

seine Axe drehbar ist. Der Apparat ist an zwei gegenüberliegenden Stellen mit 4 mm weiten Spaltöffnungen versehen, welche durch zwei Schieber aus dünnem Eisenblech verdeckt werden können. Den Abschluss des Apparates bildet ein Schieberdeckel aus Holz. Bei Benützung des Apparates stellt man denselben auf eine weisse Unterlage, am einfachsten auf einen weissen Bogen Papier und reflectirt mittels des Spiegels die auf das Papier fallenden Sonnenstrahlen nach den Glasylindern. Hat man den Spiegel entsprechend eingestellt, dann ist die Lichtmenge in allen Cylindern die gleiche, und die colorimetrische Bestimmung kann bei ein und derselben Beleuchtung ausgeführt werden.

Die aus der Figur ersichtliche Art der Beobachtung gestattet so geringe Farbenunterschiede zu erkennen, wie sie bei der bisher üblichen Beobachtungsweise nicht mehr hervortreten. Die seitlichen Spaltöffnungen gestatten, solche dunkle Färbungen zu beobachten, welche das von unten kommende Licht nicht mehr durchdringen können, wobei man dann den Apparat oben mittels des Holzschiebers verschliesst. Man vermag sehr bequem zu gleicher Zeit vier Beobachtungen in dem Colorimeter zu machen, so dass die colorimetrische Bestimmung unter Einhaltung der erforderlichen Bedingungen in kurzer Zeit beendet ist<sup>1)</sup>.

### Analyse des Wassers der Therme von El-Hamma.

Von

G. Lunge.

Von Herrn Prof. Dr. Forel, Director der Irrenheilanstalt Burghölzli bei Zürich, erhielt ich eine Flasche (nicht ganz 1 l) des Wassers der schon von den alten Römern benutzten Therme von El-Hamma, etwa 29 km von Gabès, unweit vom Schott El Tedjedj, welches er an Ort und Stelle gefasst hatte. Der Ort ist eine kleine, von der gewöhnlichen Strasse ganz abgelegene Oase in der tunesischen Wüste; das elende Dörfchen ist aber doch eine Art Araber-Bad. Die noch jetzt von römischen Steinen eingefasste heisse Quelle schlängelt sich zwischen den Dattelpalmen offen hin und ist noch 20 Minuten von ihrem Ursprung bren-

<sup>1)</sup> Der Apparat wird von C. Woytaczek in Wien hergestellt.

nend heiss, so dass sie anfangs mindestens 50° haben muss; eine Temperaturmessung konnte leider nicht gemacht werden. Trotzdem baden sich eine Menge von Arabern darin, welche dort Heilung aller möglichen Hautkrankheiten, namentlich syphilitischer Art, suchen und zum Theil auch finden sollen.

Die Sache entbehrt also nicht eines gewissen Interesses, und schien es angezeigt, das Wasser chemisch zu untersuchen, soweit die geringe verfügbare Menge desselben es gestattete. Selbstredend musste von der Aufsuchung und Bestimmung selten und in geringen Mengen vorkommender Stoffe abgesehen werden, so dass die folgende Analyse nur als eine beiläufige anzusehen ist; doch sind die einzelnen Bestimmungen von Herrn Stud. Stanislaus Wiernik, dem ich diese Sache übergeben hatte, mit aller Sorgfalt ausgeführt worden. Die Ergebnisse waren:

Gesammtrückstand	2,9360 g im Liter,
Gebundene Kohlensäure CO <sub>2</sub>	0,1694 - - -
Schwefelsäure SO <sub>3</sub>	0,8840 - - -
Chlor Cl	0,6420 - - -
Kalk Ca O	0,6290 - - -
Magnesia Mg O	0,0915 - - -
Natrium Na	0,4867 - - -
(Kalium war spektroskopisch nicht nachzuweisen).	

Hieraus berechnet sich der Salzgehalt wie folgt:

Calciumcarbonat	0,3850 g im Liter,
Calciumsulfat	1,0039 - - -
Magnesiumsulfat	0,2745 - - -
Natriumsulfat	0,1961 - - -
Natriumchlorid	1,0563 - - -
2,9158 g im Liter.	

### Verhandlungen des Vereins deutscher Cement-Fabrikanten.

Dem Protokolle der Verhandlungen des Vereins deutscher Cementfabrikanten und der Section für Cement des Deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement am 22. und 23. Februar 1889 seien folgende technologische Mittheilungen entnommen.

Die Volumenveränderung von Mörtel und Steinen untersuchte Schumann. Wie er schon früher (J. 1881 S. 523) zeigte, dehnen sich alle Mörtel und Bausteine aus, wenn sie sich mit Wasser sättigen und schwinden beim Trocknen. Neue Versuche ergaben nun, dass ein 10 cm langes Prisma aus 1 Th. Portlandcement und 3 Th. Normalsand in Wasser liegend sich im Mittel verlängert um 0,0088 mm bis zu 1 Woche und 0,002 mm von 1 bis 4

Wochen. Puzzolancement aber um 0,0129 und 0,0048 mm.

Wichtiger für den Bestand eines Bauwerkes ist die Schwindung der Mörtel. Ein Prisma von 10 cm, 1 Woche in Wasser und 3 Wochen an der Luft liegend, schwindet um Millimeter:

Mörtelsorte	Schwindung
Portlandcement A, 1 Cemt.: 3 Normalsand	0,0400
- B, 1 - : 3 -	0,0405
- C, 1 - : 3 -	0,0410
- D, 1 - : 3 -	0,0455
Hydraulischer Kalk, 1 Kalk : 3 -	0,0540
Puzzolancement I., 1 Cemt.: 3 -	0,1050
- II., 1 - : 3 -	0,1100
4 Trass, 3 Kalk, 2 Normalsand . . . .	0,1330

R. Dyckerhoff berichtet über die Wirkung der Magnesia auf Portlandcement (vgl. S. 22 d. Z.). Die Versuche wurden mit einem Cemente folgender Zusammensetzung ausgeführt:

Kieselsäure . . . . .	18,59
Unaufgeschloss. Rückstand . . . . .	7,97
Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	9,38
Kalk . . . . .	49,00
Magnesia . . . . .	10,82
Glühverlust . . . . .	2,56

Mit 3 Th. Sand lieferte derselbe folgende Zugfestigkeitszahlen:

