

Dagegen wurde von mir, allerdings nur in einem einzigen Falle, die Bildung von Anthracen bei der Destillation der hochsiedenden Antheile einer rohen Carbolsäure aus Leichtöl (Berl. Ber. 18, 859) sicher nachgewiesen. Die Zuverlässigkeit meiner Beobachtung unterliegt aber keinem Zweifel, da das feste Condensationsproduct seiner Zeit von mir nach der Luck'schen Methode untersucht worden ist und einen Reingehalt von 35 Proc. Anthracen ergab. Bis auf Weiteres wird man daher die Möglichkeit der Condensation der Theersäuren in dem von Herrn Zmerzlikar angezweifelten Sinne aufrechterhalten müssen, da nicht leicht anzunehmen ist, dass die von demselben beobachteten, sogen. Pyrokresole bei der Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon liefern.

Worms, den 3. August 1895.

### Elektrochemie.

Zur elektrolytischen Niederschlagung und gleichzeitigen Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen wird nach Société des Cuivres de France (D.R.P. No. 81648) die Verdichtung des elektrolytisch auf sich drehenden Walzenkathoden niedergeschlagenen Kupfers durch die Kathoden selbst bewirkt, indem diese in dem elektrolytischen Bade, die obere auf der unteren ruhend, angeordnet sind. Der Zunahme des Querschnittes der Kathoden während des Prozesses wird dadurch Rechnung getragen, dass die obere Kathode in nach oben offenen Lagern ruht.

Gewinnung von Zink und Blei auf elektrolytischem Wege nach R. O. Lorenz (D.R.P. No. 82125). Das Verfahren soll eine Aufarbeitung von zink- und bleihaltigen Erzen, besonders von sog. gemischten Erzen, von zink- und bleihaltigen Rückständen, von zink- und bleihaltigen Legirungen u. dergl. ermöglichen. Dies soll dadurch erreicht werden, dass die zink- und bleihaltigen Verbindungen in Chloride übergeführt und die letzteren unter Erhitzung auf eine geeignete Temperatur einer elektrolytischen Zerlegung unterworfen werden. Das bei diesem Prozess ausgeschiedene Chlor wird in Salzsäure übergeführt, welche alsdann wieder zur Darstellung von Chloriden verwendet werden kann.

Die Darstellung der Chloride erfolgt nach allgemein üblichen Methoden, welche von

der Natur des angewendeten Rohmaterials abhängen. Bei Verwendung von Zinkerzen, Bleierzen und gemischten zink- und bleihaltigen Erzen werden dieselben in üblicher Weise auf Oxyd geröstet. Sind die Erze im wesentlichen Zinkerze, enthalten sie also neben Zink nur wenig Blei, sowie etwaige geringe Mengen von Silber, Cadmium u. dergl., so werden sie direct mit Salzsäure von mittlerer Concentration ausgelaugt. Die Laugen enthalten dann im Wesentlichen Chlorzink, sowie in geringerer Menge Chlorblei, Chlorsilber, Chlorcadmium u. s. w. neben etwa vorhandenem Chlorcalcium und Chlormagnesium. Hat man Salzsäure im Überschuss benutzt, so enthält die Lauge naturgemäß noch Eisen- und Aluminiumchlorid. Da diese letzteren den Gang der Elektrolyse störend beeinflussen würden, so werden sie durch Zusatz von Röstgut oder Zinkabbränden niedergeschlagen. Die so gereinigten Laugen werden nach dem Klären abgedampft und der Rückstand geschmolzen.

Sind die Erze hingegen wesentlich Bleierze (reine oder zinkhaltige Bleierze), enthalten sie also so viel Blei, dass bei der Auslaugung derselben durch Salzsäure Chlorblei unlöslich ausfallen würde, so wird das Röstgut mit verdünnter Essigsäure ausgelaugt und in die essigsäure Lösung so lange Salzsäuregas hindurchgeleitet bez. concentrirte Salzsäure so lange hinzugesetzt, bis sämmtliches Blei und Silber als Chloride gefällt sind. Die geklärten Laugen werden alsdann abgelassen, zur Abscheidung von Eisen und Thonerde erhitzt, nochmals geklärt und alsdann abgezogen. Die abgezogenen Laugen, welche wieder freie Essigsäure enthalten, werden zur Auslaugung neuer Mengen von Röstgut benutzt und dieser Prozess so lange wiederholt, bis sämmtliche Essigsäure durch Zink gesättigt ist. Zur Regenerierung der Essigsäure wird nunmehr das Zink durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas an dieses gebunden und die Lauge zur Trockne destillirt. Das in üblicher Weise condensirte Destillat enthält dann sämmtliche Essigsäure, welche von neuem zur Auslaugung von Röstgut verwendet werden kann.

Bei Verwendung von zink- und bleihaltigen Legirungen oder Abfällen (Zinkstaub, Zinkabbränden, Muffelrückständen, Glätte u. s. w.) wird das Rohmaterial je nach seiner Zusammensetzung nach dem einen oder dem anderen der oben beschriebenen Auslaugeverfahren behandelt. Wird als Rohmaterial Chlorzink benutzt, wie solches vielfach als Nebenproduct bei technischen Prozessen, beispielsweise in den

Farbenfabriken erhalten wird, so kann das-selbe ohne Weiteres geschmolzen und der Elektrolyse unterworfen werden.

Zur Ausführung der Elektrolyse bedient man sich zweckmässig des schematisch dargestellten Ofens (Fig. 196 bis 198).

In dem schief liegenden, gemauerten Feuerraum *A* befindet sich das zur Aufnahme des geschmolzenen Elektrolyten dienende Gefäß *B*. Dasselbe ist bei Ausführung des Ofens in kleineren Dimensionen aus Porzellan oder aus feuerfestem, stark kaolinhaltigem, möglichst eisenfreiem Thon

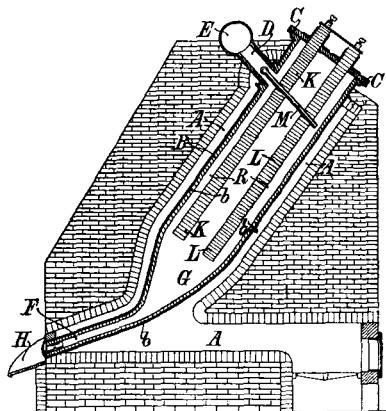


Fig. 196.

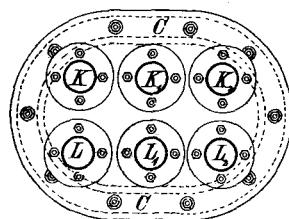


Fig. 197.

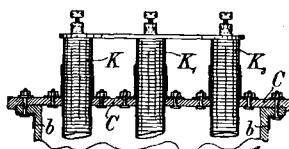


Fig. 198.

hergestellt. Bei Ausführung in grösseren Dimensionen wird dasselbe aus emaillirten Ziegeln aufgemauert, die durch ein geeignetes Bindemittel (wesentlich aus Kaolin bestehend) zusammengehalten werden. Das Gefäss *B* ist mit einem eisernen Mantel *b* umgeben, um das Eindringen der Feuergase in den Elektrolyten zu verhindern. Zu seinem eigenen Schutze gegen die Feuergase wird der Mantel *b* von aussen zweckmässig mit Lehm oder dergl. bestrichen. Das Gefäss *B* ist oben durch einen aus Thon hergestellten Deckel *C* verschlossen. Zur Abführung der in Folge der Elektrolyse sich bildenden

Gase dient ein seitlicher rohrförmiger An-  
satz *D*, mittels dessen die Gase in das  
Thonrohr *E* und von diesem in beliebiger  
Weise weitergeleitet werden. An seinem  
unteren Ende ist das Gefäss *B* verjüngt  
und bildet einen Sumpf *G*, welch letzterer  
in das Rohr *F* ausläuft, an dessen Ende  
eine geeignete Abstichvorrichtung *H* ange-  
bracht wird. Die Elektroden werden in  
den Deckel *C* luftdicht eingepasst.

Werden zur Elektrolyse die Metallchloride nicht in vollkommen reinem Zustande benutzt, sind dieselben nicht vollständig entwässert oder enthalten sie organische Beimengungen, so scheiden sich an den Elektroden ausser dem durch die Zersetzung der Metallchloride sich bildenden Chlor noch andere Gase ab, beispielsweise Wasserstoff und Sauerstoff, welche aus der Zersetzung der in den Metallchloriden enthaltenen Verunreinigungen stammen. Diese Gase gehen sehr leicht eine Wiedervereinigung ein. Die Wiedervereinigung erfolgt alsdann häufig unter explosionsartigen Erscheinungen und verursacht dadurch ein starkes, sehr lästiges Schäumen der Masse. Überdies werden die durch die Wiedervereinigung der Gase gebildeten Stoffe, vorzugsweise Salzsäure und Wasser, bei der Berührung mit den Elektroden stets von neuem zerlegt. Es würde also neben der Zersetzung der Metallchloride noch ein secundärer Zersetzungspocess durch die Wiedervereinigung der an den Elektroden sich abscheidenden Gase verursacht werden. Diese Übelstände sollen durch die schräge Lage der Zersetzungsröhrte in Verbindung mit einer besonderen Elektrodencnstruction vermieden werden.

