.

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

19) 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.“

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

21) É 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 g²²⁾ 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 Zeit²³⁾ mitgeteilt hatte, daß er die Beobachtungen B o n n e m a s²⁴⁾, 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 i²⁵⁾ 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 e¹⁾, G o p p e l s r o e d e r²⁾ und mehreren andern Forschern untersucht worden. W o. O s t w a l d³⁾ hat die hierbei auftretenden Regelmäßigkeiten formuliert. Diese Erscheinungen bilden einen festen Bestand des Kapitels „Capillarität“ in den Lehrbüchern der Physik, physikalischen Chemie und Kolloidchemie⁴⁾.

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-

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

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

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

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

1) Ann. de chim. et de phys. 1872—1874.

2) Z. f. Kolloide 1909—1910.

3) Ebenda Supplementheft II, S. XXff.

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

sphäre und durch die hygrokopischen Eigenschaften der Cellulose, andererseits durch das spezifische Gewicht und die Viscosität der Flüssigkeit beeinflußt ist, während er sich selbst wieder als Doppelvorgang abspielt, indem Auffüllung der Capillarräume und Quellung der Cellulose nebeneinander hergehen. Endlich ist die Verdampfung der Flüssigkeit zu berücksichtigen, insbesondere, wenn die Versuche längere Zeit dauern, und wenn die Flüssigkeit leicht verdampft.

Trotzdem oder vielleicht eben deswegen ist es verwunderlich, daß den quantitativen Verhältnissen, unter denen die Flüssigkeiten aufgesaugt werden, d. h. dem relativen Gehalt eines Gelgerüsts an Flüssigkeit an verschiedenen Punkten zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Steiggrenze noch so gut wie keine Aufmerksamkeit geschenkt worden ist.

Die einzige Andeutung, die ich über diesen Gegenstand finde, steht in einer Arbeit von Krull⁵⁾, in der es wörtlich (S. 319) heißt: „Durch Auswägen der einzelnen Stücke eines in Wasser mit dem unteren Ende eingetauchten und dann zerschnittenen Filterstreifens konnte konstatiert werden, daß das Wasser, welches den Streifen durchwandert, an verschiedenen Stellen des Streifens verschieden mächtig ist, und zwar dürfte dies, übertrieben graphisch dargestellt, folgendermaßen aussehen . . .“⁶⁾ Verfasser gibt dann eine schematische Zeichnung, wie er sich diese verschiedene Mächtigkeit denkt.

Die im nachfolgenden beschriebenen Vorversuche zeigen, daß es sich um eine nicht gerade leicht zu bearbeitende Frage handelt. Es wird noch einige Zeit dauern, ehe ein ganz zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung dieser „Mächtigkeiten“ gefunden ist, ich möchte daher heute schon berichten, wie weit ich bisher damit gekommen bin und hoffe, mich zur Weiterarbeit des Rates und der Mitarbeit derer erfreuen zu dürfen, die auf ähnlichen Gebieten tätig sind oder die den auftauchenden Fragen besonderes Interesse entgegenbringen.

Die Grundidee, die mich zu diesen Versuchen veranlaßte, war die Frage, ob es nicht möglich sei, bei chemisch einheitlichen Flüssigkeiten einen Zusammenhang zu finden zwischen den Mengen, die gleichmäßig geformte Stoffe (wie Papier, Gewebe usw.) unter gleichen Bedingungen aufnehmen und ihren Konstitutionsverhältnissen (Molekulargewicht) oder physikalischen Eigenschaften (spezif. Gewicht, Viscosität usw.). Bei näherer Überlegung stellte sich die Überzeugung heraus, daß solche Versuche nicht etwa durch Bestimmung des durch Tränken und Abtropfenlassen oder gleichmäßiges Abpressen erhältlichen Flüssigkeitsgehalts, sondern durch Feststellung der von den betr. Stoffen angesaugten Flüssigkeitsquanten ausgeführt werden müssen, wenn sie Anspruch auf Gleichmäßigkeit machen wollen. Doch möchte ich über diese Frage noch nicht das letzte Wort gesprochen haben.

Ich war zunächst — naiverweise — von der Voraussetzung ausgegangen, daß der prozentuale Flüssigkeitsgehalt in einer gewissen Entfernung von der Flüssigkeitsgrenze und der oberen Sauggrenze in einem durch Capillarität vollgesaugten Filterpapierstreifen innerhalb weiter Grenzen ungefähr gleich sein müsse, und daß auch das Papier regelmäßig genug in seinem Gefüge sei; so daß man einfach aus einem vollgesaugten Papierstreifen in ungefähr gleicher Höhe — sagen wir 5 cm von der oberen und unteren Grenze der Befeuchtung entfernt — 10 qcm heraus schneiden und vergleichen könne, wie sich die Gewichte bei verschiedenen Flüssigkeiten verhalten.