Nach 1 Woche	17,4 k/qc
4 -	21,4
13 -	21,8
26 -	22,5
1 Jahr	15,6
2 Jahren	10,5

Somit geht die Festigkeit des Mörtels nach 26 Wochen so stark zurück, dass dieselbe nach 2 Jahren bedeutend unter der 7-Tagesfestigkeit liegt. Trotzdem zeigen die Probekörper nach dieser Frist noch keine Treiberscheinungen. Ebenso sind Kuchen aus reinem Cement, welche nur an der Luft lagen, oder solche Kuchen, welche wiederholt kurze Zeit in's Wasser gelegt wurden, nach 2 Jahren noch vollkommen tadellos. Dagegen zeigen die Proben aus reinem Cement, welche ständig in Wasser lagen, nach 2 Jahren deutliche Treibrisse. Dem Rückgang der Festigkeit nach 26 Wochen entspricht gleichzeitig eine auffallende und rasch sich steigernde Ausdehnung des Mörtels, welche bei Portlandcement niemals zu beobachten ist. Die Ausdehnung beträgt nach 2 Jahren mehr als siebenmal so viel als bei normalem Portlandcement. Es zeigt dieses, wie trügerisch die Prüfung nach den Normen für Portlandcement bei gesintertem Cement mit höherem Magnesiagehalt ist. Das günstigste Ergebniss der Volumbestän-

digkeitsprobe — auch die Darrprobe wurde bestanden — und die Festigkeit von 21,4 k nach 4 Wochen hätte vielleicht Manchen verleiten können, das betreffende Material auf Portlandcement zu verarbeiten; die schlimmsten Erfahrungen wären nicht ausgeblieben. Die Erfahrungen beweisen zur Genüge, dass ein hoher Magnesiagehalt bei scharf gebranntem Cement spätes Treiben des Mörtels veranlasst. Hierbei ist es einerlei, ob die Cemente, nach Ausschluss der Magnesia, die Zusammensetzung von Portlandcement haben oder nicht.

Um zu ermitteln, wie ein verschiedener Gehalt von Magnesia in Portlandcement-Mischung wirkt, wenn sie bis zur Sinterung gebrannt wird, wurde eine Mischung von Kalkstein und Thon zu Portlandcement gebrannt und bei dieser der Kalkgehalt absichtlich nicht sehr hoch gehalten, um beim Brennen im Probirofen durchaus volumbeständigen Cement zu erzielen. Andererseits wurde eine Mischung von dolomitischem Kalkstein aus dem Lahnthale mit Thon hergestellt und ferner 3 Mischungen, in welchen der Kalkstein in verschiedenen Procentsätzen durch den dolomitischen Kalk ersetzt wurde. Es wurde zu diesen Versuchen dolomitischer Kalk genommen, weil Magnesia in anderer Form für die Praxis nicht in Betracht kommen kann. Alle Mischungen wurden bis zur Sinterung gebrannt. Die 5 Cemente wurden auf einer Handmühle sämtlich gleich fein gemahlen — etwa 22 Proc. Rückstand auf dem Sieb von 5000 Maschen auf 1 qc — und hatten folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure . .	21,46	20,48	19,42	18,31	18,71
Unaufgeschlossener Rückstand . . . .	0,72	0,47	0,79	1,14	1,41
Eisenoxyd und Thonerde . .	10,74	10,25	10,34	9,37	8,67
Kalk . . . . .	62,50	59,12	55,44	50,56	47,28
Magnesia . . .	1,93	6,23	11,36	17,80	21,24
Glühverlust . .	0,83	1,24	1,11	1,16	1,50
Die spec. G. der Cemt. waren:	3,159	3,169	3,219	3,251	3,251

Der Magnesiagehalt der mit dolomitischem Kalk hergestellten Cemente liegt darnach zwischen 6,23 und 21,24 Proc., und sämtliche 5 Cemente hatten nach Ausschluss der Magnesia die Zusammensetzung von Portlandcement, so dass das Verhältniss der übrigen Bestandtheile unter einander keine stärkeren Unterschiede zeigt, als sie bei verschiedenen Portlandcementen vorzukommen pflegen. Bei steigendem Magnesia-

gehalt wurde der Kalkgehalt etwas vermindert (auch relativ), weil die Sinterung sich um so schwieriger einstellte, je mehr Magnesia die Mischung enthielt, so dass der Cement No. V. trotz des geringsten Kalkgehalts den stärksten Koksbeizung zum Garbrennen erforderte. Uebrigens hätte bei etwas höherem Kalkgehalt die Neigung zum Treiben nur verstärkt werden können. Dass alle 5 Cemente bis zur Sinterung gebrannt wurden, geht aus den oben angeführten hohen spec. Gewichten hervor.

Bei der Prüfung mit 3 Th. Sand nach dem Normenverfahren haben die 5 Cemente bis jetzt folgende Zugfestigkeits-Ergebnisse geliefert:

	1 Woche	4 W.	13 W.	26 W.	1 Jahr
I.	13,1	17,4	22,9	27,6	28,5
II.	13,4	18,4	22,4	26,5	29,1
III.	14,1	18,6	23,6	25,6	26,2
IV.	10,4	17,1	19,9	22,6	20,1
V.	5,9	11,0	13,4	14,9	10,4

Diese Zahlen geben ein Bild von der Wirksamkeit der Magnesia auf die Festigkeit des Mörtels. In der ersten Zeit der Erhärtung wirkt die Magnesia bis zu etwa 18 Proc. nicht ungünstig auf die Festigkeit. Es hätte sonst der Cement No. IV. mit 17,8 Proc. Magnesia nach 28 Tagen nicht die gleich hohe Festigkeit wie der normale Portlandcement I. haben können. Von einem gewissen Procentsatz an wirkt die Magnesia ungünstig beim Erhärtungsprocess, indem sie die Festigkeit abmindert und zwar um so früher und um so stärker, je höher der Gehalt an Magnesia ist. Dem entsprechend ist bei Cement No. V. mit 21,24 Proc. Magnesia die Festigkeit durchweg geringer als bei Cement No. I. Ferner tritt bei No. V. und IV. nach 26 Wochen ein Rückgang in der Festigkeit ein. Ob und wann bei den Cementen No. III. und II. mit weniger hohem Magnesiagehalt ein Rückgang eintreten wird, lässt sich aus den Zahlen, die erst bis zu 1 Jahr vorliegen, noch nicht sagen.