Die schräge Lage der Retorte bedingt zunächst, dass die Anoden oberhalb der Mittellinie der Retorte, die Kathoden unterhalb derselben angeordnet werden. Die Elektroden müssen ferner eine derartige Gestaltung erhalten, dass die an der Unterseite der Anoden abgeschiedenen Gasbläschen sich an derselben nicht ansammeln, sondern leicht an die Oberseite der Anoden gelangen können, von wo sie alsdann ungehindert emporsteigen. Die an den Kathoden abgeschiedenen Metalle haben das Bestreben, herabzufallen. Dieselben müssen daher leicht von der inneren, also oberen Seite der Kathoden, an welcher sie ausgeschieden werden, nach der unteren Seite gelangen können. Der Zweck wird durch eine gitter- oder rostartige Gestaltung der Elektroden erreicht.

Bei der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform besteht beispielweise jede

Elektrode aus drei Kohlenstäben von kreisförmigem Querschnitt. Die Kohlenstäbe  $K$ ,  $K^1$  und  $K^2$  dienen als Anode,  $L$ ,  $L^1$  und  $L^2$  als Kathode. Durch das Rohr  $D$  kann ferner ein Porzellanrohr  $M$  eingeführt werden, welches zum Beschicken des Ofens mit dem geschmolzenen Elektrolyten dient. Die an der Anode sich entwickelnden Gase (Chlor) steigen in Folge der schießen Lage der Anode an dieser empor in den von der Ofenwand und den Anoden eingeschlossenen Raum  $R$  (Fig. 196) und gelangen alsdann durch den Ansatz  $D$  in das Rohr  $E$ , von wo sie in beliebiger Weise weitergeleitet werden. An den Kathoden  $L$ ,  $L^1$  und  $L^2$  scheidet sich das Metall in geschmolzenem Zustand ab, tropft in geschmolzenen Kugeln in den Sumpf  $G$ , wo es sich ansammelt und von Zeit zu Zeit abgestochen wird.

Die zur Elektrolyse kommende geschmolzene Masse besteht aus einem Gemenge von Chlorblei und Chlorzink unter eventueller Beimischung von anderen bereits erwähnten Chloriden, von denen besonders das Chlor-silber wesentlich ist. Je nach ihrer Herkunft kann in der Masse von vornherein das Zink oder Blei überwiegen.

Durch Auslaugung mit Essigsäure und nachheriges Einleiten von Salzsäure ist es möglich, die Chloride von Zink und Blei von einander zu trennen, so dass auch die Chloride dieser Metalle jedes für sich elektrolysiert werden können. Es hat sich jedoch zweckmäßig erwiesen, eine Mischung der Chloride zu elektrolysiren und, falls dieselben einzeln erhalten worden sind, die Chloride vor der Elektrolyse mit einander zu vermischen. Die Masse aus den Schmelztiegeln wird entweder flüssig in den Zersetzungsofen eingeführt oder nach dem Erkalten stückweise in den Ofen eingeworfen und in demselben bei mässiger Temperatur niedergeschmolzen. Es erscheint zweckmäßig, den Ofen bis etwa zu  $\frac{2}{3}$  seines Volumens zu beschicken.

Bei Ausführung der Elektrolyse wird ein Strom von 0,4 bis 1,0 Volt Spannung verwendet. Eine besondere Aufmerksamkeit ist während des Prozesses der Regulirung der Temperatur zuzuwenden. Dieselbe muss über dem Schmelzpunkt des Gemenges von Chlorzink und Chlorblei und des Zinkes (bez. des Bleies), jedoch unter dem Siedepunkte des Chlorzinkes liegen, d. h. sich in den Grenzen von 450 bis 680° halten. Sobald die ganze Masse geschmolzen ist, wird der Strom geschlossen. Das an der Anode sich entwickelnde Chlor steigt zwischen der Ofenwand und den Anoden auf und wird durch das Rohr  $E$  abgeleitet. Dasselbe wird

zweckmäßig in Gasometern aufgefangen und kann alsdann in beliebiger Weise verwendet werden. Während der Elektrolyse der Masse scheiden sich die in derselben enthaltenen Metalle nicht gleichzeitig ab, sondern nach einander, und zwar ist die Ausscheidung der einzelnen Metalle abhängig von der jeweiligen Stromspannung, sowie von dem Verhältniss der einzelnen Bestandtheile. Diese Thatsache ermöglicht eine fractionirte Ausscheidung und dadurch eine Trennung der einzelnen Metalle.

Es scheidet sich zunächst Silber ab und alsdann Blei. Da das Silber jedoch nur in geringen Mengen vorhanden ist und bei der für den Prozess günstigsten Temperatur von 450 bis 680° noch nicht schmilzt, so wird die Elektrolyse im Anfangsstadium des Prozesses zweckmäßig derart geleitet, dass gleichzeitig mit oder unmittelbar nach dem Silber eine gewisse Menge Blei abgeschieden wird, welches mit dem abgeschiedenen Silber eine leicht schmelzbare Legirung bildet. Diese Legirung tropft alsdann von den Elektroden in den Sumpf. Während dieses Stadiums werden zweckmäßig häufig Proben entnommen und dieselben auf den Silbergehalt untersucht. Sobald Silber in erheblichen Mengen nicht mehr nachgewiesen werden kann, wird das silberhaltige Blei abgestochen. Als zweite Fraction der Elektrolyse scheidet sich reines Blei ab. Nach dessen Abstich besteht das nunmehr auskommende Metall aus der Legirung der letzten Reste von Blei mit den anderen event. vorhandenen Metallen, mit Ausnahme von Zink. Der Elektrolyt besteht alsdann nur noch aus reinem Chlorzink, aus welchem schliesslich chemisch reines Zink gewonnen wird. Das durch die Elektrolyse erhaltene Zink und Blei sind rein, d. h. 100 procentig.

Die Zeitabschnitte, innerhalb deren die einzelnen Fractionen sich abscheiden und demgemäß die Abstiche erfolgen müssen, werden durch eine an dem jeweiligen Prozess vorgenommene Analyse festgestellt und richten sich nach der Beschaffenheit des Elektrolyten. Während des Prozesses lässt man die Stromspannung variiren. Zur Abscheidung des Bleies genügt eine Spannung von 0,4 bis 0,5 Volt. Während der Abscheidung des Zinkes arbeitet man mit einer Spannung von 0,8 bis 1,0 Volt.

Mitunter scheint es wünschenswerth, den Gang der Elektrolyse zu regeln. Dies geschieht durch geeignete Zuschläge, welche die Schmelztemperatur und die Leitfähigkeit des Elektrolyten beeinflussen. Als solche Zuschläge dienen unter anderem Kochsalz, Chlorkalium, Chlormagnesium,

Chlorcalcium, Fluornatrium, Flussspath und dergl. Gewisse Sorten von käuflichem Chlorzink, besonders solche, welche aus Farbenfabriken stammen, können durch Schmelzen allein nicht entwässert werden und enthalten neben organischen Substanzen vielfach noch Chlorammonium. Wird solches Chlorzink der Elektrolyse unterworfen, so entweichen bei Beginn derselben an beiden Elektroden Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Salzsäure, Ammoniak), welche ein störendes Schäumen der Schmelze, verbunden mit mangelhafter Metallabscheidung, verursachen. Zur Vermeidung dieses Übelstandes dient ein Zuschlag von Glätte, Mennige, Zinkoxyd oder anderen Metalloxyden bez. Superoxyden während des Schmelzens oder vor Beginn der Elektrolyse.

**Elektrischer Ofen zur Herstellung von Aluminium u. dgl. von R. Urbanitzky und A. Fellner (D.R.P. No. 82 164)** besteht aus einem ganz kurzen, aus basischem, nicht leitendem Material  $b^1$  (Fig. 199 u. 200) her-

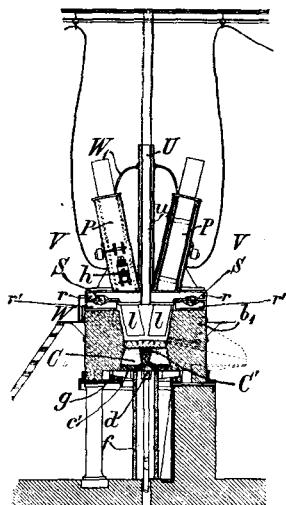


Fig. 199.

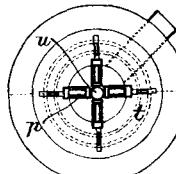


Fig. 200.

gestellten Schacht, dessen Boden durch einen keilförmigen, aus Kohle bestehenden Körper  $c$  gebildet wird, der auf einer Kupferplatte  $c^1$  ruht, welch letztere einen Ansatz  $d$  zur Befestigung des durch das Scharmotterohr  $f$  geschützten, isolirten Kabels  $e$  trägt. Die Kupferplatte  $c^1$  wird durch Scharmottekeile  $g$  an den Boden  $c$  angedrückt, wodurch dieser in die untere Schachttöpfung hineingedrückt wird. Die positiven, aus hochkantig gestellten Kohlenbalken bestehenden Elektroden  $l$  sind mittels ihrer Führungen  $p$  an einem Deckel  $r$  befestigt, welcher auf Kugeln  $s$  aufruht, die in eine Rinne  $t$  der an der Schachtmündung angeordneten Unterlagsplatte  $r^1$  eingesetzt sind, so zwar, dass der Deckel um seine

senkrechte Mittelachse leicht gedreht werden kann. Der Deckel  $r$ , sowie die Unterlagsplatte  $r^1$  und die Führungen  $p$  sind hohl ausgeführt und werden beständig von Kühlwasser durchströmt. In der Mitte des Deckels  $r$  ist ein senkrechttes Rohr  $u$  angeordnet, welches zur Ableitung der sich entwickelnden Gase, sowie zum Einführen der Thonerde in den Ofen dient und von einem Kühlmantel  $u^1$  umgeben ist.