Schon die Vorversuche aber zeigten, daß dies nicht möglich ist, weil der Prozentgehalt rasch nach oben abnimmt, weil das Papier durchaus nicht gleichmäßig in seinem Gefüge ist, und weil bei diesen Aufsaugversuchen eine große Anzahl von Bedingungen (die ich noch nicht alle kenne), eingehalten werden müssen, wenn zwei Versuche übereinstimmen sollen.

⁵⁾ Z. physikal. Chem. 66, 307 (1909).

⁶⁾ Die betreffenden Stellen sind von mir gesperrt.

2. Vorversuche.

Wie ungleichmäßig gewöhnliches Filterpapier in seinem Gefüge ist, sah ich daraus, daß Abschnitte von 5 × 3 cm im Gewicht zwischen 0,0982 und 0,0954 g schwankten. Gleich große des sogenannten Anilinfarbenpapiers Nr. 568 von Schleicher & Schüll schwankten gar zwischen 0,1750 und 0,1580 g.

Ich nahm deshalb zuerst gewöhnliches Filterpapier, 5 cm breite Streifen, teilte sie in 3 cm-Längen ein, die ich von unten her numerierte, hängte sie 1 cm tief in destilliertes Wasser bei 18° und schnitt nach 1½ Stunde, als das Wasser bis 1 cm über den Strich zwischen der 4. und 5. Abteilung gestiegen war, die 2., 3. und 4. Abteilung heraus, wog sie, ließ die Abschnitte 12 Stunden an der Luft trocknen und wog sie wieder. Dies wurde mit 3 Streifen zugleich gemacht, die, a, b und c bezeichnet, folgende Prozentgehalte ergeben:

a ₂ 118,44	a ₃ 117,84	a ₄ 102,10
b ₂ 102,04	b ₃ 110,08	b ₄ 113,80
c ₂ 104,68	c ₃ 101,46	c ₄ 115,30

Diese Resultate waren nicht ermutigend, ich machte daher einen weiteren doppelten Versuch mit obenerwähntem Anilinfarbenpapier und schnitt nur die Streifen a₂, b₂ und a₃, b₃ heraus, da ich aufhörte, als das Wasser 1 cm über die Grenze zwischen der 3. und 4. Abteilung gestiegen war.

So erhielt ich

a ₂ 105,61	a ₃ 90,53
b ₂ 104,44	b ₃ 86,56

Das war schon besser, und so machte ich einen Versuch mit Anilinöl in gleicher Weise, der fast noch einmal solange dauerte und die Zahlen

a ₂ 50,30	a ₃ 34,06
b ₂ 51,76	b ₃ 36,39

ergab, also den Beweis, daß von verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschiedene Quantitäten aufgesaugt werden. Und zwar scheinen die prozentualen Verhältnisse in dem untersuchten Sauggebiet nahezu parallel zu verlaufen, denn die Durchschnitte der gefundenen Zahlen ergeben nahezu gleiche Differenzen:

Differenz
Wasser: ab ₂ = 105,02, ab ₃ = 88,54 — 16,48
Anilin: ab ₂ = 51,03, ab ₃ = 35,22 — 15,81

Zunächst schien es nun wichtig, noch näheren Aufschluß über die relative Verteilung der Flüssigkeit auf der vollgesaugten Papierfläche zu suchen.

Es wurden daher drei 10 cm breite Streifen a, b und c in je 1 cm hohe Zonen eingestellt, 1 cm tief in die Flüssigkeit gehängt und dann die einzelnen Streifen von 4—9 naß und lufttrocken gewogen. Es sei bemerkt, daß bei der Unterbrechung des Aufsaugens das Wasser bei a auf 10,5, bei c auf 11,0 und bei b (der zuletzt daran kam) auf 12,0 cm stand.

