

Schmp. °C	Substanz	Brechung des Glases	Temperatur °C	Besondere Kennzeichen
133,5	Pyrogallol	1,5609 1,5502	133—135 156—157	Ab 100° Blättchen, Balken, Tröpfchen. Gleichgew.: Vierockige Blättchen.
134—135	1,2-Sulfobenzoësäure	1,5301 1,5208	125—127 158—159	Schmelzt kristallwasserhaltig bei 97°, kristallisiert gleich wieder in spitzen Kristallen, die bei 134—135° schmelzen.
185	Zimtsäure	1,5609 1,5502 1,5400	136 158—161 181	Ab 100° Tröpfchen, Rauten und Quadrate.
135	Phenacetin	1,5101 1,5000	134—135 156—157	Ab 110° Balken, Nadeln, Blättchen, Polymorph.
135	2,6-Dimethylpyron .	1,4683	146—147	Ab 60° Stengel, Nadeln, kurze Prismen. Gleichgewicht: Schieckige Blättchen und Rauten. Schmelze erstarrt zu verfilzter Kristallmasse.

eine Liste von über 250 Substanzen zusammengestellt, geordnet sowohl nach Schmelzpunkten als auch nach Namen. Da die Vorgänge vor, bei und nach dem Schmelzen für viele Substanzen außerordentlich charakteristisch sind, sind außer Schmelzpunkt und Brechungsexponent noch „Besondere Kennzeichen“ angegeben sowie in „Erläuterungen“ die Bezeichnungen, die bei der Beschreibung des Habitus der mannigfachen Kristallbildungen unter dem Mikroskop häufig wiederkehren. Die nebenstehende Tabelle ist ein kleiner Ausschnitt aus dieser Liste. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Substanzen in kurzer Zeit zu identifizieren. Überhaupt erfordert die Vornahme aller dieser Bestimmungen und Beobachtungen in der Regel weniger Zeit als eine einzige Schmelzpunktmaurobestimmung. Bei zahlreichen Versuchen in unserem Institut wurden für die Identifizierung einer der vielen Substanzen der Liste im Durchschnitt nicht mehr als 15—20 min benötigt.

Eingeg. 18. März 1940. [A. 27.]

Über die elektrochemische Bodenverfestigung nach dem Verfahren von L. Casagrande

Von Dipl.-Chem. EDWIN KUMUTAT,

Mitarbeiter der Bodenprüfstelle der Reichsautobahn OBR, Königsberg. (Leiter: Dr.-Ing. Erlenbach.)

I.

Es gibt in der Baugrundforschung einige Probleme, die auch für den Chemiker interessant sind. Eines ist z. B. die Entstehung von Frosthebungen durch Ansammlung von Wasser bzw. Eis an der Frostgrenze im Untergrund, welche oft die Straßendecke zerstören (nicht Spaltenfrost!). Ein anderes ist die elektrochemische Verfestigung von Tonböden. Bei diesen Aufgaben ist allerdings die Mitarbeit des Chemikers sehr nützlich, denn die gleiche Abneigung, die er den Rechnungsformeln der Bodenmechanik entgegenbringt, erfahren beim Bauingenieur die chemischen Methoden, Symbole und Formeln. Um so eigenartiger ist es, daß das Verfahren, von dem heute berichtet wird, von einem Bauingenieur ausgearbeitet worden ist. Je mehr man sich mit dem Problem beschäftigt, desto mehr erkennt man ein kompliziertes Ineinander greifen elektrochemischer und kolloidchemischer Einflüsse.

Das Verfahren besteht darin, daß man auf einen tonigen Boden Gleichstrom unter Vermittlung von Aluminiumelektroden einwirken läßt. Ursprünglich wurde Aluminium nur als Anode verwendet. Es ist auch in der Tat überraschend, daß sich Aluminium als Kathode unter Umständen in stärkerem Grade auflöst als die entsprechende Anode und mit dem umgebenden Boden vollständig verwächst. In der Patentschrift war vorgeschlagen, ohne Zuhilfenahme von Gleichstrom, Aluminium mit einem edleren Metall, z. B. Kupfer, leitend zu verbinden. Wegen des langsamem Verlaufs ist dieses Verfahren jetzt beiseitegelegt. Schon verhältnismäßig kleine zusätzliche Spannungen beschleunigen die Auflösung des Aluminiums wesentlich (Ausführungsform 2 der Patentschrift). Ein Zusatz von Aluminiumsalzen (Ausführungsform 3 der Patentschrift) erfolgt jetzt nicht mehr. Die Verwendung von Aluminium für beide Elektroden wurde in einem Zusatzpatent festgelegt.