Noch wichtiger als die Abminderung der Festigkeit ist bei den Magnesiacementen die starke Neigung, nach längerer Erhärtungsdauer sich auszudehnen und Treiben zu bewirken. Die Proben auf Volumbeständigkeit ergeben nämlich, dass Kuchen aus reinem Cement, unter Wasser aufbewahrt, bei No. V. mit 21,24 Proc. Magnesia nach 11 Monaten, bei Cement No. IV. mit 17,8 Proc. Magnesia erst nach 16 Monaten die ersten Treibrisse zeigten, während die übrigen Cemente mit geringerem Magnesiagehalt

bis jetzt, nach 16 Monaten, noch keine Treibrisse erkennen lassen.

Die Cementkuchen, welche ständig an der Luft lagen und ebenso Kuchen, welche zeitweise in's Wasser versenkt wurden, sind bis jetzt nach 16 Monaten fest und ohne Risse oder Verkrümmungen. Es bestätigt dies, dass bei Verwendung solcher magnesiahaltiger Cemente zu Hochbauten, also bei Verwendung an der Luft, das Treiben erst nach sehr langer Zeit eintritt — weit später als im Wasser. Zu bemerken ist noch, dass alle 5 Cemente die Darrprobe bestanden haben.

Früher und deutlicher als durch die Prüfung auf Volumbeständigkeit nach den Normen lässt sich die schädliche Wirkung der Magnesia in gesinterten Cementen durch Messung der Ausdehnung des Cementmörtels bestimmen. Solche Messungen wurden an Prismen von 10 cm Länge an dem Mörtel 1 Cement : 3 Sand mittels des Bauschinger'schen Messapparates vorgenommen. Diese Mischung wurde gewählt, weil mit derselben Ausdehnungsversuche bereits über mehrere Jahre hinaus vorhanden waren. Die Versuche ergaben, dass nach Verlauf von 4 Wochen kein bemerkenswerther Unterschied in der Ausdehnung der verschiedenen Cemente besteht. Während nun aber die Schaulinie (Curve) für Portlandcement von da an nur allmählich schwach ansteigt und von 1 Jahr an fast wagrecht verläuft, steigen die Linien der Magnesiacemente von 4 Wochen an wesentlich steiler an, und es beginnt, mit Ausnahme des Cementes No. II. mit 6 Proc. Magnesia, von 6 Monaten an eine auffallende Steigerung der Ausdehnung, welche um so stärker wird, je höher der Magnesiagehalt des Cements ist.

Die Ursache der späten und starken Ausdehnung der Magnesiacemente liegt wohl darin, dass die Magnesia im Portlandcementfeuer eine ähnliche Dichte wie im Porzellanfeuer (etwa 3,6) erreicht, wie dies aus den specif. Gewichten der Magnesiacemente hervorgeht, welche höher sind als das specif. Gewicht des Portlandcements. In diesem dichten Zustande nimmt dieselbe anfangs nur sehr langsam und später rascher Wasser auf, indem sie unter grosser Volumenvermehrung Magnesiahydrat bildet.

Die bisherigen Untersuchungen führen zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Cemente, welche nach längerer Zeit zerstörende Wirkung auf Bauwerke ausgeübt haben, besaßen sämtlich einen hohen Magnesiagehalt und waren mithin keine Portlandcemente.

2. Bei den Cementen, welche bis zur

Sinterung gebrannt werden, bewirkt ein Gehalt von Magnesia, von einer gewissen Grenze an, in späterer Zeit eine schädliche Ausdehnung des Mörtels; dieselbe beginnt um so früher und wird um so stärker, je mehr Magnesia der Cement enthält.

3. Bei den nicht gesinterten Romanementen scheint selbst ein höherer Magnesiagehalt eine schädliche Wirkung nicht auszuüben.

4. Die magnesiahaltigen, gesinterten Cemente sind deshalb so gefährlich, weil selbst bei einem hohen Magnesiagehalt ihre treibenden Eigenschaften durch die üblichen Prüfungsmethoden — einschliesslich der Darrprobe — nicht erkannt werden und nur

gewesen wäre, herzustellen aus gebranntem Magnesit und Marmorabfällen. Aber so oft er den Versuch machte und so fein er die Materialien auch pulverte und mischte, er erhielt stets nur den schönsten Treibecement. Der Grad der Vertheilung scheint somit eine sehr grosse Rolle zu spielen bei Stoffen, welche nicht beim Brennen erweichen und dadurch noch eine innigere Mischung eingehen. Nach den Mittheilungen Dyckerhoff's scheint es, dass alle Cemente, die aus dolomitischem Gestein hergestellt werden, sehr gefährlich sind.

Portlandcementbeton, im Freien gelagert, ergab nach R. Dyckerhoff folgende Druckfestigkeiten:

Betonmischung nach Volumtheilen				7 Monate	1 Jahr	10 Jahre
1 Cement, 6 Kiessand, 10 geschl. Kalksteine				121,0	165,3	233,0
1 - 7 - 11 - Sandsteine				83,0	103,2	158,0
1 - 8 - 13 - -				91,2	120,0	217,0
+ 1 Kalkteig }						

durch sehr genaue Messungen kaum früher als nach einem halben Jahre festgestellt werden können.

5. Ein Gehalt von 3 Proc. Magnesia im Portlandcement ist durchaus unschädlich. Von welcher Grenze an der schädliche Einfluss im gesinterten Cement beginnt, wäre durch weitere eingehende Versuche noch festzustellen. Hierzu dürften Versuche mit reinem Cementmörtel am geeignetsten sein, weil bei diesem die Ausdehnung früher und genauer bestimmt werden kann, als bei Cementmörtel mit Sandzusatz.

Der Magnesiacement von Sorel aus Magnesia und Chlormagnesium erhärtet nach Schott nur an der Luft, weicht aber selbst an feuchter Luft wieder auf. Von der Firma F. A. Schmidt in Dresden wurden unter dem Namen Cajalith Tischplatten und andere sehr schöne marmorähnliche Sachen hergestellt, welche aber nach mehreren Jahren durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft an zu treiben fingen, so dass die Fabrik ihren Betrieb einstellen musste.