Von Vortheil soll es sein, diesen Kühlmantel, sowie die Hohlräume der Führungen  $p$ , des Deckels  $r$  und der Unterlagsplatte  $r^1$  mit einander zu verbinden, so dass eine gemeinsame Kühlwasserleitung für alle vier Theile genügt. In der Zeichnung ist  $w$  der biegsame, den Deckel  $r$  mit der Unterlagsplatte verbindende Schlauch, welcher die Bewegung des Deckels ermöglicht, während  $w^1$  die den Kühlmantel  $u^1$  mit den Hohlräumen der Führungen  $p$  verbindenden Röhrchen darstellen. Die Höhlungen der Führungen  $p$  stehen mit der Höhlung des Deckels  $r$  unmittelbar in Verbindung. Das Kühlwasser wird zunächst durch einen biegsamen Schlauch oder durch ein Rohr in den Kühlmantel  $u^1$  eingeführt, von wo es durch die Röhrchen  $w^1$  in die Führungen  $p$  und von hier in den Deckel  $r$  strömt, um durch den Schlauch  $w$  in die Unterlagsplatte  $r^1$  zu fliessen, von wo es abgeleitet wird. Schlaffhängende Kabel  $v$ , welche den Strom mittels der Bürsten  $h$  den positiven Kohlenelektroden zuleiten, gestatten die hin- und hergehende Bewegung des Deckels und seiner Theile  $p$  u.

**Verdampfverfahren für Erdöl u. dgl.** von St. C. Peuchen und P. Clarke (D.R.P. No. 82 235). Behälter  $A$  (Fig. 201) ist mit Ablassrohr  $B$  und Hahn  $b$  versehen. Kohlenplatte  $F$  ist durch Leitungsdrähte  $H$  mit dem positiven Pol der Batterie und diejenige  $G$  durch Leitungsdrähte  $I$  mit dem negativen Pol verbunden. Diese Drähte sind so lang, dass dem Schwimmer  $E$  die volle Bewegung bis zum Deckel oder bis auf den Boden des Gefäßes  $A$  gestattet ist, um dem Sinken des Erdöles bei dessen Verdampfung folgen zu können. Die Drähte  $H$  und  $I$  sind durch die Isolirstöpsel  $K$  und  $L$  in das Verdampfgefäß  $A$  hineingeführt. Der Leitungsdrähte  $H$  ist mit dem unteren Theil der Platte  $F$  und derjenige  $I$  an dem oberen Theil der Platte  $G$  befestigt, um auf diese Weise die Kohlenplatten besser erhitzen zu können. Wird die Batterie in Thätigkeit gesetzt, so werden die Kohlenplatten stark erhitzt und verursachen eine Verdampfung des Petroleums  $D$  in seinen oberen Schichten. Die entwickelten Petroleumdämpfe werden durch Rohr  $C$  nach

dem Filter oder Condensator abgeführt.  $Q$  ist ein Rohr zum Einfüllen neuer Verdampfungsflüssigkeit in den Behälter  $A$ . Da die erhitzen Kohlenplatten vermittelst des Schwimmers nahe dem Deckel oder oberen Theil des Destilliergefäßes gehalten werden, so werden nur die oberen Schichten des Petroleums oder der sonstigen Flüssigkeit erhitzt, während der übrige Theil derselben verhältnissmässig kühl bleibt. Hierdurch wird eine grosse Ersparniss an Hitze erzielt und die Verdampfung erleichtert, indem die Hitze

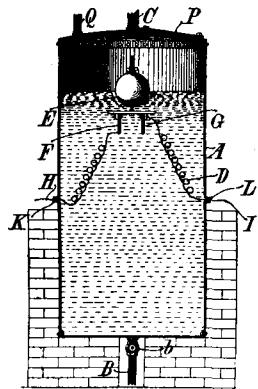


Fig. 201.

in dem oberen Theil der Flüssigkeit zur Verwendung kommt und letztere nur an dieser Stelle zum Sieden bringt. Würde dagegen die Hitze in dem unteren Theil des Destilliergefäßes zur Anwendung kommen, wie nach den gewöhnlichen Verfahren, so muss zunächst die ganze Masse der Flüssigkeit bis zum Siedepunkt erhitzt werden, bevor eine Dampfentwicklung stattfindet. Durch ein Mannloch  $P$  ist der Innenraum des Verdampfungsgefäßes zugängig gemacht, so dass man zu dem Schwimmer und den Kohlenplatten gelangen und etwa sich ablagernde schleimige Masse aus dem Behälter  $A$  entfernen kann.

#### Hüttenwesen.

Zum Löthen von Aluminium wird nach O. Nicolai (D.R.P. No. 81093) eine Mischung von Chlorzink und Chlornatrium auf die Löthstelle gebracht, worauf die zu verbindenden Aluminiumtheile mittels einer Stichflamme in gewöhnlicher Weise zusammengelöthet werden.

Zur Herstellung von Weichguss in Schalen werden nach H. Jindrich und L. Nirschy (D.R.P. No. 81172) die mit dem flüssigen Eisen in Berührung kommenden Formwandungen ganz oder nur an den Stellen, wo das Gussstück leicht bearbeitet

werden soll, mit einem Gemenge von etwa 80 Proc. Mennige und etwa 20 Proc. Kaolin, welches mit Wasser versetzt ist, angestrichen.

**Verzinken.** Nach F. W. Koffler (D.R.P. No. 81405) werden die mit einem Zinküberzuge versehenen Gegenstände in einem beheizbaren, mit scharfrändigen Körnern (Glas, Sand, Stahl oder Eisen) angefüllten Behälter in Gegenwart von Luft hin- und herbewegt. Hierdurch wird das überflüssige Zink abgescheuert und durch die Luft sofort zu Zinkasche oxydiert.

Zum Schwarzfärben von Stahlnadeln kommen nach H. Nobis (D.R.P. No. 81561) die entfetteten und von Oxyd befreiten Gegenstände zunächst in ein Bronzebad, bestehend aus Kupfervitriol, Zinnchlorür und Salzsäure, werden dann in Wasser abgespült und darauf einem Schwefelbade, bestehend aus unterschwefigsaurer Natron und Salzsäure, ausgesetzt.

Zum einseitigen oder theilweisen Emailliren von Metallgegenständen erhalten nach W. Hagemann (D.R.P. No. 81877) die nicht zu emaillirenden Theile der Gegenstände vor oder nach der Aufbringung der Emaille eine feuerbeständige plastische Schutzmasse, z. B. Schlämmkreide, Graphit, mit Thon versetzten Quarz, Quarzsand oder Kieselguhr. Dieser Auftrag, welcher das Metall beim Reinigen in einer Säure, sowie während des Brennens schützt, wird nach beendetem Brennen wieder entfernt.

**Winderhitzer von W. Siepermann und H. Riegermann (D.R.P. No. 82159).** Fig. 202 zeigt denselben im Schnitt  $M$  bis  $N$ , Fig. 203 nach  $K$ — $L$ , Fig. 204 nach  $P$ — $Q$ . Die beiden Erhitzungskammern  $AA'$  sind in bekannter Weise mit feuerfesten, Kanäle bildenden Steinen oder dergl. ausgefüllt und stehen durch Kanäle  $aa'$  mit der Umstellklappe  $E$  in Verbindung, der ein Kanal  $b$  die kalte Gebläseluft zuleitet, während der Kanal  $d$  zum Schornstein führt. Diese Erhitzungskammern geben in die Verbrennungskammern  $V$  und  $V'$  über, welche durch eine Kammer  $B$  mit einander durch Öffnungen  $CC'$  zusammenhängen. Die Verbrennungskammern  $V$  und  $V'$  sind durch Kanäle  $vv'$  mit der Leitung mit Umstellklappe  $D$  für die Kohlenoxydgase verbunden. Der Kanal  $F$  für die Ableitung der erhitzten Luft steht durch eine Öffnung  $C'$  mit der Mittelkammer  $B$  in Verbindung. Stehen beide Klappen  $E$  und  $D$ , wie in der Zeichnung angegeben, so geht die vom Gebläse

kommende Luft durch  $a$ , durchstreicht die Kammer  $A$ , wird hier stark vorgewärmt und gelangt aus Kammer  $V$  durch Öffnung  $C$  in die Kammer  $B$ . Hier theilt sich die hoch erhitzte Luft, ein Theil geht durch  $C'$  nach Kanal  $F$  und zur Verbrauchsstelle, der andere Theil hingegen gelangt durch  $C'$  in die Kammer  $V$  und trifft hier mit den

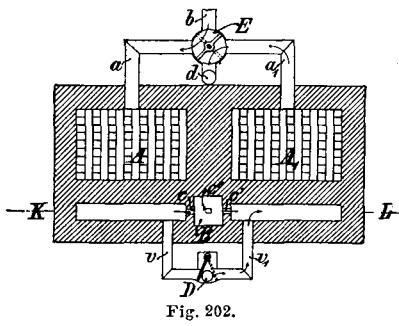


Fig. 202.