Die seit 1930 von L. Casagrande durchgeführten Versuche wurden von Endell (2) bestätigt, und der günstige Verlauf wurde von ihm durch den Austausch der wirksamen austauschfähigen Basen, insbes. Natrium, im Ton gegen Wasserstoff bzw. Aluminium erklärt. In enger Verbindung mit Casagrande führte danach Erlenbach in Königsberg zusammen mit Kretzer eine Anzahl von Laboratoriumsversuchen durch, in deren Verlauf sich zunächst die Eignung des Aluminiums auch als Kathode herausstellte. Am wichtigsten waren diese Versuche als Vorarbeit für die Anwendung der elektrochemischen Verfestigung auf schwimmende Pfahlgründungen (3), die dann auch in einem Großversuch als günstig erprobt wurde (Herbst 1936) (4). Weitere Laboratoriumsversuche Erlenbachs zusammen mit Kumutat und ein von Grün & Bilfinger an der Pregelbrücke bei Königsberg durchgeföhrter Großversuch (1937/38) haben die Eignung des Verfahrens, besonders für schwimmende Pfahlgründungen, einwandfrei bewiesen.

Pfahlgründungen werden angewendet, wenn ein Bauwerk auf einen Boden mit ungenügender Tragfähigkeit gestellt wird. Die Mantelreibung zwischen Pfahlmantel und umgebendem Boden soll das Bauwerk tragen. Man spricht dann von schwimmenden oder schwebenden Pfahlgründungen im Gegensatz zu stehenden Pfahl-

gründungen, wenn die Pfahlspitze sich auf einen tragfähigen Boden stützt. Unglücklicherweise sind aber solche Böden, wo die Mantelreibung groß ist, sowieso tragfähig, so daß sich eine Pfahlgründung erübrigt. Bei solchen Böden aber, die nachgiebig sind, d. h. wo nachträglich unter der Last des Bauwerks Abgabe von Wasser und Setzung zu erwarten sind, ist auch die Mantelreibung sehr gering. Dazu kommt noch folgender Umstand: Durch das Einrammen der Pfähle wird der Tonboden oder Schlacke, der vielleicht in ungestörtem Zustand eine beträchtliche Kohäsion zeigte, durchgeknetet oder sogar verflüssigt. Die Beurteilung von schwebenden Pfahlgründungen ist deshalb auch sehr pessimistisch¹⁾.

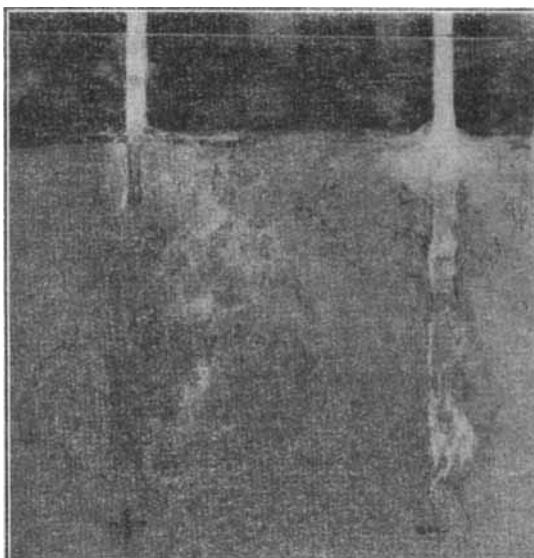


Abb. 1. Aluminiumstäbe hinter Glaswand,
Fortschreiten der Verfestigung.
(Aufn. Bodenprüfstelle Königsberg.)

Hier greift nun die elektrochemische Verfestigung an der entscheidenden Stelle ein. Der Wassergehalt des tonigen Bodens, der bei plötzlichen Belastungen unverändert bleibt, bei langanhaltenden Belastungen aber nach Maßgabe des ausgeübten Druckes sich allmählich auf einen bestimmten Wert einstellt, wird während der Verfestigung auf einen wesentlich geringeren Wert herabgesetzt. Selbst bei Lagerung unter Wasser findet eine erneute Aufnahme von Wasser nicht mehr statt. Es wird also die Setzung, die sonst im Verlaufe der Jahre unter der Last des Bauwerkes stattfinden würde, während der elektrochemischen Verfestigung gewissermaßen vorweggenommen. Für die Pfahlgründung ist wichtig, daß der Reibungswinkel durch die Behandlung wesentlich zunimmt, bei fetten Tonböden bis zu 30% und mehr. Entsprechend ist

¹⁾ Vgl. Meyer-Peter, Erdbaukurs der E.T.H. Zürich 1938, Abschn. 13, Pfahlgründungen; ferner Kögler-Scheidig, Baugrund und Bauwerk, 1938, S. 246—247, wo auf den Befund von A. Casagrande hingewiesen wird, daß „pfahlgegründete Bauteile unter solchen Verhältnissen sich mehr setzen als flachgegründete“.