Wenn man gleiche Äquivalente Calcium- und Magnesiicarbonat, durch Fällung erhalten, sehr gut mischt, so bekommt man nach dem Glühen eine etwas gesinterte Masse, welche, fein gepulvert und mit Wasser angemacht, langsam abbündet und vollständig hydraulisch erhärtet, also einen Cement, der keine als Säure zu betrachtende Bestandtheile, sondern nur Kalk und Magnesia enthält. Schott glaubte, einen sehr schönen weissen Cement gefunden zu haben und suchte diesen, wie es im Grossen ausführbar

Die Zahlen geben ein Bild von der bedeutenden Festigkeitszunahme von Portlandcementbeton, welcher 10 Jahre lang den Witterungseinflüssen ausgesetzt war. Der damals verwendete Cement gab 18 k Zugfestigkeit bei der Normenprobe.

Cementmörtel vom Stephans-Dom in Wien hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	14,58 Proc.
Unaufgeschloss. Rückstand . .	0,93
Thonerde und Eisenoxyd . .	6,51
Kalk . . . . .	40,12
Magnesia . . . . .	0,78
Glühverlust . . . . .	35,94

Derselbe war also ohne Sandzusatz verwendet, zeigte aber sonst keine auffallende Zusammensetzung, welche die beobachteten Zerstörungen erklären. Nun bekommt reiner Cement, der Witterung ausgesetzt, Schwindrisse, welche sich im Laufe der Zeit erweitern. Im vorliegenden Fall, wo der Mörtel dünnflüssig vergossen wurde, ist die Neigung zum Schwinden besonders gross gewesen und es löste sich deshalb auch der Mörtel theilweise vom Stein los. In Folge dessen konnte durch die Fugen und den porösen Stein bei nur geringer Wandstärke der Werkstücke allmählich Wasser in die Risse des Mörtels bis ins Innere der Werkstücke eindringen und der Frost sprengte dann mit der Zeit die Steine. Wenn die Sprengung der Steine durch die Ausdehnung des Portlandcements verursacht worden wäre, so würde dies schon in den ersten Wochen geschehen sein, weil in dieser Zeit bei Portlandcement die durch die Erhärtung her-

vorgerufene, übrigens nur sehr geringe Ausdehnung nahezu vollendet ist. Dyckerhoff ist der Ansicht, dass die Zerstörung der Werkstücke nicht eingetreten wäre, wenn zum Vergiessen ein Mörtel aus 1 Th. Cement und 1 bis 2 Th. Sand (je nach der Weite der Fugen) angewandt worden wäre, weil bei solchem Mörtel keine Schwindungsrisse entstanden wären.

Schott hebt hervor, dass der fragliche Cement aus England bezogen sei. Hauen-schild gibt mehr den verwendeten Steinen als dem Cement die Schuld.

Nach Schiffner lassen sich die Ursachen, welche die Erhärtung von Portlandcementmörtel beeinträchtigen oder verhindern können, in drei Gruppen theilen, nämlich:

1. Die Beschaffenheit des zum Mörtel verwendeten Sandes, wenn, wie dies in den meisten Fällen stattfindet, der Cement nicht rein, sondern mit Sandzusatz verarbeitet wird. Hier kann es sowohl die physikalische wie die chemische Beschaffenheit des Sandes sein, welche die Nichterhärtung veranlasst.

2. Die Einwirkung fremder Stoffe auf den frischen Cementmörtel, z. B. von stark säurehaltigen Flüssigkeiten, Pflanzenölen, gerbsäurehaltigen Laugen, saurem Bier in Bierkellern, organischen Stoffen, Einwirkung von schwefelsaurem Natron oder Kali oder sonstigen in den Ziegelsteinen, sowie in dem Erdboden enthaltenen löslichen Salzen (z. B. bei Tunnelgewölben) u. s. w.

3. Die unrichtige Verarbeitung oder Behandlung des Mörtels. Hierin gehört z. B. das sogen. Stören des Cements, d. h. das Verarbeiten desselben, nachdem die Abbinde schon begonnen hat. Dasselbe kann bei Raschbindern am leichtesten vorkommen, ist aber auch bei Langsambindern nicht ausgeschlossen, wenn z. B. der Cementmörtel lange vor der Verwendung zubereitet wird und stehen bleibt. Es kann dann immerhin noch eine Erhärtung eintreten, welche jedoch stets geringer bleibt, als die bei guter Verarbeitung zu erzielende und wobei dann das Feuchthalten des Mörtels eine ganz wesentliche Rolle spielt. Ferner gehört hierher die Gefährdung oder gänzliche Verhinderung der Erhärtung durch zu grossen Wasserzusatz, beim Anmachen des Mörtels, das sogen. Ersäufen des Cements. Endlich kann die Erhärtung beeinträchtigt oder ganz verhindert werden durch Austrocknen des Mörtels, also durch Mangel an Befeuchtung.

Er stellte nun Versuche in der Weise an, dass ausser den Probekörpern zur Beobachtung der Volumbeständigkeit nach den Normen, also ausser den Wasserkuchen, von

einer ganzen Reihe von Cementen mit verschiedener Bindezeit noch je 2 Kuchen angefertigt wurden, von welchen der eine 24 Stunden im bedeckten Kasten, dann 3 Tage unter Wasser und hierauf an der Luft im Laboratorium gelagert wurde, in welchem eine sehr austrocknende Luft herrscht. Der dritte Kuchen dagegen wurde von Anfang an ohne jede Befeuchtung im Laboratorium sich selbst überlassen. Sämmtliche Kuchen hatten eine Dicke von 6 bis 10 mm und scharf auslaufende Ränder; der Wasserzusatz betrug 30 bis 33 Proc., so dass der Mörtel also ziemlich dünnflüssig, immerhin aber noch steifer war, als er in der Praxis verwendet wird.

Das Ergebniss dieser seit nun fast 2 Jahren angestellten Proben ist folgendes:

1. Die Normen-Kuchen, welche 24 Stunden im bedeckten Kasten, dann 27 Tage unter Wasser und von da ab an der Luft im Laboratorium aufbewahrt wurden, sind sämmtlich durchaus volumbeständig und von tadelloser Erhärtung. Auch bei den ältesten zeigt sich keine Spur von Abnahme der Festigkeit oder irgend eine Formveränderung.