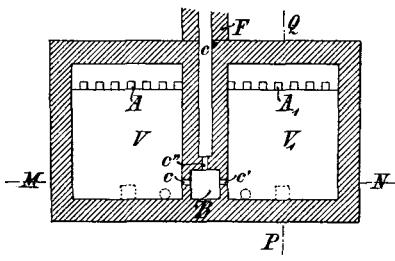


Fig. 203.

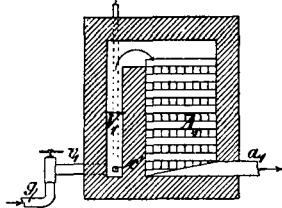


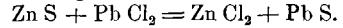
Fig. 204.

durch Kanal  $v'$  zuströmenden Kohlenoxydgasen zusammen. Durch die Verbrennung der letzteren wird dann die Kammer  $A'$  erhitzt und die Verbrennungsgase gelangen durch  $a'$  zum Schornstein. Werden beide Klappen  $D$  und  $E$  umgestellt, wie durch punktierte Linien angedeutet, so tritt die Gebläseluft durch  $a'$  nach  $A'$ , erhitzt sich hier, tritt durch  $C$  nach  $B$  und theilt sich; ein Theil derselben geht wieder durch  $C'$  zur Verbrauchsstelle, der andere durch  $C$  nach  $V$ , wo er zur Verbrennung der Kohlenoxyd-gase dient und die Kammer  $A$  erhitzt.

Durch passende Wahl der Grösse der Öffnungen  $C$  und  $C'$  hat man es in der Hand, nach jeder Richtung das gewünschte Luftquantum zu treiben. Da diese Öffnungen nur von heisser Luft und nicht von brennenden Gasen durchströmt werden, sind ihre Wände einem Verschleiss oder einer Ver-

schlackung nicht unterworfen. Man kann den Apparat auch so abändern, dass man die Kammer  $B$  zu einem Oxydationsraum ausgestaltet; man oxydirt dann nicht, wie gewöhnlich, mit heissen Verbrennungsgasen, welche überschüssigen Sauerstoff enthalten, sondern nur mit heisser Luft, wodurch eine schnellere und vollständigere Oxydation ermöglicht wird. In kleinen Abmessungen soll die Vorrichtung zu Laboratoriumszwecken geeignet sein.

**Herstellung von reinem Zink.** Nach den umfassenden Versuchen von F. Mylius und O. Fromm (Ber. deutsch. 1895, 1563) kann man bei Untersuchung von Zink vom Arsen absehen, da es leicht ist, ein Arsen zu erhalten, welches in 1 k weniger als 1 mg Arsen enthält. Sie empfehlen dagegen die Umsetzung mit Zinksulfid, z. B.:



100 g Zink werden im Kolben mit 200 cc Wasser und allmählich mit der zur Lösung nöthigen Menge Salpetersäure übergossen. Die entstandene Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, so dass das anfangs gefallte Zinkhydrat zur Auflösung gelangt. Die Lösung, welche alles Eisen als Oxydhydrat suspendirt enthält, wird mit Wasser zu etwa 2 l aufgefüllt und dann unter Umschwenken mit kleinen Portionen einer stark verdünnten Schwefelammoniumlösung so lange versetzt, bis der erneut ausfallende Niederschlag rein weiss erscheint. Die Mischung wird dann auf etwa 80° erwärmt und nach freiwilliger Klärung filtrirt. Das Filtrat muss auf erneuten Zusatz von Schwefelammonium einen rein weissen Niederschlag ergeben, in welchem kein Cadmium mehr nachweisbar ist. Den Niederschlag löst man auf dem Filter in verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ein und bringt durch passenden Zusatz von Wasser und Alkohol das Bleisulfat zur Abscheidung. Das Filtrat wird durch Erwärmen vom Alkohol befreit und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei man die Säure mit Ammoniak vorsichtig soweit abstumpft, dass das Cadmium als Sulfid gefällt wird. Um mitgefälltes Zinksulfid zu entfernen, ist es nöthig, den Niederschlag nochmals aufzulösen und die Fällung in ähnlicher Weise zu wiederholen. Der Niederschlag wird endlich in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und nach gelindem Glühen als Cadmiumsulfat gewogen. Aus dem sauren Filtrat vom Cadmiumsulfid bringt man nach der Fortschaffung des Schwefelwasserstoffs und der Oxydation das Eisen durch Fällen mit Ammoniak zur Abscheidung; auch dieser

Niederschlag enthält immer Zink, welches man durch eine Wiederholung des Fällungsprocesses beseitigen muss.

Man vermag mit Hülfe dieses Verfahrens noch den  $\frac{1}{40000}$  Theil des Zinks an Blei oder Cadmium aufzufinden. Auch Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth u. s. w. würden sich dadurch vom Zink trennen lassen, während Arsen, Antimon, Zinn u. s. w. nach anderen Methoden bestimmt werden müssen. Das Eisen lässt sich durch die sehr empfindliche Rhodanreaction noch in millionenfacher Verdünnung im Zink nachweisen.

Positive Metalle wie Aluminium, Magnesium, Natrium u. s. w. sind im Zink kaum spurenweise enthalten. Zu ihrem Nachweis würde es zweckmässig sein, das Metall in schwach ameisensaurer Lösung elektrolytisch zu einer Quecksilberkathode wandern zu lassen; die Leichtmetalle befinden sich dann in der Lösung, welche nur wenig Zink enthält.

Eine Anzahl gereinigter Zinksorten des Handels enthielten auf 100 000 Th. Zink:

	Blei	Cadmium	Eisen
Zink II von Kahlbaum . . .	72	111	15
Zink I von Kahlbaum . . .	30	58	11
Besonders reines Zink von Kahlbaum (erste Sendung)	5	23	2
Dasselbe (zweite Sendung)	5	16	1,4
Reines Zink von Schuchardt	(10)	(18)	(2)
Zincum purissimum von Trommsdorff . . . .	21 (25)	5 (5)	36 (28)
Zinc. metall. absol. chem. rein von E. Merck . . . .	11	99	4
Elektrolytisches Zink aus der Technik . . . .	58	39	17

Die eingeklammerten Zahlenwerthe wurden nach dem elektrolytischen Verfahren gefunden.

**Reinigung von Zinkpräparaten.** Schmelzprozesse und Destillation haben bisher zu keiner vollständigen Reinigung des Zinks geführt. Die Destillation ist zwar ein unentbehrliches Hülftsmittel für die Reinigung, aber sie kann nur zur Entfernung der nicht flüchtigen Metalle wie des Eisens (Mangan, Platin u. s. w.) dienen, während Blei und Cadmium in das Destillat mit übergehen. Umgekehrt verhält sich der Krystallisationsprocess. Es wurde unreinigtes Zink aus dem Schmelzfluss bis zur breiartigen Beschaffenheit abkühlen gelassen und die Krystalle mit Hülfe eines erwärmten Glastrichters durch Absaugen von der Mutterlauge befreit. Die Krystallisation wurde mehrfach wiederholt. Es ergab sich für Blei und Cadmium (siehe nebenstehend):

Demnach wird die Zinkmasse durch Umkrystallisiren immer reiner; die sich ausscheidenden Zinkkrystalle sind wahrschein-

	Bleigehalt Proc.	Cadmiumgehalt Proc.
Ausgangsmaterial . . .	0,67	1,27
I. Mutterlauge . . .	0,90	1,7
I. Krystallisation . . .	0,47	0,83
II. "                  "	0,23	0,65
III. "                  "	0,19	0,54
IV. "                  "	0,13	0,36
V. "                  "	0,09	—
VI. "                  "	0,02	—

lich frei von Blei und Cadmium. Für das Eisen ergab sich dagegen, dass die aus dem Schmelzfluss des unreinen Zinks auftretenden Krystalle stark eisenhaltig sind, und dass sich der Eisengehalt der Masse um so mehr erhöht, je öfter dieselbe umkrystallisiert wird.

	Eisengehalt Proc.
Ausgangsmaterial . . . . .	0,92
I. Mutterlauge . . . . .	0,14
II. Krystallisation . . . . .	1,34
III. "                  " . . . . .	3,2

Die Reinigung des Zinks durch Krystallisation scheitert also an der grossen Verwandtschaft des Eisens zum Zink und ausserdem an dem Mangel eines Mittels zum Auswaschen der Mutterlauge.

Die Reinigung des Zinks auf nassem Wege ist nur durchführbar unter Mitwirkung der Elektrolyse. Dieselbe erlaubt die Gewinnung von gereinigtem Zink 1. durch Abscheidung des Metalls aus gereinigten Lösungen mit unlöslichen Anoden; 2. durch elektrolytische Raffination unter Anwendung von löslichen Anoden aus Zink. In jedem Falle bedarf es einer reinen Zinklösung. Auch das beste Zinksulfat des Handels enthält, wie das Metall, stets kleine Mengen von Blei und Cadmium, bisweilen Eisen und Spuren von Mangan. Kleine Verunreinigungen mit positiven Metallen kommen bei der Elektrolyse kaum störend in Betracht. Das Eisen wird am bequemsten entfernt durch Behandlung mit etwas Zinkoxyd unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd; nach dem Erwärmen der Mischung erhält man ein eisenfreies Filtrat. Hinsichtlich der Entfernung anderer Verunreinigungen wurde durch umfangreiche Versuche Folgendes festgestellt: Zu gereinigtem Zinksulfat gelangt man: 1. durch Umkrystallisiren von Zinksulfat mit Hülfe von verdünntem Alkohol; 2. durch Auflösen von gereinigtem Zinkoxyd in Schwefelsäure; 3. durch Zersetzung von Zinkäthyl mit Schwefelsäure; 4. durch elektrolytische Reinigung einer Lösung von Zinksulfat unter Anwendung von Platin-Elektroden und eines schwachen Stromes, wobei die entstehende Säure durch Zinkoxyd zu neutralisiren ist. — An der Kathode scheiden sich die durch Zink fällbaren Metalle, Blei, Cadmium, Eisen u. s. w., an der Anode Bleisuperoxyd und

Eisenoxyd ab. — 5. Durch Behandlung von Zinksulfatlösung mit gereinigtem Zink; 6. durch Behandlung von möglichst reinem porösen Zink mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnter Schwefelsäure. Die zuletzt genannte Methode liefert das reinste Zinksulfat.