die relative Zunahme der Tragfähigkeit um so größer, je größer der ursprüngliche Wassergehalt war. Man kann beinahe sagen: je schlechter infolge seines hohen Wasserbindevermögens ein Boden in der Beurteilung als Baugrund ist, desto geeigneter ist er für eine Behandlung mit Aluminiumelektroden. Bei den Laboratoriumsversuchen erkennt man, wie der Boden mit dem Elektrodenmaterial geradezu verwächst. Aber auch in weiterer Entfernung von den Elektroden findet man eine Verfestigung, auch dann und gerade dann, wenn die Oberfläche des Bodens während des ganzen Versuchs mit Wasser überschwemmt war. In den Königsberger Versuchen wurde auf diesen Umstand besonders geachtet, um dem Einwand, es handle sich lediglich um eine Austrocknung, zu begegnen. Bei tonigen Böden erhöht Austrocknung die Festigkeit ja in ungeheurem Maße. Sie geht bei erneuter Bewässerung aber wieder erheblich zurück. In der Patentschrift ist nun bereits eindringlich darauf hingewiesen, daß die Feuchthaltung des Bodens und besonders der Umgebung der Anode von großer Wichtigkeit ist. In der Tat erkennt man bei genauerer Kenntnis der Vorgänge, daß die Gegenwart von Wasser für die Wirksamkeit des Verfahrens unumgänglich notwendig ist.

II.

Im folgenden soll versucht werden, die eigenartige Wirkung des Verfahrens, besonders aber die Rolle des Aluminiums im Gegensatz zu andern Metallen, vor allem Eisen, verständlich zu machen. Für die technischen Einzelheiten sei auf die Arbeiten von *Casagrande* verwiesen.

Setzt man einen feuchten tonigen Boden zwischen Aluminiumelektroden einer Gleichspannung von 20 bis 200 V aus, so erkennt man bald nach dem Einschalten des Stromes, daß die Umgebung der Anode austrocknet, während sich die Um-

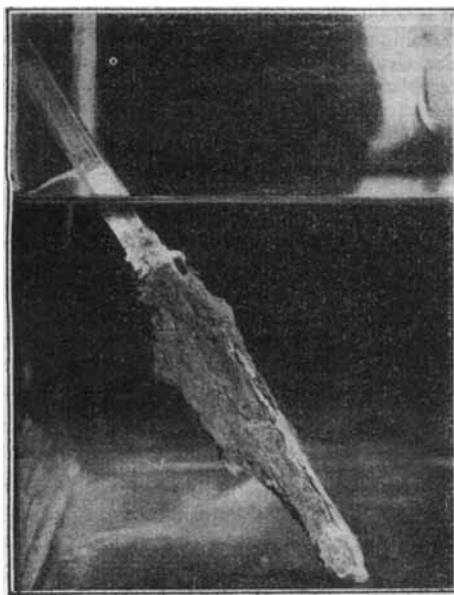


Abb. 2. Aluminiumkathode mit verfestigter Bodenschicht nach mehrjähriger Wasserlagerung.
(Aufn. Bodenprüfstelle Königsberg.)

gebung der Kathode mit Wasser anreichert. Hat man Anode und Kathode mit einem Glasrohr umgeben, so steigt sehr bald im Kathodenraum eine Flüssigkeit mehrere Zentimeter über die Bodenoberfläche, welche alkalisch reagiert, während im Anodenraum eingefülltes Wasser verschwindet, d. h. vom Boden aufgenommen wird. Diese Vorgänge sind als elektroosmotische Vorgänge lange bekannt und verlaufen auch bei andern Metallen in ähnlicher Weise. Auch bei Sand und vielen andern porösen Stoffen ist der elektroosmotische Wassertransport in derselben Weise zu beobachten. Auffallend seltener ist die Richtung der Wasserbewegung umgekehrt: eine saure Flüssigkeit sammelt sich an der Anode, während die Umgebung der Kathode austrocknet.

Die Deutung ist die gleiche wie bei der Wanderung kolloidalen Teilchen einer wäßrigen Suspension im elektrischen Felde: die wäßrige, durch den elektrischen Strom transportierte Flüssigkeit ist entgegengesetzt den Wandteilchen des festen

Bodenskeletts positiv (bzw. in selteneren Fällen negativ) geladen. Wenn man auf die Oberfläche des Bodens kleine Stückchen neutralen Lackmuspapiers verteilt, so erkennt man an der Färbung, daß die Änderung des Säuregrades auch in einer gewissen Entfernung von den Elektroden in abgeschwächtem Maße vor sich geht. Offenbar ist also der Transport der wäßrigen Flüssigkeit ursächlich verknüpft mit dem Transport von Kationen bzw. in selteneren Fällen von Anionen. Bei den natürlichen deutschen Böden, die meist in ihren festen Teilchen negativ geladen sind, bedeutet also die elektrochemische Behandlung einen elektroosmotischen Abtransport von Kationen aus der Umgebung der Anode und eine Anreicherung der gleichen Ionen an der Kathode.