2. Die 24 Stunden im bedeckten Kasten, dann 3 Tage unter Wasser und von da ab im Laboratorium an der Luft aufbewahrten Kuchen sind ebenfalls sämmtlich bis heute ohne jede Formveränderung geblieben; die Härte derselben ist jedoch geringer als die der Kuchen 1.

3. Die ohne jede Befeuchtung an der Luft im Laboratorium aufbewahrten Kuchen sind sämmtlich mehr oder minder mürbe, bröcklig und ohne jede Festigkeit. Das Zerfallen trat immer zuerst an den scharf auslaufenden Rändern ein und pflanzte sich dann bis zur Mitte der Kuchen fort. Die Zeitdauer von der Anfertigung der Kuchen bis zum Beginn des Zerfallens war nicht gleich, und es zeigte sich, dass dieselbe abhängig war von der Jahreszeit, von der Mahlung, von der Bindezeit und von der Energie der Anfangserhärtung. Beim Zusammentreffen ungünstiger Verhältnisse, z. B. im Frühjahr bei scharf austrocknender Luft und geringerer Dicke der Kuchen, oder auch im Winter bei starker Heizung fing das Zerfallen schon nach 2 bis 3 Monaten an; bei absichtlich aus durchaus gut gebrannten Klinkern im Mörtel gestossenem Cement, welcher auf dem 5000 Maschen-Sieb einen bedeutend höheren Rückstand liess, als der sonstige Cement, trat das Zerfallen sogar noch früher ein, weil der Mörtel grössere Porosität besass.

Man untersuchte nunmehr die verschiedenen Kuchen auf ihren Gehalt an chemisch

gebundenem Wasser und Kohlensäure und fand bei den Kuchen 1 etwa 10 bis 11 Proc. Wasser und 1 bis 1,5 Proc. Kohlensäure, bei den Kuchen 2 etwa 6 bis 7 Proc. Wasser und 1,5 bis 2,5 Proc. Kohlensäure, dagegen bei den vollständig trocken gehaltenen mürben Kuchen 3 nicht über, sondern meistens unter 4 Proc. Wasser und einen sehr hohen Kohlensäuregehalt von 6, bez. 7 und 8 Proc.

Von der Thatsache ausgehend, dass gut erhärteter Portlandcement-Mörtel nur etwa 10 bis 12 Proc. chem. gebundenes Wasser enthält, liegt der Schluss nahe, dass es nur nöthig ist, Cementmörtel in der ersten Zeit der Erhärtung vor Austrocknung zu schützen und dass es gar keiner Befeuchtung desselben bedarf, um eine gute Erhärtung zu erzielen, da selbst bei sehr steifem Mörtel nicht unter 27 Proc. Wasser, also über das Doppelte der erforderlichen Wassermenge, zugesetzt wird. In der That ergab sich auch dem entsprechend, dass ein vor Austrocknung geschützter Kuchen gut erhärtet, wenn dieser Schutz so lange andauert, bis der Gehalt an chem. gebundenem Wasser noch mindestens etwa 7 Proc. beträgt.

Wird das Austrocknen des frischen Portlandcement-Mörtels künstlich beschleunigt, demselben also durch Erwärmen, z.B. in den ersten 3 Tagen das hygroskopische Wasser entzogen und nur das chemisch gebundene belassen, so findet ebenfalls keine weitere Erhärtung mehr statt; im Gegentheil, der Mörtel zerfällt noch rascher, wenn derselbe keine Zufuhr von Wasser erhält.

Da es klar ist, dass das Austrocknen von Cementmörtel dadurch sehr beschleunigt wird, dass man dünne Schichten desselben herstellt und der Mörtel nur geringe Dichtigkeit erhält, also mit viel Wasser angemacht wird, so stellte man neben den dünnen und ziemlich dünnflüssigen Proben eine Reihe von Kuchen von 1,5 bis 2 cm Dicke, mit nicht dünn auslaufenden Rändern aus sehr steifem und dichtem Mörtel mit etwa 27 Proc. Wasser her, welche ebenfalls ohne jede Befeuchtung im Laboratorium an der Luft gelagert wurden. Diese Kuchen widerstanden der Austrocknung und sind heute noch vollkommen ohne Formveränderung und von gutem Erhärtungszustand, während die aus demselben Cement hergestellten dünnen porösen Kuchen schon mürbe und bröcklig sind.

Da die an der Luft ausgetrockneten, ganz mürben Kuchen nur bis zu 4 Proc. Wasser enthalten, wurde angenommen, dass trotz der bedeutenden Aufnahme von Kohlensäure noch unveränderter Cement in den

Kuchen vorhanden sei und daher eine nachträgliche Befeuchtung noch zur Erhärtung derselben führen müsse. Es wurden daher verschiedene solcher Kuchen, welche bereits so mürbe waren, dass man dieselben mit grosser Behutsamkeit anfassen musste, um das Zerbrechen zu vermeiden, in Wasser gelegt und 4 Wochen in demselben belassen. Dann wurden die Kuchen im Laboratorium an die Luft gebracht und blieben dort liegen. Dieselben sind sämmtlich noch hart geworden, wenn auch selbstverständlich die Festigkeit derjenigen von richtig behandeltem Mörtel nicht gleichkommt.

Die Befeuchtung des Portlandcement-Mörtels und der Schutz desselben vor Austrocknung in den ersten Tagen nach der Herstellung sind somit unbedingte Erfordernisse für die gute Erhärtung.

Wird diesen Bedingungen nicht genügt, so wird dadurch die Erhärtung wesentlich beeinträchtigt und ein Zerfallen des Mörtels in kürzerer oder längerer Frist herbeigeführt, wenn der Mörtel nicht allein in den ersten Tagen, sondern überhaupt ohne Befeuchtung oder ohne Schutz vor dem Austrocknen bleibt. Das Austrocknen und dadurch auch das Zerfallen wird besonders begünstigt, wenn der Mörtel in dünnen Lagen aufgetragen wird und je weniger dicht derselbe ist, sowie dann, wenn demselben das Wasser durch Absaugen, z. B. auf trockenen Ziegeln oder durch scharf austrocknenden Wind entzogen wird.