So erhielt ich Prozent H₂O:

a ₄ 105,10	a ₅ 98,66	a ₆ 93,60
b ₄ 112,53	b ₅ 108,98	b ₆ 100,28
c ₄ 104,61	c ₅ 101,29	c ₆ 93,53
a ₇ 87,39	a ₈ 73,78	a ₉ 52,17
b ₇ 98,05	b ₈ 89,94	b ₉ 68,86
c ₇ 90,12	c ₈ 73,64	c ₉ 56,77

Wie man sieht, stimmen nur die Serien a und c einigermaßen, b fällt ganz heraus. Immerhin erhält man durch Einzeichnen der Durchschnitte von a und c in ein Koordinatensystem eine Schaulinie, die von a c₄ bis a c₇, in nahezu gerader Linie abfällt. Von a c₇ bis a c₉ fällt sie steiler.

Dies veranlaßte mich, den Raum 4—7 zunächst besonders herauszuwählen. Für die weiteren Versuche wurden allmählich noch weitere Vorsichtsmaßregeln eingeführt. Erstens wurde, einem Hinweis Gopelsroeders folgend, das Papier 3 cm tief eingetaucht, zweitens wurden die Versuche nicht gleichzeitig, sondern hintereinander gemacht.

Es waren nun also die Zentimeter 1—3 im Wasser, 4 und 5 wurden weggelassen und die Zentimeter 6—9 (entsprechend den Zonen 4—7 des vorgehenden Versuchs) gewogen, als Grenze für das Aufsaugen wurde die Linie zwischen Zentimeter 11 und 12 gewählt. Ferner wurde für möglichst senkrechtes Hängen des Papiers und wagerechtes Stehen der Linien gesorgt. Drei Versuche, die bei 18—20° vorgenommen wurden, dauerten a 60 Min., b 53 Min., c 60 Min. Am Ende des Versuchs war die Grenzlinie innerhalb ± 2 mm in der ganzen Breite des Streifens erreicht.

So wurden folgende Zahlen erhalten: Prozent H_2O .

- I. lufttrocken,
- II. im Exsiccator bis konst. Gew. getrocknet,
- III. 3 Stunden auf 105° erhitzt.

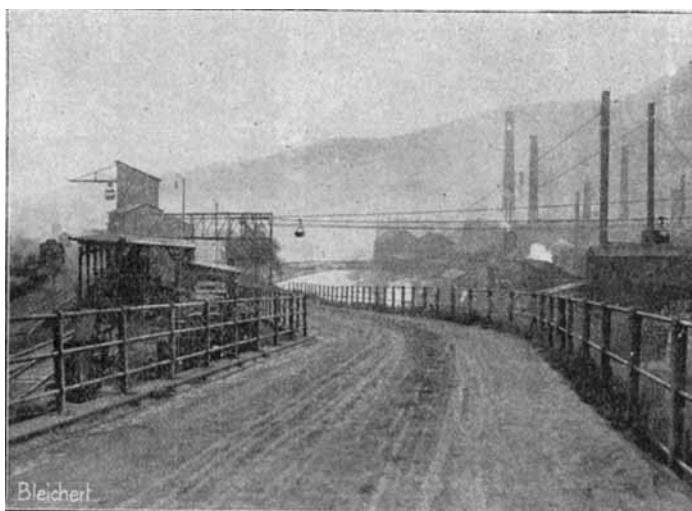
I.	II.	III.
a ₆ 106,14	111,50	119,23
b ₆ 108,46	114,13	119,70
c ₆ —	111,01	120,35
a ₇ 100,00	105,40	112,09
b ₇ 102,20	108,13	113,21
c ₇ —	106,88	113,94
a ₈ 92,09	97,35	104,10
b ₈ 96,29	101,90	107,85
c ₈ —	96,10	101,71
a ₉ 85,58	90,27	95,55
b ₉ 88,77	93,39	100,17
c ₉ —	88,47	92,62

Man sieht hieraus, daß es nötig ist, das trocken zu wägende Papier vollständig zu trocknen, um richtige Zahlen zu erhalten. Die Zahlen der Stufen 6 und 7 stimmen ziemlich, die von 8 und 9 recht schlecht. Hieraus geht hervor, daß es ratsam ist, die Versuchsdauer noch länger auszudehnen, damit die zu wägenden Streifen weiter von der oberen Sauggrenze entfernt sind. [A. 182.]

Eine eigenartige Lösung der Kohlenversorgung.

(Eingeg. 10./9. 1913.)

Wenn die Werke auch zumeist am Wasser oder an der Eisenbahn liegen, so daß die Kohle unmittelbar durch Elektrohängesbahnen, Becherwerke oder in neuerer Zeit durch automatische Elektrogreiferbahnen aufgenommen und zu den Kesselbunkern gebracht oder auf Lager gefördert



werden kann, so kommen doch oft genug Fälle vor, daß sich Werke abseits von den großen Verkehrswegen entwickelten, die nachträglich die Verbindung mit der Eisenbahn oder den Schiffen suchen. Dann aber gestalten Grundstücke und Häuser, Straßen und Wege, die die Fabrik

umgeben, die Lösung der Transportaufgabe besonders schwierig.