Wir nehmen an, daß diese Ionen identisch sind mit den „austauschfähigen“ Kationen und daß diejenigen Kationen, welche leicht elektroosmotisch transportierbar sind, für die Quellung quellfähiger Stoffe, wie Ton und Humus, besonders wirksam sind.

Wir können uns dann die Erfahrungen der Elektrokinese zunutze machen. Bei Durchsicht der Einzeltatsachen dieses Gebietes kommt man zu dem Ergebnis, daß zwischen der Entladung der Einzelteilchen bzw. Wandteilchen, welche sich in einem Aufhören der elektrophoretischen Wanderung bzw. des elektroosmotischen Flüssigkeitstransportes zu erkennen gibt, und der Ausflockung kolloidalen Teilchen eine weitgehende Parallelität besteht.

Im Einklang damit steht folgende Feststellung: „Von den Bodenstoffen zeigen besonders der Humus und der hochdisperse Ton Quellungserscheinungen. Es scheint, als ob alle Einwirkungen, welche die Peptisation begünstigen und die Koagulation hemmen, die Quellung fördern²⁾.“

Mit dem elektrochemischen Verfahren soll also eine ganz bestimmte Art der Wasserbindung beeinflußt werden, die von der elektrischen Ladung der Teilchen abhängig ist. Gleichlaufend mit der elektrischen Entladung wird offenbar eine besondere Art der Wasserbindung gelöst: die Ausflockung ist eine Folge der Änderung der Oberfläche zwischen der wäßrigen Lösung und den festen Teilchen. Ob hierbei die Änderung in

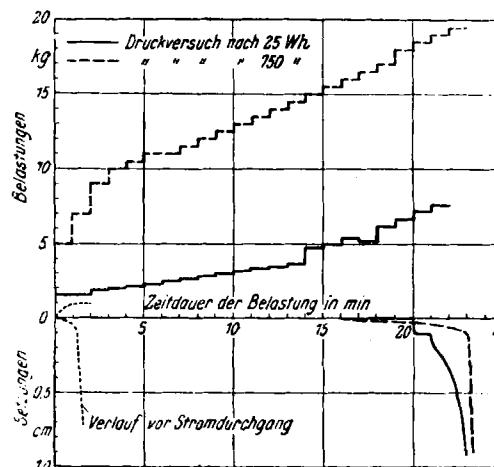


Abb. 3. Zunahme der Tragfähigkeit von Modellpfählen (nach Versuchsergebnissen von Dr.-Ing. Erlenbach).
[Abb. 2 u. 3 bereits erschienen in (7) und (8).]

der Beschaffenheit der Oberfläche der festen Teilchen oder die Änderung der Eigenschaften der elektrolythaltigen wäßrigen Lösung³⁾ ausschlaggebend ist, sei dahingestellt.

Die Beeinflussung soll sich aber bis zur capillaren Wasserbindung erstrecken. Wenn man sich die „Teilchen“ eines Bodens, etwa eines sandigen Tons, in ihren Größenverhältnissen veranschaulicht, so erkennt man, daß bei dem ungeheuren Unterschied im Verhältnis der Grenzflächenentwicklung zwischen „festen Teilchen“ und Boden „flüssigkeit“ sehr wohl die Wasserbindung durch „Hydratation“ von Ionen übergehen kann in die Wasserbindung durch Kolloide und diese wiederum in die capillare Wasserbindung. Maßgebend ist das Verhältnis zwischen den entgegengesetzten Kräften der Adsorption (zwischen wäßriger Lösung und festen Teilchen) und der Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung. Die Wasserbindung

²⁾ Handbuch der Bodenlehre, Bd. 7, S. 74.

³⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Neuere Ergebnisse und Anschauungen über die Elektrolytkoagulation hydrophober Sole, Kolloid-Z. 88, 1 [1939].

selbst soll bei allen „Korngrößen“ verursacht sein durch die elektrostatische Orientierung von elektrisch beeinflußbaren Teilchen (Dipolen) des Wassers im elektrischen Felde von Ionen oder 10000mal größeren Kolloiden oder noch 10000mal größeren Wandteilchen einer Capillare.

Ein gewisser Anteil des Bodenwassers ist also unter Vermittlung der elektrisch geladenen Teilchen (feste Teilchen und Ionen) gebunden. Dieses Wasser muß „frei“ werden, wenn es gelingt, die entgegengesetzt geladenen Teilchen zu neutralen Molekülen oder Teilchen zu vereinigen. Die Neigung hierzu ist sehr verschieden je nach der Art der Gerüstsubstanz und der Ionen.