Zur Herstellung von Zinkoxyd empfiehlt es sich, ammoniakalische Zinknitratlösung durch Schwefelwasserstoff zu reinigen und die Lösung mit heissem Wasser in Reaction zu setzen. Der entstandene gelblich-weiße Niederschlag erfährt bei dem Glühen einen Gewichtsverlust von kaum 2 Proc.

Wenn man Kathoden aus Zinkblech und Anoden aus Platin benutzt, ist die Abscheidung des Zinks aus der gereinigten Sulfatlösung leicht durchführbar. Die freiwerdende Säure wird zweckmäßig neutralisiert durch Zufluss von Ammoniak unter Anwendung eines Rührwerks, welches den anfangs entstehenden Hydratniederschlag in der Lösung vertheilt. Die Mischung, welche immer ärmer an Zink und reicher an Ammoniak und Wasser wird, enthält das Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_2 \text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Man kann leicht 90 Proc. des im Zinksulfat enthaltenen Zinks in Form glänzend weißer zusammenhängender Schichten gewinnen; die letzten Portionen des Metalls haben eine lockere Beschaffenheit.

Wenn man die Neutralisation der Säure durch Zumischen von Zinkoxyd vornimmt, so wirkt das Zinksulfat nur durch Hergabe seiner Ionen als Träger der Elektricität, und man gewinnt das Zink wesentlich aus dem Neutralisationsmittel:  $\text{ZnO} = \text{Zn} + \text{O}$ . Die technische Verarbeitung der Zinkerze auf dem Wege der Elektrolyse ist meist nach diesem Prinzip versucht worden. Hier diente ein mit 40 proc. Zinksulfatlösung gefüllter Glastrog, welcher durch Seidenthiaphragmen in drei schmale Kammern getheilt war; der mittlere Raum enthielt die Kathode aus Zinkblech; in jedem der seitlichen Räume befand sich eine Anode aus Platinblech und ausserdem eine beliebig grosse Menge von Zinkoxyd; dasselbe wurde durch ein Rührwerk fortwährend in der sauren Flüssigkeit umhergewirbelt. In dem Maasse, als das Oxyd aufgelöst wird, muss frisches Material nachgefüllt werden. Die Stromdichte betrug 1 bis 2 Ampère auf 1 qdm Kathodenfläche. Es ist sehr bemerkenswerth, dass das Zink sich nur dann als eine compacte Schicht abscheidet, wenn die Sulfatlösung ein wenig sauer gehalten wird. Gelegenheit ist dazu gegeben, wenn sich auch in der Kathodenabtheilung eine kleine Anode aus Platinblech befindet entsprechend der Fig. 205.

Als Rührwerk wurde eine kleine, durch eine Wasserstrahlpumpe getriebene Vorrichtung verwendet, welche auf dem intermittirenden Aufsaugen und Niederfallen einer Flüssigkeitssäule beruht. Dieselbe Vorrichtung erlaubte auch, die Kathode, an welcher bekanntlich starke Verdünnung eintritt, fortwährend mit der concentrirten Sulfatlösung zu bespülen. Das aus Zinksulfat oder Zinkoxyd elektrolytisch gewonnene Zink sollte hinsichtlich seiner Reinheit den angewandten Präparaten völlig entsprechen. In der That ist sein Gehalt an Eisen, Blei und Cadmium unmerklich klein. Dennoch darf man das Metall nicht als rein betrachten.

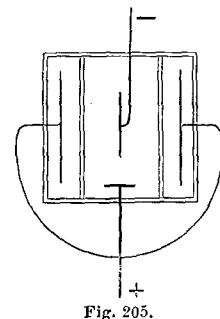


Fig. 205.

Während galvanoplastisches Zink nach De la Rive (Bibl. univ. 43, 391) in verdünnter Schwefelsäure unlöslich sein soll, entwickelt das hier erhaltene Präparat damit stürmisch Wasserstoff. Die nachweisbare Ursache davon ist ein merklicher Gehalt des Metalls an Platin, welches aus den Anoden stammt. Löst man das Metall vorsichtig in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt das Platin zurück; 80 g elektrolytisches Zink hinterliessen dabei etwa 1 mg Platin. Je grösser die Stromdichte an der Anode ist, um so mehr Platin scheint zur Kathode zu wandern. In den aus ammoniakalischer Lösung mit grosser Stromdichte (6 bis 8 Amp. auf 1 qdm) fällbaren glänzenden Zinkblättchen ist der Gehalt an Platin besonders hoch, geht aber wohl kaum über  $\frac{1}{100}$  Proc. hinaus.

**Elektrolytische Raffination des Zinks mit löslichen Anoden.** Für den Process der Reinigung des Zinks nach dem Prinzip der Übertragung sind offenbar ausschliesslich die Vorgänge an der Anode maassgebend. Dieselbe besteht aus unreinem Zink; es muss aber bemerkt werden, dass darin die Menge der Verunreinigungen gering sein muss, wenn der Process durchführbar sein soll. Geht namentlich der Eisengehalt über Spuren hinaus, so ist das Oxydationsbestreben der Anode so gross, dass dieselbe in kurzer Zeit zu Pulver zerfällt. Hier werden die Anoden aus den besprochenen

Zinksorten hergestellt. Auch bei diesen ist eine secundäre Zersetzung des Wassers unvermeidlich; es treten stets Wasserstoffblasen und Oxyde an der Anode auf, jedoch in so geringem Maasse, dass der Betrieb darunter nicht leidet.

Bei der Elektrolyse werden die reinen Zinkkrystalle der Anode aufgelöst, während die Verunreinigungen zurückbleiben; es sind die zwischen den Zinkkrystallen liegenden Lamellen, welche durch das Erstarren der Mutterlauge entstanden sind. Behufs der Reinigung werden die Anoden täglich aus der Lösung emporgehoben und von dem daran haftenden schwarzen Pulver durch Abbürsten befreit; auf diese Weise wird die Ansammlung des Anodenschlamms am Grunde des Bades leicht vermieden.

Der Anodenabfall enthält stets Zink und ist daran um so reicher, je reiner das Anodenmaterial war. Sind darin nur Spuren der Verunreinigungen vorhanden, so bedeckt sich die Anode mit silberglänzenden flimmernden Blättchen, welche zu mehr als 99 Proc. aus Zink bestehen; man erkennt noch die schieferige Textur des ursprünglichen Metalls; die Blättchen sind aber durch Zwischenräume von einander getrennt und durch einen Wasserstrahl leicht isolirbar.

Ob die verunreinigenden Metalle hier in Form fester Lösungen vorhanden sind, soll jetzt nicht entschieden werden; in jedem Fall ist es für den Reinigungsprocess wichtig, dass sie bei der Corrosion der Anode im Zink eingebettet bleiben; ein wirksamerer Schutz gegen die Auflösung der negativen Metalle lässt sich gar nicht denken. Wenn aber die Stromdichte sehr gross, die Lösung stark sauer oder die secundäre Zersetzung des Wassers bedeutend ist, werden die benachbarten Zinktheile oxydirt und die Verunreinigungen freigelegt. Auch für diese ist jetzt die Gefahr der Auflösung vorhanden<sup>1)</sup>. Man muss also die genannten drei Fehlerquellen nach Möglichkeit zu vermeiden suchen. Geschieht dies, so stellt die elektrolytische Übertragung in Zinksulfatlösung qualitativ eine äusserst genaue Methode dar, metallische Verunreinigungen im Zink zu erkennen. Dass dieses Princip auch für quantitative Zwecke verwerthbar ist, wurde durch besondere Versuche festgestellt. Das Verfahren ist freilich nur zur Isolirung der Verunreinigungen aus bereits gereinigten Zinksorten von Nutzen. Die an der Anode haftenden Verunreinigungen werden gesammelt,

ausgewaschen und auf die gewöhnliche Weise analysirt. Die Gewichtsdifferenz der Anode vor und nach der Elektrolyse ergibt die Menge des aufgelösten Metalls. Nach dieser Methode wurden einige der früher erwähnten Zinksorten analysirt, wobei die aufgelösten Mengen 35 bis 80 g betragen; die dabei erhaltenen Werthe sind in der kleinen Tabelle auf S. 483 in Klammern mitgetheilt. Die ungefähre Übereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Zahlen zeigt, dass man das elektrolytische Verfahren zur Controle der directen chemischen Analyse benutzen kann.