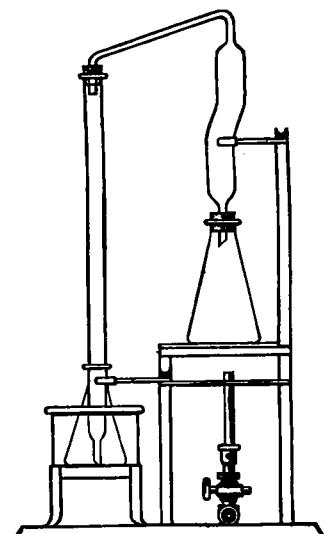
Die beigegebene Abbildung zeigt, wie man in einfacher Weise aller dieser Schwierigkeiten Herr werden und die Kohle von der Verladestelle bis zum Kesselhause automatisch fördern kann, indem man die Drahtseilschwebebahn benutzt. Die dargestellte Anlage wurde von Adolf Bleichert & Co., Leipzig, gebaut. Am Eisenbahngleis ist eine Elektrohängesbahn aufgestellt, die mit Selbstgreifer arbeitet. Der Windenwagen läßt den Greifer geöffnet auf die Kohle im Eisenbahnwagen herab, dann schließen sich die Schalen, der Greifer wird hochgewunden, und der Wagen fährt über den Füllrumpf, wo der Inhalt des Greifers abgegeben wird. Von hier wird die Kohle in die Seilbahnwagen abgezogen, die sie über die 420 m lange Strecke zur Fabrik bringen. Bemerkenswert ist, daß die Seilbahn nur an der Beladestelle Bedienung braucht, da die Wagen die Kurven beim Eintritt in das Kesselhaus und die Umkehrscheibe selbsttätig umfahren und sich von selbst in den Bunker entleeren. Es wird also der gesamte Transport nur durch den Ladearbeiter ausgeführt. Die Stundenleistung der Anlage beträgt 25 t. Der Fluß wird in 20 m Höhe überschritten, die Straße ist durch eine Schutzbrücke gegen herabfallende Kohlenteile gesichert [A. 188.]

Über Ammoniak- und Stickstoffbestimmung.

Von H. Holtkamp, Oberhausen (Rld.).

(Eingeg. 8./9. 1913.)

Unter diesem Titel veröffentlicht in Nr. 59 dieser Z. vom 25./7. 1913 Dr. K. n u b l a u c h eine Abhandlung, in der neben Untersuchungsvorschriften auch ein Apparat zur Ammoniakdestillation beschrieben und auch abgebildet ist. Ohne die Brauchbarkeit des Apparates für Einzelbestimmungen irgendwie bezweifeln zu wollen, sei auf eine Einrichtung hingewiesen, die sich seit mehreren Jahren in großen Laboratorien des rheinisch-westfälischen Industriebezirkes bewährt hat, und die wegen ihrer Betriebsbrauchbarkeit immer weiteren Eingang findet¹⁾. Nebenstehende Abbildung zeigt den Apparat, der von der Firma C. Gerhardt in Bonn auf den Markt gebracht worden ist. Der bei der Einrichtung verwendete Schwanenhalsaufsatz hat gegenüber einem Kugelaufsatzen den Vorteil geringerer Zerbrechlichkeit. Das Auffanggefäß steht in einem wasser durchflossenen Blechkasten, so daß der stets kalte Inhalt sofort nach Beendigung der Destillation titriert werden kann. Einfache Schiebeklammern halten das Aufsatzrohr und den Auffangkolben, und die Asbestdrahtnetze, auf denen die Destillierkolben stehen, sind leicht auswechselbar. Die ganze Einrichtung ist von vorn zugänglich, so daß mehrere Einheiten zu Batterien auf einer Grundplatte vereinigt werden können. Eine Batterie von sechs Apparaten erfordert 40 × 105 cm Grundfläche, so daß auf rund 1 qm Tischfläche 12 Stickstoffbestimmungen ausgeführt werden können, und zwar in knapp einer Stunde Arbeitszeit, für stark beanspruchte Laboratorien gewiß eine angenehme Erleichterung. [A. 185.]



¹⁾ Stahl u. Eisen 1910, 1803. Glückauf 1910, 1701