Bei dem hier in Rede stehenden Material besteht die Gerüstsubstanz hauptsächlich (wenn wir nur die hochdispersen Anteile berücksichtigen) aus Ton und Humus. Die Kenntnis der Zusammensetzung dieser Stoffe ist aber für uns nicht notwendig, sondern nur die zweier Eigenschaften: der negativen Ladung der Gerüstsubstanz und der Größe der Oberfläche. Hierfür ist die Methode, mit der heute in der Bodenmechanik der „Tonanteil“ bestimmt wird, geeignet. Bei der Schlammanalyse wird die Fallgeschwindigkeit der Bodenteilchen in alkalischer natriumsilikathaltiger Lösung bestimmt. Es werden also nur die negativ geladenen oder aufladbaren Bodenteilchen erkannt und gemessen.

Die Gegenionen, in diesem Fall also Kationen, die ja in nächster Nähe der festen Teilchen sich aufhalten müssen, spielen je nach der Größe ihres eigenen Hydratisierungsbestrebens eine ausschlaggebende Rolle bei dieser Art der Wasserbindung.

Viele chemisch verschiedene Stoffe zeigen eine ähnliche Beeinflussung durch die gleichen Kationen, sofern sie in ihren festen Teilchen negativ geladen sind.

Als Zusammenfassung vieler Einzeltatsachen kann man (nach Prausnitz-Reitstötter⁴⁾) den Satz aufstellen:

Einwertige Kationen, vor allem Na^+ , und alkalische Reaktion (also Vorwiegen von OH^-) und mehrwertige Anionen erhöhen die Stabilität negativ geladener Suspensionen (und den elektroosmotischen Flüssigkeitstransport zur Kathode).

Einwertige Anionen, z. B. Cl^- und saure Reaktion (also Vorwiegen von H^+) und mehrwertige Kationen, z. B. Al^{+++} , erhöhen die Stabilität positiv geladener Suspensionen (und den elektroosmotischen Flüssigkeitstransport zur Anode).

Als Richtschnur ist dieser Satz (besonders wenn man die ihm zugrunde liegenden Molekulareigenschaften berücksichtigt) wertvoll. In der Tat findet man die Reihenfolge der Kationen, wie sie für die Koagulationswirkung aufgestellt wurde (z. B. die Hofmeistersche Reihe), auch bei der Beeinflussung der Quellungserscheinungen und ebenso bei der Beeinflussung der Elektrosmose.

Wollte man also die Eigenschaften einer stark quellenden Bodenart ändern, so müßte man die einwertigen Kationen, besonders Na^+ und NH_4^+ , entfernen und durch H^+ ersetzen, vor allem aber durch die dreiwertigen Kationen, wie Al^{+++} und Fe^{+++} . Die Rolle des Ca^{++} ist noch nicht ganz klar. Es scheint, als ob unter gewissen Umständen Koagulation und feste Bindung eintritt, unter andern Umständen aber das Ca sich dem Na ähnlich verhält.

Hier zeigt sich nun die eigentlich günstige Wirkung des elektrochemischen Verfahrens. Die schädlichen Kationen werden zusammen mit einer gewissen Menge Wasser nach der Kathode geführt. Dort werden sie wahrscheinlich als Aluminat gebunden und festgelegt. Ob nun Ca sich an diesem Transport beteiligt oder nicht, braucht uns nicht zu interessieren, weil es, wenn es festliegt, dann auch für den Boden in unserem Sinne unschädlich ist.

Der Boden wird, besonders in der Nähe der Anode, saurer, an Stelle der fortgeföhrten Kationen ist also H^+ getreten. Gleichzeitig dringt von der Anode und ebenso von der Kathode aus feinverteilt und besonders wirksames Aluminiumhydroxyd vor und stabilisiert die Koagulationswirkung und die Entquellung.

Die theoretisch geforderten Änderungen werden also durch das elektrochemische Verfahren mit Aluminiumelektroden vollzogen.

⁴⁾ Prausnitz-Reitstötter: Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten. Dresden und Leipzig 1931.

III.

Warum sind Eisenelektroden nicht genau so gut brauchbar? Andere Metalle kommen wohl kaum in Frage. Da aber der Praktiker stets auf Eisen zurückgreifen würde, wenn es ebensogut wäre, so soll versucht werden, den wichtigen Unterschied zwischen den beiden Metallen zu erklären.

In Laboratoriumsversuchen wurde schon sehr früh erkannt, daß Eisen sich anders verhält als Aluminium: die Verfestigung war gering oder nur von kurzer Dauer. Das Kathodenmaterial wird überhaupt nicht angegriffen oder aufgelöst. Es bedeckt sich nur, ebenso wie Cu, Pt usw., mit einer gelbgrauen Kruste, wahrscheinlich gebildet von den herangeführten Kationen als Hydroxyden. Diese festhaftende Kruste bewirkt eine gewisse Erhöhung der Mantelreibung. An der Kathode zeigt sich also schon ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den beiden Metallen.