Der der Kupferraffination entsprechende Process ist für das Zink bekanntlich schwer durchführbar. Wenn man compactes Zink aus Sulfatlösung gewinnen will, muss man folgende Bedingungen inne halten. 1. Concentrirtre Lösung an der Kathode (gute Durchmischung der Flüssigkeit). 2. Geringer Säuregehalt der Lösung. 3. Stromdichte von wenigstens 1 Amp. auf 1 qdm. 4. Vermeidung capillarer Räume an der Kathode.

Die erste Bedingung sucht man durch Anwendung eines Rührwerks zu erreichen. Der Gehalt an freier Säure, welchen die Sulfatlösung haben muss, braucht nur gering zu sein; 0,01 Proc. Schwefelsäure genügt. Zur Beurtheilung der Lösung bedient man sich einerseits des Congoroths, welches freie Säure anzeigt, andererseits der Titration mit  $\frac{1}{100}$ -Norm.-Natronlauge, um festzustellen, ob die Lösung neutral, basisch oder sauer ist. Auf 10 g krystallisiertes (neutrales) Zinksulfat braucht man in 10 bis 50 procentiger Lösung 4 cc  $\frac{1}{100}$ -Norm.-Natronlauge bis zur Trübung oder Übersättigung mit Zinkoxyd. Neutrale Zinksulfatlösungen werden unter folgenden Bedingungen durch Natronlösung getrübt.

10 cc Lösung vom Prozentgehalt	Temperatur	$\frac{1}{100}$ Normal- Natronlauge cc	entsprechend Zinkoxyd mg
50%	18°	2,7	1,1
50 -	58°	9,4	3,8
50 -	68°	13,5	5,5
30 -	18°	1,5	0,6
10 -	18°	0,4	0,16
10 -	74°	1,5	0,61
10 -	80°	2,1	0,85
1 -	18°	} 0,15	0,06
1 -	80°		

Da in den elektrolytischen Bädern unter Entwicklung von Wasserstoff immer auf's Neue kleine Mengen von Zinkoxyd gebildet werden, so wird die einmal vorhandene freie Säure immer wieder neutralisiert, und man muss für eine fortdauernde Zuführung neuer Säuremengen sorgen, was den Process sehr unbequem macht.

<sup>1)</sup> Die an dem Flüssigkeitsniveau mit Luft in Berührung kommenden Theile der Anode müssen durch einen Schellackanstrich vor der Auflösung geschützt werden.

Die unter 4 genannte Bedingung lässt sich am schwierigsten innehalten. Das Auftreten von hervorragenden Zinkkrystallen oder von Wasserstoffblasen führt sehr bald zur Bildung capillarer Räume, in denen eine stark verdünnte Zinksulfatlösung stagnirt. Selbst bei Anwendung eines Rührwerks ist es nicht möglich, die Lösung wieder mit dem nötigen Salz und der nötigen Säure zu versehen. Die weitere Elektrolyse bewirkt an diesen Stellen die Bildung eines grauschwarzen porösen Niederschlages, wie er normaler Weise in stark verdünnten basischen Lösungen auftritt. Hier entstehen also die ersten Anfänge des so übel beleumdeten „Zinkschwamms“, welcher, an Umfang zunehmend, bald die ganze Kathode überwuchert.

Die immer zunehmende Rauhheit des Niederschlages und die entstehenden Nester von Zinkschwamm machen ein häufiges Auswechseln der Kathoden nötig; es bedarf schon einer guten Überwachung des Betriebes, wenn man compacte Zinkschichten von einigen Millimetern Dicke erzielen will.

Es wurden in kleinen mit Seiden-Diaphragmen versehenen Glaströgen mehrere k Zink auf diese Weise gereinigt. Die festen Zinkschichten liessen sich leicht von den Kathodenblechen ablösen. Hinsichtlich der Reinheit entsprach das Product nicht ganz, da es stets nachweisbare Mengen der Verunreinigungen enthielt. In 50 g des Niederschlages wurden z. B. noch etwa 1 mg Blei und Cadmium gefunden, während das Metall vor der Reinigung gegen 50 mg enthielt. Man ist zwar im Stande, das Zink bei der angedeuteten Form der Raffination im compacten Zustande zu gewinnen, dabei sind aber Bedingungen einzuhalten, welche als Fehlerquellen für den Reinigungsprocess wirken.

Es hat sich ergeben, dass die Raffination des Zinks mit Hülfe von Zinksulfatlösung für den Fall möglichst vollständig ist, dass man auf die Gewinnung von compactem Metall verzichtet und die schwammige Beschaffenheit des Niederschlages mit in den Kauf nimmt. Obwohl das schwammförmige Zink öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, ist seine chemische Natur noch nicht völlig aufgeklärt. Es wurde gefunden, dass das Product unter Aufnahme von Wasserstoff entsteht. Dies geht aus folgenden That-sachen hervor: 1. Das schwammförmige Zink kann nicht in Quecksilber gelöst werden, ohne dass ein kleiner Rückstand von Oxyd oder basischem Salz hinterbleibt; die Menge desselben beträgt meist erheblich weniger als 1 Proc. 2. Die Bildung des Zinkschwamms wird durch Oxydationsmittel hervorge-

rufen. 10 proc. neutrale Zinksulfatlösung, welche 0,01 Proc. Wasserstoffsuperoxyd enthält, zeigt bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm die Schwammbildung schon nach 2 Minuten. Enthält die Lösung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd 0,1 Proc. Zinknitrat, so erhält man schon in 1 Minute einen grauschwarzen Beschlag von oxydhaltigem Zink. Eine Kathode aus Zinkblech, an einzelnen Stellen mit sauerstoffhaltigem Terpentinöl betupft, lässt bei der Elektrolyse an diesen Stellen sogleich grauschwarze Flecke auftreten, die ersten Anfänge von Zinkschwamm. Die bei diesen Versuchen benutzte Zinksulfatlösung liefert ohne Oxydationsmittel Stunden lang Niederschläge von glattem, weissem Zink. 3. Das schwammige Zink entsteht nur dann, wenn die Bedingungen zur Ablagerung von Zinkoxyd vorhanden sind. Andernfalls bildet sich das Product nicht. 10 proc. Zinksulfatlösung, welche absichtlich durch aufgeschlemmtes Oxyd ein wenig trübe gemacht war, ergab an einer Kathode aus Zinkblech bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm nach 5 Minuten graues schwammiges Zink, jedoch nur in einem Streifen längs der Oberfläche der Flüssigkeit. — 4. Die Bildung des schwammförmigen Zinks wird vermittelt durch die Gegenwart fremder Metalle, welche elektromotorisch die Oxydation des Zinks befördern. Nahnson hat bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass das Zink die schwammige Form am leichtesten annimmt, wenn die Lösung Verunreinigungen enthält, wie Kupfer, Arsen, Antimon u. dgl. 10 proc. Zinksulfatlösung, welche 0,004 Proc. Arsen (als Ammoniumarsenit) enthielt, liess schon nach 1 Minute die Bildung des porösen grauen Zinks erkennen, alsbald zeigte sich auch deutlich Wasserstoffentwicklung; hier geschieht also die Oxydation des Zinks auf Kosten des Lösungswassers.

In dem grauen Zinkschwamm liegt Zink vor, dessen Krystallisation durch Aufnahme von Sauerstoff gestört wurde; die Möglichkeit, dass dabei der Wasserstoff mitwirkt, braucht darum nicht ganz ausgeschlossen zu werden. Es ist aber durchaus keine Stütze zu finden für die Ansicht, nach welcher das sich abscheidende Zink durch das Auftreten eines hypothetischen Zinkwasserstoffes ( $ZnH_2$ ) eine molecular Veränderung erfahren sollte. Das schwammige Zink ist leicht oxydirbar; man darf es daher nicht unnötig der Luft aussetzen. Es wird mit sehr verdünnter Säure gewaschen und lässt sich dann unter warmem Wasser wie Blei zusammendrücken. Die mit Alkohol abgespülten Brocken können im Wasserstoffstrome getrocknet und zusam-

mengeschmolzen werden. Das Umschmelzen geschieht in Porzellantiegeln unter Anwendung von etwas Salmiak.

Wenn man die elektrolytische Übertragung mit basischer Sulfatlösung und geringer Stromdichte (0,2 bis 0,5 Amp. pro qdm) ausgeführt hat, so ist das zur Kathode geführte schwammige Zink von fremden Metallen so gut wie frei; in 55 g desselben wurde noch etwa 0,1 g Cadmium gefunden; man kann aber auch diese geringe Spur noch beseitigen, indem man das gewonnene Zink zu Anoden formt und den Raffinationsprocess in derselben Weise mehrfach wiederholt. Die dazu erforderliche Sulfatlösung wird durch Behandlung des schwammigen Zinks mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

Auch das so gewonnene Metall stellt noch kein reines Zink dar; es könnten noch nichtmetallische Elemente darin suspendirt oder gelöst sein. Durch den Destillationsprocess erscheint hier noch eine wirksame Reinigung möglich. Wenn man dieselbe im Vacuum ausführt, gewinnt man den Vortheil, ausser Metallen, Oxyden, Sulfiden, Silicaten u.s.w. zugleich die gelösten Gase zubeseitigen. Es bewährt sich gut, die Destillation in evakuirten Glaskolben auszuführen, deren unterer Theil bis zum Schmelzen des Zinks erhitzt wird; an dem oberen Theil entsteht ein Sublimat aus dicken Krystallaggregaten, welche nach dem Zerschlagen des Kolbens leicht zu isoliren sind. Die sechsseitigen Tafeln und Säulen, welche man auf diese Weise erhält, bewahren an der Luft jahrelang einen hohen Metallglanz. In dem so gewonnenen Zink sind bei Anwendung von etwa 40 g auf chemischem Wege weder qualitativ noch quantitativ fremde Metalle bestimbar; dies schliesst freilich keineswegs aus, dass das-selbe mit einer grösseren Menge gelingt. Gemäss der Empfindlichkeit des Schwefelammoniumverfahrens würde man in der angewandten Menge noch  $\frac{1}{400000}$  des Metalls an fremden Schwermetallen auffinden können. Betrachtet man dies als Fehlergrenze und rechnet für alle übrigen Verunreinigungen noch den dreifachen Betrag dazu, so würde sich für dieses Zink erst die maximale Verunreinigung wie 1 zu 100 000 ergeben. Daraus folgt, dass das Material eine auch für Atomgewichtsbestimmungen völlig ausreichende Reinheit besitzt. Bestünde z. B. die mögliche maximale Verunreinigung aus Blei, so würde der Fehler im Atomgewicht erst eine Einheit in der dritten Decimale betragen.