Schiffner wendet sich zum Schlusse gegen Tetmajer's Behauptung, dass unsere Normenprobe einseitig und unzulänglich sei (Jahresb. 1887 S. 847), sowie gegen seine Theorie des Lufttreibens (Jahresb. 1887 S. 846). Letztere wird schon dadurch widerlegt, dass ein dicker Cementkuchen mit nicht scharf und dünn auslaufenden Rändern, von steifem, dichtem Mörtel hergestellt, auch ohne Wasserzuführung nicht zerfällt, während ein Kuchen von demselben Cement, dünn und aus Mörtel von geringer Dichtigkeit hergestellt, sehr bald mürbe wird, wenn man ihn ganz trocken hält.

Entgegen der Angabe Tetmajer's, dass die Darrproben ein untrügliches Mittel zur Erkennung der sog. Lufttreiber sei, hat Schiffner gefunden, dass die von ihm versuchten Cemente die Darrprobe bestanden haben und trotzdem die nicht vor Austrocknung geschützten Kuchen dieser sämmtlichen Cemente mürbe geworden sind.

Ferner behauptet er, dass jeder Cement, welcher die Normen-Volumenbeständigkeitsprobe tadelloso besteht, ebenfalls die Darrprobe besteht, wenn dieselbe nur in richtiger


Weise ausgeführt wird. Die Platten-Darrprobe, — von der Kugel-Darrprobe gar nicht zu reden — ist übrigens ja schon deswegen nicht in die Normen aufgenommen worden, weil dieselbe in anderer Beziehung unzuverlässig ist und ein Cement nach derselben als gut erscheinen kann, während die Wasserprobe ihn als Treiber kennzeichnet. Darnach ist hervorzuheben, dass die deutsche Normenprobe bis jetzt die zuverlässigste aller Proben auf Volumenbeständigkeit ist und ein Portlandcement, welcher dieselbe tadellos besteht, mit keinen schädlichen Eigenschaften behaftet ist.

Die Erscheinung des Zerfallens in Luft beginnt nach Schott häufig damit, dass sich an einzelnen Punkten der unteren, durch das Ausgiessen auf Glas erhaltenen ebenen Fläche der Kuchen kleine Erhöhungen bilden. Beim Berühren mit der Messerspitze löst sich an diesen Punkten ein Blättchen ab und darunter befindet sich gewöhnlich ein helleres Körnchen, offenbar aus schwächerer Masse bestehend. Er hat Cemente geprüft, deren Kuchen unter Wasser erhärtet noch nach 3 Jahren fest an der Glasplatte haften, während die Kuchen, welche in Luft aufbewahrt wurden, vollständig zu kleinen Körnchen zerfielen. Nach seiner Ansicht ist die Erscheinung eine Zersetzung der im Cement enthaltenen Verbindungen durch die Kohlensäure der Luft. Er fand in den zerfallenen Kuchen oft über 30 Proc. kohlen-sauren Kalk und eine entsprechende Menge ausgeschiedener, in Kalilauge löslicher Kieselsäure. Wir wissen, dass im nassen Cementkuchen durch Aufnahme von Kohlensäure eine bedeutende Nachhärtung stattfindet; tritt dagegen Kohlensäure in die trockene Masse ein, so scheint ein Zerspringen der Theilchen stattzufinden.

R. Dyckerhoff hat bei vielseitigen Versuchen noch keinen Cement gesehen, welcher dünn angemacht und ausgegossen, sobald er in den ersten 24 Stunden rasch austrocknete, nach längerer Zeit beim Liegen an der Luft im Zimmer nicht irgend einen Mangel gezeigt hätte. Aber, wenn auch Portlandcement unter den erwähnten Verhältnissen an der Luft mürbe wird, so kann er sich deshalb doch in der Praxis durchaus bewähren. Es beweisen dies auch die Normen-Probekörper, welche, wenn sie an der Luft erhärten, dauernd an Festigkeit zunehmen, sobald sie die ersten 24 Stunden vor dem Austrocknen geschützt werden.

Zur Cementprobe bemerkt Böhme, dass bei den Zugproben eine Festigkeitsdifferenz nicht gefunden sei zwischen den sofort von der Form befreiten Körpern und

solchen, die erst 24 Stunden nach dem Einschlagen von der Form befreit wurden, gleichviel ob langsam oder schneller bindender Cement vorlag. Auch bei den Würfeln für Druckversuche fand er eine befriedigende Uebereinstimmung bei Raschbindern, während bei Langsambindern diejenigen Körper eine etwas geringere Festigkeit der Normenproben ergaben, welche unmittelbar nach vollendeter Schlagarbeit von der Form befreit wurden.

In Anbetracht dieser geringen Schwan-kungen und mit Rücksicht auf die grosse Sicherheit für die Erlangung gleichmässiger Probekörper von auch nicht ganz geübter Hand erscheint es rathsam, die Würfelproben für Druckversuche mit Normenmörteln erst 20 bis 24 Stunden nach dem Einschlagen von der Form zu befreien, wie es auch in der Prüfungsstation geschieht. Zu bemerken ist noch, dass der eingeschlagene Würfel nach erfolgtem Abscheiden und Glätten natürlich von der kastenförmigen Unterlagsplatte entfernt und nur in seiner aus den bekannten  Winkeln bestehenden eisernen Form die ersten 20 bis 24 Stunden verbleibt.

Merz tadelt, dass in der Prüfungsstation bei der Ermittlung der Bindezeit weniger als 27 Proc. Wasser verwendet wird.

Nach Schiffner gibt die Bestimmung der Bindezeit an einem so steifen Mörtel und mit so geringem Wasserzusatz, wie dies bei der Königlichen Prüfungsstation jetzt Gebrauch ist, Resultate, welche der Praxis durchaus nicht entsprechen, ganz besonders bei solchen Cementen nicht, deren Bindezeit durch Gypszusatz verlangsamt worden ist. Bei diesen Cementen kommt in Folge des sehr geringen Wasserzusatzes der Gyps gar nicht zur Wirkung und erscheinen dieselben dadurch rasch bindend, während sie bei der praktischen Verwendung ganz langsam bindend sind. Man muss hierbei erwägen, dass schon bei einem recht trockenen Betonmörtel, 1 Cem. + 3 Sand, etwa 40 Proc., dagegen bei einem guten, durchaus nicht zu dünnflüssigen Mauermörtel, 1 Cem. + 3 Sand, sogar etwa 60 Proc. des Cementgewichtes an Wasser zugesetzt werden. Es ist daher dringend wünschenswerth, dass zur Bestimmung der Bindezeit ein Mörtel von solcher Beschaffenheit hergestellt wird, welcher annähernd der Praxis entspricht und nicht dazu einen sehr steifen Mörtel, welcher gar nicht fliesst, zu verwenden. Wichtig ist, dass der Hammerapparat auf fester Grundlage steht.