In der Nähe der Anode blieb, wenn der Boden mit Wasser bedeckt war, der Boden weicher als bei Aluminiumelektroden. Wohl fand eine Auflösung des Metalles statt, aber anscheinend mit geringer Koagulationswirkung. Bei einem gelbbraun gefärbten Boden (Bw 185, pH der wäßrigen Aufschlammung 7,9—8,2; ein für die Anwendung des Verfahrens sehr geeigneter Boden, stark rutschgefährlich) wurde nach dreitägiger Behandlung bei 25 V und 0,3 A um die Anode durch die ganze Erdprobe sich erstreckend eine Zone von 4 cm Radius festgestellt, die grüngrau gefärbt war. Bei Aluminium und Kohle, die im selben Versuch genau so behandelt worden waren, zeigte sich dieser Farbenumschlag nicht. Die Substanz dieser graugrünen Zone wurde an der Luft rasch braun. Das im Boden enthaltene Ferrihydroxyd war also offenbar reduziert worden.

In der Tat zeigt Eisen als Anode ein solches Verhalten auch in wäßrigen Lösungen bei der Behandlung mit Gleichstrom. Eisen gehört zu einer Gruppe von Metallen, die sich nur in der niedrigwertigen Valenzstufe an der Anode auflösen. „Es ist dieser Fall dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in Berührung mit einfachen Salzen der höheren Oxydationsstufe diese mindestens weitgehend unter Bildung der niedrigen Oxydationsstufe verschwinden läßt. Die Anode löst sich also in diesen Fällen mit einer Wertigkeit, welche nur etwas über der niedrigsten Wertigkeit des Metalles liegt. Dieser Fall liegt vor z. B. bei einer Eisenanode in Ferrosalzlösungen, ... d. h. Eisen reduziert Ferrisalze zu Ferrosalzen“⁵⁾.

Damit ist also die schlechtere Wirkung der Eisenanode recht plausibel geworden. Denn zweiwertiges Eisen ist ohne Zweifel von geringerer Koagulationswirkung als dreiwertiges. Werden doch auch in der Wasserreinigungstechnik zwar zweiwertige Eisensalze verwendet, weil sie billiger sind, aber es wird darauf geachtet, daß nachträglich eine Oxydation durch den Luftsauerstoff erfolgt.

Sowohl an der Anode als auch an der Kathode zeigt also Eisen ein ganz anderes Verhalten als Aluminium.

Um die Wirkung des Aluminiums ganz zu verstehen, wollen wir auch hier das Verhalten bei der Verwendung als Elektroden in wäßrigen Lösungen zur Unterstützung heranziehen.

Bei Laboratoriumsversuchen mit natürlichen Böden bilden sich von der Anode aus gallertartige Massen, die manchmal glasartig durchsichtig sind und sich anscheinend in den Schrumpfrissen des Bodens ausbreiten. Trotz unzweifelhafter Verfestigung der gesamten Bodenmasse⁶⁾ scheint das Aluminium nach meinen Feststellungen in die feinen Poren des Bodens nicht einzudringen. Das ist vielleicht gerade durch die starke Koagulationswirkung der entstehenden Aluminiumverbindung bedingt. Jedenfalls bildet sich in wäßrigen Lösungen an der Anode nicht Aluminiumion, wie es bei anderen Metallen der Fall ist. „Das Aluminium und die verwandten Metalle unterscheiden sich... dadurch von den andern typischen Metallen, daß sie keine Tendenz zur Ionenbildung zeigen, demnach auch nicht als Ionen in Lösung getrieben werden, sondern sie scheinen sich direkt mit dem angrenzenden Lösungsmittel bzw. geeigneten gelösten Molekülen zu verbinden und undissozierte Reaktionsprodukte zu bilden“⁷⁾.

An der Kathode verwandelt sich bei Laboratoriumsversuchen mit Böden das Aluminium in gelblich-graue blättrige

⁵⁾ Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 8, 2. Teil, Elektrolyse und Polarisation, S. 373.

⁶⁾ Siehe auch Blockversuch in Endells Arbeit, Bautechnik 1935, 226, Abb. 6 u. 7.

⁷⁾ Handbuch der allgemeinen Chemie, 8. Bd., 1. Teil, Elektromotorische Kräfte, S. 470.

Massen, hart und bröcklig, die kontinuierlich ohne scharfe Abgrenzung in den Boden übergehen. Man wird annehmen, daß die stark alkalische Flüssigkeit, die sich aus basenreichen Böden an der Kathode konzentriert, das metallische Aluminium auflöst. Die sich bildenden Aluminat sind, im Falle von Ca als Kation, identisch mit den wirksamen Bestandteilen der Zemente. Aber die Aluminatbildung durch die alkalische Kathodenflüssigkeit ist nicht die einzige Ursache für die Zersetzung des Aluminiums. Sogar in Leitfähigkeitswasser deckte sich Aluminiumblech, als Kathode geschaltet, mit einem glasklaren Überzug von α - und β -Aluminiumhydroxydgel (Kohlschütter u. Mitarb.). Jedenfalls bildet sich auch in wässriger Lösung an beiden Elektroden Aluminiumhydroxyd. „Die Al-Elektroden überziehen sich... bei anodischer Belastung mit einer geleartigen Schicht von Al(OH)_3 , die sich infolge negativer Ladung elektrophoretisch an die Anode anpreßt, außerdem wird der Elektrolyt elektroendosmotisch herausgepreßt, während bei kathodischer Polarisation der Elektrode das Gelee abgestoßen wird und sich mit dem Elektrolyten füllt.“ Nach diesem Verhalten kann man also von der Kathode aus eine besonders innige Mischung von Boden und Al(OH)_3 erwarten.