### Glas, Thon, Cement.

Verhandlungen der Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandcement-Fabrikanten. Technologisch bemerkenswerth ist zunächst der Bericht der Commission für einheitliche Herstellung der Cementprüfungsapparate; die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Bindzeit von Portlandcement prüfte Schiffner. Hier mögen nur die Versuche mit einem 1 Jahr alten Cement angegeben werden, welche an drei verschiedenen Tagen ausgeführt wurden:

Temperatur von Luft, Cement und Wasser	Wasserzusatz Proc.					
	27	30	33	36	40	50
Bindzeit in Minuten						
1 0°	—	über 500	über 500	über 500	über 500	—
	1	990	1200	—	—	—
1 7°	zu steif	400	über 500	über 500	über 500	—
	1	20	620	—	—	—
	1	12	240	über 600	—	—
1 15°	zu steif	40	49	70	310	etwa 500
	0	0	3	4	5	11
	—	0	2	2	4	19
1 22°	—	18	21	23	27	400
	—	—	0	—	5	12
	—	—	0	—	5	10

Die Commission zur Revision der Normen macht folgende Vorschläge:

Zu der Begriffserklärung, welche lautet:

„Portlandcement ist ein Product, entstanden durch Brennen einer innigen Mischung von kalk- und thonhaltigen Materialien als wesentlichsten Bestandtheilen bis zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfineinheit“, schlägt die Commission vor, hinzuzufügen:

„Cement, welcher mehr als 5 Proc. Magnesia enthält, ist als Portlandcement nicht anzusehen“.

Das ist in Verfolg der Beschlüsse des vorjährigen Jahres geschehen, und die Commission hat es für vortheilhaft gehalten, diese Frage der Magnesia hier gleich bei der Begriffserklärung zu erwähnen, gleichzeitig aber dadurch doch allen späteren Einwendungen entgegenzutreten. Es soll also hierdurch die Möglichkeit geboten werden, dass bei etwaiger Bemängelung von Cementen, die über 5 Proc. Magnesia enthalten, durch die Begriffserklärung der Nachweis geführt werden kann, dass es sich um keine Portlandcemente handelt.

Bei „I. Verpackung und Gewicht“ schlägt die Commission vor, im Anschluss an die Beschlüsse der vorjährigen ausserordentlichen Generalversammlung, folgende Fassung zu wählen:

„Portlandcement soll innerhalb des Deutschen Reichs nur in Normalfässern von 180 k brutto gleich etwa 170 k netto, in halben Normal-

fässern von 90 k brutto und in viertel Normalfässern von 45 k brutto verpackt werden.

Ausserhalb der Normalpackung ist jedoch die von früher her in einzelnen Gegenden Deutschlands übliche grössere Packung in Fässern von 200 k brutto zulässig.

Jedes Fass hat die Bezeichnung der Fabrik zu tragen und ist mit genauer Angabe des Bruttogewichts zu versehen. Die Gewichtsanlage muss in dem die Bezeichnung der Fabrik enthaltenden Etiquette mit eingedruckt sein.

Wird der Cement in Säcken verlangt, so muss jeder Sack das Bruttogewicht und die Bezeichnung der Fabrik in deutlicher Aufschrift tragen.“

Der Absatz:

„Streuverluste, sowie etwaige Schwankungen im Einzelgewicht können bis zu 2 Proc. nicht beanstandet werden“, würde bleiben, wie er früher war; alles übrige würde wegfallen, dagegen der neue Text nach dem Vorschlage der Commission, wie eben angegeben, lauten.

Bei „II. Bindezeit“ bleibt Absatz 1 und 2 nebst Erläuterung bestehen, desgleichen „III. Volumbeständigkeit“ mit Erläuterungen; „Feinheit der Mahlung“ unter IV. bleibt ebenfalls mit Erläuterungen. Bei der „Festigkeitsprobe“ unter V. schlägt die Commission vor, zu streichen die Proben mit reinem Cement. Also es würde in Wegfall kommen: „daneben empfiehlt es sich, auch die Festigkeit des reinen Cementes festzustellen“, und auch von der Begründung der Absatz: „Die Prüfung des Cements“ bis „die Probe mit Sand“, welcher sich ebenfalls auf die Prüfung des reinen Cementes bezieht.

Die Commission hat es in Folge der Trugschlüsse, die vielfach im Publikum von den Festigkeitszahlen des reinen Cementes auf die der Cement-sandkörper gezogen sind, für angezeigt gehalten, diese Proben mit reinem Cement, denen ja von den Cementfabrikanten bisher nur ein sehr bedingter Werth beigelegt wird, zu streichen. Was die „Zug- und Druckfestigkeit“ unter VI. anlangt, so würden bei den Erläuterungen Absatz 4 die Worte: „Auch kann diese Vorprobe“ bis „festgestellt hat“ — welche sich lediglich auf die Untersuchung und Feststellung der Festigkeit des reinen Cementes beziehen —, in Consequenz der Annahme des vorhergehenden Antrages ebenfalls in Wegfall kommen. Es würde ja dann zu erwägen sein, ob nicht etwa auch die Korngrösse des Normalsandes eine Änderung erfahren soll, um die Korngrösse möglichst der des auf der Baustelle verwendeten Materials, d. h. des Mauersandes, entsprechend zu gestalten, damit, soweit es irgend angängig ist, die erhaltenen Festigkeitszahlen mehr übereinstimmende Resultate mit den Versuchen ergeben, welche mit dem von der Baustelle entnommenen Mörtel angestellt werden. Es würde ja unter Umständen allerdings eine Änderung der nach den Normen festgesetzten Minimal-Festigkeitszahlen damit Hand in Hand gehen müssen, da ja natürlich, wenn die Korngrösse des Sandes eine gemischte wird, auch die Festigkeitszahlen der

Cementsandproben entsprechend grösser sein werden. Das würde also zu erwägen sein. Es ist von der Commission nur dieser Gedanke angeregt, um eventuell darauf bei der nächsten Generalversammlung zurückzukommen. Schliesslich würde ja vielleicht, wenn man nun einmal an die Revision der Normen geht, zu erwägen sein, ob nicht eine Regelung bezüglich der Gewichtseinheit bei den Probekörpern herbeigeführt werden soll, die jetzt ja nicht besteht, d. h. bezüglich des Verhältnisses zwischen Druck- und Zugprobekörpern. Es dürfte zweckmässig erscheinen, für die Gewichtseinheit beider Probekörper auch dieselbe Menge mechanischer Arbeit in Anwendung zu bringen.

R. Dyckerhoff bemerkt dazu: Der Hauptvortheil des feineren Normalsandes liegt darin, dass er billiger zu beschaffen ist. Der Thatsache, dass Sand aus der Praxis bessere Festigkeit liefert, als Normalsand, kann man entgegenhalten, dass es auch Sande gibt, die viel schlechter sind. Der Normalsand soll doch nur ein Typus sein zur Prüfung des Cementes, und kommt es auf die Höhe der erhaltenen Zahlen nicht an. Es ist ferner angeregt worden, die Prüfung des reinen Cementes zu unterlassen. Es wäre zu bedauern, wenn diese Prüfung wegbliete wegen des Vergleichs mit anderen Bindemitteln. Besser würde es aber sein, statt des reinen Cementes die Prüfung des Mörtels 1 Cement: 1 Sand einzuführen, da verschiedene hydraulische Bindemittel bei der Normenprobe — Mörtel 1:3 — sich annähernd gleich verhalten können, während sie in fetter Mischung — Mörtel 1:1 — bisweilen grosse Unterschiede zeigen. Da überdies die Prüfung des reinen Cementes schwierig ist, würde D., wenn einmal etwas geändert werden soll, vorschlagen, dass man statt der Prüfung des reinen Cementes die Prüfung mit 1 Theil Sand einführt.