Böhme hebt hervor, dass die in den Normen angegebene Consistenz des Cementbreies für Abbindeversuche (27 bis 30 Proc.

Zustand, in welchem sich der Probecement befand	Sieb- rück- stand in Proc.		Bin- de- zeit	Temperatur-Erh. b. Abbinden ° Cels.	Normen-Probe 1 : 3			Reiner Cement			Glüh- rück- stand Proc.	Spec. Gew.	Liter Gew. in g		
	900 Maschen- sieb	5000			Zug- festigkeit		Druck- festig- keit	Zug- festigkeit		Druck- festig- keit					
					7 Tg.	28 Tg.		28 Tg.	7 Tg.					28 Tg.	28 Tg.
Frisch gemahlen . . . . .	1,8	29,2	7	—	4,75	14,4	17,8	201	36,3	44,8	372	98,86	3,162	1250	
28 Tage in Säcken gelagert . .	1,6	27,4	5	45	4,50	15,7	18,8	219	34,2	43,2	361	98,30	3,154	1242	
90 - an der Luft ausgebreitet .	1,4	23,1	2	15	2,35	10,7	15,8	176	30,4	36,9	322	97,50	3,128	1225	
7 - in trockener kohlen-säure-	1,6	29,0	7	15	4,25	14,6	18,7	206	36,6	45,4	376	98,55	3,160	1248	
28 - freier Luft	1,5	27,3	3	30	2,50	14,2	18,3	205	34,2	42,6	361	98,20	3,148	1238	
7 - in trockener Kohlensäure	1,2	28,8	7	45	4,50	14,5	18,0	205	36,5	45,6	378	98,50	3,158	1247	
28 -	1,6	26,4	8	—	4,50	15,9	19,6	222	36,8	44,9	397	98,10	3,146	1236	
7 - in feuchter kohlen-säure-	1,5	29,1	5	15	3,25	12,1	14,6	172	28,2	37,0	314	97,55	3,150	1240	
28 - freier Luft	1,2	23,8	2	—	0,75	9,1	13,5	143	22,2	32,5	286	96,00	3,085	1207	
7 - in feuchter Kohlensäure	1,7	25,8	5	—	3,75	15,2	17,7	182	32,4	39,2	345	98,15	3,150	1238	
28 -	1,6	24,4	2	30	2,75	10,5	15,5	169	27,4	36,3	312	96,85	3,105	1220	
90 - im Laboratorium gelagert	1,4	23,1	2	15	2,35	10,7	15,9	176	30,5	36,9	322	97,50	3,128	1225	
7 - mit trockenem Schwefel-	2,0	22,2	7	—	1,00	9,5	13,9	153	22,2	29,2	288	96,55	3,125	1222	
28 - wasserstoff behandelt	2,0	22,0	6	45	0,50	8,8	12,9	137	21,3	29,0	275	95,72	3,120	1220	
Mit 0,25 Proc. Schwefelcalcium	1,5	23,0	2	30	0,75	10,3	15,2	168	27,4	34,2	310	97,38	3,126	1223	
- 0,50 - versetzt	1,6	23,0	3	30	0,50	10,0	14,8	164	26,8	33,0	304	97,24	3,125	1222	
- 1 -	1,8	23,0	6	30	0	9,75	14,3	158	24,0	30,8	295	97,00	3,122	1220	

schwach grün gef.  
grünlich gefärbt  
schwach grün gef.  
grünlich gefärbt  
stark grün gef.

schwach grün gef.  
grünlich gefärbt  
schwach grün gef.  
grünlich gefärbt  
stark grün gef.

Wasser) in der Hauptsache eine Erläuterung sein soll über die Beschaffenheit der Consistenz des Cementbreies, welcher nach erfolgtem sachgemässen Durcharbeiten (bei langsam bindendem Cement 3 Minuten, bei rasch bindendem Cement 1 Minute lang) durch nur einmaliges Aufgeben auf eine Glasplatte gebracht erst nach mehrmaligem Aufstossen der Glasplatte nach den Rändern derselben hin ausläuft.

Diese so gedachte Consistenz kann jedoch auch unter Ausschluss der Individualität des Beobachters leicht bestimmt werden, wenn man die bekannte Normalnadel mit einem kreisrunden Stempel von 1 cm Durchmesser und 300 g Eigengewicht anwendet, und denselben mit seiner unteren, normal zur Stempelaxe abgeschnittenen Fläche auf den Cementkuchen ablässt, der in einem auf einer Glasplatte ruhenden Ringe von 4 cm Höhe und 8 cm Durchmesser angemacht ist. Bleibt der Stempel hierbei in 6 mm Höhe über Bodenfläche stecken, so hat man eine Consistenz, welche sich mit der oben genannten Abbindeconsistenz des Cementbreies, der erst nach mehrmaligem Aufstossen der Glasplatte auslaufen soll, vollkommen deckt. An diesem Kuchen wird nun auch der Erhärtungsanfang und -abschluss durch die kreisförmige, 1 qmm messende Normalnadel von 300 g Gewicht in der Weise bestimmt, wie die Normen dies angeben.

Ist jedoch mit den fraglichen 27 bis 30 Proc. Wasser die erforderliche Breiconsistenz des Cementbreies nicht zu erreichen, so muss dieselbe zweifellos durch entsprechende Veränderung der Wassermenge hergestellt werden.