Es steht somit fest, daß das Aluminium nicht als Ion Al^{+++} im Boden wirksam wird. Aber die Entstehung von undissoziiertem Al(OH)_3 hat für unser Problem eine wichtige Folge: es müssen sich in äquivalenter Menge H-Ionen bilden ($\text{Al}^{+++} + 2\text{HOH} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+$), „so daß sich eine Al-Elektrode beim Vorgang der elektrolytischen Lösung also wie eine Wasserstoffelektrode verhält, d. h. Wasserstoffionen aussendet“. Die Aluminiumanode liefert also die Wasserstoffionen, die wir brauchen, um die abwandernden Kationen zu ersetzen. Mit ihrem kleinen Ionen durchmesser vermögen sie in die Poren des Bodens leicht einzudringen und ermöglichen den anderen Kationen den raschen Abgang durch ihre Beweglichkeit. Man glaubt zunächst, daß wenigstens der elektroosmotische Vorgang nicht von der Art des Metalls, sondern nur von der angelegten Spannung abhängt. Wir sehen aber, daß das Aluminium auch hier eine Sonderstellung einnimmt.

Die Erhöhung des Säuregrades von der Anode aus muß demnach bei Aluminium besonders groß sein. Die dadurch erfolgende Ausflockung und Entquellung wird nun, wenigstens zu einem Teil, durch die Einwirkung des Al(OH)_3 stabilisiert.

^{a)} Handbuch der allgemeinen Chemie, 8. Bd., 2. Teil, S. 425.

Nach den Erfahrungen der Kolloidchemiker sind Ausflockungen mit Aluminium kaum wieder rückgängig zu machen. Frisch hergestelltes Aluminiumhydroxydgel ist für die Adsorption, vor allem saurer Farbstoffe, stark wirksam, verliert aber diese Wirksamkeit beim Altern mehr oder weniger rasch. Wir können wohl die Fähigkeit der Adsorption saurer Farbstoffe mit der Ausflockung negativ geladener Suspensionen parallel setzen. Die elektrochemische Herstellung gewährleistet also ein besonders aktives Aluminiumhydroxyd.

Die praktischen Erfolge des Verfahrens lassen sich also schon jetzt recht gut begründen. Bei Berücksichtigung aller Zusammenhänge werden sich Fehlschläge vermeiden lassen. Feuchthalten der Anodenumgebung ist wichtig, damit die Kationen abwandern können und sich Aluminiumhydroxyd bilden kann. Zu hohe Spannung muß vermieden werden, weil die elektroosmotisch bedingte Austrocknung die Stromwärme in der nächsten Nähe des Anodenmetalls so steigern kann, daß sich das Aluminium mit einer nichtleitenden Schicht bedeckt.

Bei den günstigen Ergebnissen haben sich einzelne Baufirmen schon seit langem für das Verfahren interessiert. Es mag aber an den eben erläuterten vielfältigen und unübersichtlichen Zusammenhängen gelegen haben, wenn das Verfahren bisher nur in Großversuchen, aber noch nicht in der Praxis sich bewähren durfte. Der Kriegsausbruch hat die Durchführung eines größeren Vorhabens unter Verwendung des Casagrandeschen Verfahrens vorläufig verhindert. Nachdem aber der Generalinspektor für das deutsche Straßenwesen eine Anzahl Bauwerke der Reichsautobahn für die Verwendung des Verfahrens zur Verfügung gestellt hat, ist zu hoffen, daß dieses interessante und aussichtsreiche Verfahren bald seine Leistungsfähigkeit beweisen kann, um so mehr als es in seiner Anwendung auf Pfahlgründung eine erhebliche Materialersparnis zu erzielen vermag.

Eingeg. 2. Februar 1940. [A. 15.]

Schrifttum.

- (1) D. R. P. 621604, Klasse 84c/6; Dr.-Ing. Leo Casagrande, Verfahren zur Verfestigung toniger Böden. — (2) K. Endell, Beitrag zur chemischen Erforschung und Behandlung von Tonböden, Bautechnik 1935, Heft 18. — (3) L. Erlenbach, Anwendung der elektrochemischen Verfestigung auf schwimmende Pfahlgründungen, Ebenda 1936, Heft 19. — (4) L. Casagrande, Großversuch zur Erhöhung der Tragfähigkeit von schwimmenden Pfahlgründungen durch elektrochemische Behandlung, Ebenda 1937, Heft 1. — (5) W. Bernatzik, Elektrochemische Bodenverfestigung, Schlussbericht des Zweiten Internationalen Brückenbaukongresses, Berlin 1938, Verlag Wilhelm Ernst u. Sohn, S. 923—929. — (6) K. Endell, Tonchemie und Erdbaumechanik, Bodenmechanik u. neuzeitlicher Straßenbau, 2. Folge, Volk u. Reich Verlag Berlin 1939, S. 16—25. — (7) L. Casagrande, Die elektrochemische Bodenverfestigung, Bautechnik 1939, Heft 16; ferner in Bodenmechanik u. neuzeitlicher Straßenbau, 2. Folge, Volk u. Reich Verlag, Berlin 1939, S. 26—31.

Öl und ölartige Bestandteile in der Luft

Von Dr. H. CAUER, Dipl. chem. et Dipl. agr.

Aus dem Hygienischen Institut der Reichshauptstadt, Berlin, stellv. Direktor Dr. Haack

Die Erkenntnis, daß die Schwebstoffteilchen der Größenordnung $r = 10^{-6}—10^{-4}$ cm (Nebelkerne) wegen ihrer verhältnismäßig geringen Beweglichkeit bis in die Alveolen der Lunge eindringen können, macht auch eine Nachprüfung des Gehaltes der Luft an Öl und ölartigen Bestandteilen erforderlich, denn die verhältnismäßig große Schwebefähigkeit des Öldunstes zeigt, daß er vornehmlich aus Teilchen dieser Größenordnung besteht. Es kommt hinzu, daß es sich bei dem Öldunst auf Straßen, in Werkstätten und in Motorenräumen selten um ein Öl organischer Herkunft, sondern um Mineralöl handelt, das körperfremd ist und infolgedessen weniger leicht absorbiert wird. Hierdurch hat es Zeit, sich in einer äußerst feinen Schicht über die Körperoberfläche auszubreiten und den Stoffwechsel zu behindern. Bei dem geringen Durchmesser von 10^{-2} cm (0,01) der Lungengänge vor dem Infundibulum besteht außerdem die Möglichkeit, daß die Alveolen durch Ölhäutchen zeitweilig abgesperrt werden. Nach Messungen der Schichtdicke von Öl¹⁾, das zur Verhinderung von Gischt und Spritzwasser auf die Meeresoberfläche geschüttet wurde, haben derartige Ölüberzüge eine Dicke von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ cm. Sie können aber noch dünner sein. Zur Bedeckung der gesamten Luftsorptionsfläche der Lunge, etwa 100 m^2 , sind unter Zugrundelegung obiger Zahl 44—46 mg Öl notwendig.

¹⁾ Allg. österr. Chemiker- u. Techniker-Ztg. 36, Nr. 3/4, S. 11 [1918].

Zur Bestimmung des Öles der Luft wurde die an anderer Stelle²⁾ beschriebene Apparatur, 2. Größenordnung, bestehend aus einer Mega-Pharmapumpe, einem entsprechenden Elektromotor, einem Gasmesser und einem Frittenfilter 2GG4 verwendet. Das Aggregat ist leicht fahrbare in einem wetterfesten Kasten aufgebaut und wird von Pfeiffer, Wetzlar, hergestellt.

Für einen Versuch wurden 3000—20000 l Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 1000 l/h durch das Filter hindurchgesaugt. Da dieses die Porenweite von $5 \cdot 10^{-4}$ cm besitzt, kommt man zunächst leicht zu der Annahme, daß nur Ölteilchen hängenbleiben, die den größten Nebelkerne ($r = 3 \cdot 10^{-1}$ cm) entsprechen bzw. einen noch größeren Halbmesser besitzen. Die Praxis zeigt aber, daß nur 7% des Öles das Filter passieren, wie sich durch Hintereinanderschaltung gleichartiger und noch engerer Filter nachweisen ließ. Diese Feststellung darf nicht dazu verleiten anzunehmen, daß die Hauptmenge der Ölteilchen trotz ihrer großen Schwebefähigkeit größer als Nebelkerne sei. Ihr Haften ist vielmehr auf die allerdings geringe Beweglichkeit³⁾ der Teilchen zurückzuführen, die mit Abneigung des Durchmessers zunimmt und gerade ausreicht, daß über 90% der Teilchen an der Filteroberfläche austreten und haftenbleiben. — Wassertröpfchen gleicher Größenordnung und gleicher Zahl verhalten sich nur darum anders, weil sie durch den Luft-

²⁾ Z. analyt. Chem. 103, 106 [1935].

³⁾ Teilchen mit dem Halbmesser $r = 10^{-5}$ cm bewegen sich etwa $2 \cdot 10^{-3}$ cm/s, solche mit $r = 10^{-8}$ cm etwa 10^{-3} cm/s.