Tomöi hat die Einwirkung der Luft und anderer Gase auf Cement geprüft. Die in obiger Tabelle zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass sowohl das spec. Gewicht als auch das Litergewicht mit der Einwirkung der verschiedenen Bestandtheile der Luft geringer wird, und dass besonders die Einwirkung der Feuchtigkeit von grossem Einfluss auf diese Veränderungen ist. In genauem Verhältniss hierzu steht die Grösse des Glührückstandes, und beträgt z. B. bei den Proben, welche aus Cement hergestellt wurden, der 28 Tage in feuchter, kohlen-säure freier Luft lagerte, der Glührückstand nur noch 96,0 Proc., das Litergewicht ging auf 1027 g, das spec. Gew. auf 3,085 zurück. Diese Beobachtungen dürften bei Beurtheilung der Grenzwerte, welche Fresenius s. Z. aufstellte, zu berücksichtigen sein.

Die Einwirkung trockener Kohlen-säure zeigte auch diesmal günstige Resultate hinsichtlich der Festigkeiten und ist sowohl bei den Zug-, als bei den Druckproben eine Zunahme zu beobachten. Ähnlich verhält sich die trockene Luft; doch sind die erhaltenen Resultate nicht so günstige.

Schädlich wirkte die Feuchtigkeit, und ist die Festigkeit in feuchter Luft (also ohne jede Berührung mit Wasser) schon nach 28 tägiger Einwirkung bei der Normenprobe von 17,8 k Zug und 201 k Druck auf 13,5 k Zug und 143 k Druck zurückgegangen, der Cement entsprach also bei weitem nicht mehr den jetzt geltenden ministeriellen Normen. Da die Verhältnisse, unter welchen diese Proben ausgeführt wurden, etwa dem Zustande entsprechen würden, unter welchem Cement in einem undichten,



in der Nähe des Wassers aufgestellten Bretterschuppen sich befindet, so ist daraus zu ersehen, wie sehr und wie schnell ein durchaus zweckentsprechender Cement so weit verderben kann, dass eine damit bei der Prüfungsstation angestellte Untersuchung ein ungünstiges Resultat ergeben muss. Daraus folgt, dass Cement durch sachgemässes Lagern nicht leidet, dass aber unsachgemässes Lagern, besonders in feuchter Luft, die guten Eigenschaften des Cementes zerstört.

Anderntheils aber würde es nicht richtig sein, wenn man daraus den Schluss ziehen wollte, dass der Cement unbedingt gelagert haben müsste, da ein Lagern unter sachgemässer Behandlung wohl günstig wirken kann, aber auch der frisch gemahlene Cement, bei rationeller Fabrikation den an einen guten Portlandcement zu stellenden Anforderungen in jeder Weise entspricht.

Cement bindet ferner unter Einwirkung der schwefelhaltigen Verbindungen langsamer ab. Die Probekörper zeigten eine mit der Menge des Schwefels zunehmende grüne Färbung, welche jedenfalls von Schwefel-eisen herrührt. Gleichzeitig ergibt sich, dass die Temperaturerhöhung ständig abnimmt und die Festigkeiten sämtlich zurückgehen, während Litergewicht und spec. Gewicht nur unbedeutend sich verändern. Temperaturerhöhung und Bindezeit hängt somit wesentlich von den Aluminaten und Ferraten ab, da Schwefelcalcium nur auf diese einwirken kann.

Sämmtliche Cementproben waren volumenbeständig und haben sowohl die Darr- als die Normenprobe tadellos bestanden.

## Zur Kenntniss des Natriumcarbonates.

Von

Dr. Rudolf Hefelmann.

Im Anschlusse an die Mittheilung Dr. Richard Kissling's (S. 332 d. Z.) gestatte ich mir daran zu erinnern, dass wasserfreies Natriumcarbonat schon beim Schmelzen in mässiger Glühhitze nicht unbeträchtliche Mengen Kohlensäure verliert. Jacquelin (Ann. chim. phys. (3) 32 S. 205) hatte schon die Beobachtung gemacht, dass bei mässiger Glühhitze geschmolzenes Natriumcarbonat, selbst im trocknen Kohlensäurestrom erhitzt (entgegen den Beobachtungen W. Dittmar's), bis zu 1,75 Proc. Kohlensäure verliert, die es auch beim Erkalten im Kohlensäure-

strom nicht ganz wieder aufnimmt (bis auf 0,54 Proc.). Bei starker Rothglut erhitzt, verlor wasserfreies Natriumcarbonat nach meinen Versuchen bis zu 3,22 Proc. seines Gewichtes an Kohlensäure. Der Kohlensäureverlust beim Schmelzen des Natriumcarbonates ist auch der Grund, weshalb Medicus u. A. zur Urprüfung der Normal-säuren chemisch reines Calciumcarbonat, etwa in Form reinen Doppelspathes, vorschreiben.

## Apparate.

Wasser- und säuredichte Holzkästen. C. Döring (D.R.P. No. 47 036) fräst an der Stelle, wo zwei Bretter an einander stossen, in beide Theile eine Nuth, so dass beim Zusammensetzen der Bretter eine einzige grosse Nuth entsteht, und füllt letztere mit einer die Säure nicht durchlassenden Masse aus. Damit die letztere einen sicheren Halt in der Nuth findet, ist es rathsam, die letztere so zu formen, dass sie sich nach innen erweitert. Der Boden, auf welchen der Kasten stumpf aufgesetzt wird, ist ringsum mit einer Nuth versehen, welche mit einer säureundurchlässigen Masse, als Talg, Harz, Paraffin u. dgl., ausgefüllt wird. Die Nuthen gehen bei allen Stössen so weit, als der Stoss nach aussen sichtbar ist.

Die Anordnung Fig. 152 besteht darin, dass die Nuth im Innern der Wandungen liegt und hierbei gleichzeitig zum Schutze der Schrauben oder Nägel dient, welche durch die Säure sofort zerfressen würden, wenn eine solche Isolirung nicht stattfinden würde.



Fig. 152.

## Unorganische Stoffe.

Unschädlichmachung der sauren Gase aus Ultramarinöfen. Die Gase aus Tiegelöfen enthalten nach Untersuchungen von F. Fischer (Jahresb. 1876 S. 558) bis 3,3 Proc. Schwefligsäure und Schwefelsäure, welche — besonders bei feuchter Luft — die Umgebung schädigen.

Für die Ausnutzung derselben wäre vielleicht das Verfahren von Hänisch und Schröder (Jahresb. 1884 S. 271, 1886 S. 267, 1888 S. 398) vortheilhaft.

Für die Unschädlichmachung hat sich das Verfahren auf Schindler's Werk mit Kalkstein und Wasser (Jahresb. 1880