**Magnesia im gebrannten Cement<sup>2)</sup>.** F. Meyer berichtet im Namen der Mehrheit (F. Schott, Arendt, Meyer):

Wissenschaftlich richtig wäre es gewesen, die Äquivalente von Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde einerseits und die von Kalk, Magnesia, Natron, Kali andererseits durch einander zu theilen. Wir kämen so zur Chatelier'schen Formel und hätten einen ganz genauen Ausdruck der Verhältnisse von Säuren zu Basen. Leider konnte M. dies richtigste Verfahren nicht anwenden, da in den meisten Fällen die Analysen nicht genügend durchgeführt waren. Da es sich nun aber im Wesentlichen darum handelte, Reihen von Untersuchungen mit einander zu vergleichen, Reihen, in denen das Verhältniss von  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ , andererseits die Menge der Alkalien gleich waren, so legte er seinen Berechnungen den mehr mechanischen Modul der russischen Normen zu Grunde und theilte die Gewichtsmenge von Kalk —  $\frac{1}{10}$  Magnesia durch die Summe von  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ . So bekam er wenigstens Zahlen, die zwar nicht absolut genau sind, aber doch für den vorliegenden Zweck eine genügende Vergleichbarkeit gestatteten. Führen wir durch diese Untersuchungen einmal den Begriff

<sup>1)</sup> Vgl. F. Fischer's Handbuch der chemischen Technologie. 14. Aufl. S. 829.

<sup>2)</sup> Fischer's Jahresb. 1892, 650; 1893, 734; 1894, 771.

des Moduls in die Cementpraxis ein, so würde es für eine der Normen-Commissionen eine sehr wichtige und dankbare Aufgabe sein, durch Ausbildung desselben uns von einer Reihe schlechter Producte zu befreien, die jetzt unter unserer Flagge fahren, in Wirklichkeit aber gar nichts mit uns gemein haben. Meyer hält eine Ergänzung der Normen nach dieser Seite hin für überaus wichtig. Die Commission ist der Ansicht, dass  $MgO$  unschädlich ist, wenn sie für Kalk eintritt, d. h. mit anderen Worten, wenn der Modul Basen Säuren normal bleibt. Die russischen Normen schreiben als Modul ein Verhältniss vor von 1:1,8 bis 2,2. Nehmen wir dies als höchste Zahl auch für uns an. Wie nothwendig es ist, diese Verhältnisse in's Auge zu fassen, ergibt sich aus einer Angabe von Michaelis. Er hat in sorgsamster Weise vorbereitetes Material bis zum Schmelzen erhitzt und erhielt Treiber, als der Modul auf 1:2,5 kam. Also allersorgsamst vorbereitetes  $MgO$ freies Rohmaterial in höchster Hitze geschmolzen, ist an ein bestimmtes Verhältniss Basen Säuren gebunden, um nicht zu treiben; wer gestattet uns, willkürlich der  $MgO$  gegenüber über diese Verhältnisse hinwegzugehen?

Die Verurtheilung des Gehaltes an  $MgO$  stützt sich im Wesentlichen auf die Ausdehnung und die Abnahme oder doch mangelnde Zunahme der Festigkeit. Die Untersuchungen der Ausdehnung im Bauschinger sind nicht leicht und geben, wie wir in der Volumbeständigkeits-Commission auf's Neue gesehen haben, bei den verschiedenen Experimentatoren sehr verschiedene Zahlen. Wenn irgendwo, dann ist es hier angebracht, sich stets den Begriff „Versuchsfehler“ vor Augen zu halten und Abweichungen, die weit innerhalb des Gebietes der Versuchsfehler fallen, nicht zu benutzen als Material für weitgehende Schlussfolgerungen. Ganz unzulässig scheint es ferner, frische, im Probirofen erbrannte Cemente mit Handelscementen zu vergleichen. Je länger ein Cement lagert, desto geringer wird seine Ausdehnung im Bauschinger; auch für das Gesetz der Nachhärtung gibt es andere Voraussetzungen als ein etwaiger  $MgO$ -Gehalt; im Allgemeinen kommt M. zu dem Schlusse: Je höher die Normenfestigkeit, desto geringer die Nachhärtung.

Die von Dyckerhoff veröffentlichte Versuchsreihe zeigt erst bei einem Modul von 1:1,2 bei 18 Proc.  $MgO$  kein Treiben, während die Cemente von Modul 1,6, 1,8, 2,0 treiben. Dyckerhoff gibt an, dass die erhaltenen Producte in Aussehen und Farbe keine Ähnlichkeit mit Portlandcement gehabt hätten; es ist damit wohl ausgeschlossen, dass solche Producte als Portlandcement in den Handel kommen können und scheidet dadurch diese Versuchsreihe aus der Kritik aus. — Wir kommen jetzt zu den Fällen, in denen zwar Magnesia bis zu ziemlich hohen Beträgen (8 bis 10 Proc.) zugegen ist, aber der Modul unter 1:2,2 bleibt. Die erbrannten Cemente zeigten weder eine bedenkliche Ausdehnung, noch einen bemerklichen Rückgang in der Festigkeit selbst jetzt nach 4 und 5 Jahren. Aus der sonstigen Litteratur ist anzuführen als Laboratoriumsversuch: Kavalewsky brannte Cemente mit 18 Proc.  $MgO$ .

Modul 1:1,81, 1:1,92; dieselben sind nach zehn Jahren tadellos. Hyde & Smith berichten über Portlandcement mit 8 Proc.  $MgO$ , die bei einem Modul von 1:1,4 sich gut halten. Aus der grossen Praxis liegt nun der eigenthümliche Fall vor, dass thatsächlich, sowohl in Deutschland, als auch im Auslande, Millionen Fass von Portlandcement erbrannt und verarbeitet worden sind, deren Gehalt an  $MgO$  über 5 Proc. betrug. Wie verschwindend ist dieser Thatsache gegenüber die Klage, welche über Schaden aus demselben berichtet. Die Commission beobachtete einige derartige Cemente mit 4,8 und 6,8 Proc.  $MgO$ ; nach 4 Jahren unterscheiden sich dieselben bislang in nichts von  $MgO$ freiem Portlandcement. Meyer hat einen dieser Cemente mit 6,8  $MgO$  nachgefeint und sehr scharf wieder zugebrannt, um so jeden Einwand abzuweisen, dass die  $MgO$  vielleicht nicht bis zur Sinterung gebrannt sei; bislang verhalten sich beide Cemente ganz normal. Der Modul dieser Handelscemente beträgt 1:2,1 bez. 1,88. Ahnlich hat Grauher berichtet von alten Cementproben mit 5,07 und 4,97  $MgO$ , Modul 2,16 bez. 1,9. Die Proben sind nach 16 Jahren noch tadellos. Selbst in den bis zur höchsten Temperatur erhitzten flüssigen Schläcken der Bessemer-Birne konnte Michaelis auch bei 12,5 Proc.  $MgO$  kein Treiben constatiren: Modul 1:1,35. Ganz anders dagegen gestaltet sich das Bild, sobald wir Portlandcemente vor uns haben, die jenen Modul 1:2,2 überschreiten; da ist zuerst der Fall Justizgebäude Cassel. Zwar haben die späteren Untersuchungen gelehrt, dass hier nach keiner Seite hin ein Product vorlag, dass irgendwie den Namen Portlandcement verdiente, aber andererseits haben gerade diese Untersuchungen gezeigt, dass es zuletzt selbst bei sorgsamster Aufbereitung zum Treiben kommt. Eben, der Modul ist auch nach den Untersuchungen der Königl. Prüfungsstation 1:3,45 bei 30 Proc.  $MgO$ ; drückt man diesen Modul durch Zusatz von Thon auf 1:2 herab, so hält sich der Cement normal nach Schott. Aufmerksam auf diese Verhältnisse sind wir, und in erster Reihe Dyckerhoff, geworden durch die Arbeiten von Lechartier. Lechartier berichtete über Material mit 29,2  $MgO$ , dessen Modul 1:3,12 war. In den „Anal. des ponts chaussés“ standen ferner Analysen mit 16,2, 24,3, 28, 26,7 und 26,5  $MgO$ , die entsprechenden Module waren 1:2,64, 2,96, 3,40, 2,91, 3,00.

Alle Cemente, die sich unterhalb des Moduls 1:2,2 bewegten, haben sich gut bewährt, ganz unabhängig von ihrem  $MgO$ -Gehalte. Als Beispiele, in denen selbst ein höherer Modul in Verbindung mit hohem  $MgO$ -Gehalte sich bewährt hat, folgen die Versuchsreihen von Schott und Steinbrück in der  $MgO$ -Commission; ferner Beobachtungen von Tetmajer (Heft 7 seiner „Mittheilungen“), nach denen ein Cement sich in Luft und Wasser tadellos gehalten hat, trotzdem der  $MgO$ -Gehalt 17,3 bez. 8,3, der Modul 1:2,8 bez. 1:2,23 beträgt. Nach allen unseren Erfahrungen ist also der Gehalt an  $MgO$  sicher unschädlich — die vorschriftsmässige Aufbereitung selbstverständlich vorausgesetzt —, wenn der Cement unterhalb des Moduls 1:2,2 sich bewegt.

Die Berichte über Dyckerhoff's Reihen er-

geben, dass es sehr schwer ist, Portlandcemente mit hohem MgO-Gehalt mit constantem Modul zu er-brennen. Die übrigen Commissionsmitglieder haben dieselben Erfahrungen gemacht. Es ist in der That sehr schwer, Portlandcement mit hoher MgO bei constantem Modul zu brennen, ohne ihn zu schmelzen. Hierin besteht eine Klippe zur Verarbeitung dolomitischen Materials. Übrigens steht die MgO nach ihrem chemischen Verhalten der  $Al_2O_3$  viel näher als CaO. Da nun letzterer nicht willkürlich vernehrt werden kann, so ist die natürliche Folge, dass Portlandcement mit hohem MgO-Gehalt nicht mehr die Normenfestigkeit erhalten kann durch den Modul, und daher die Schwierigkeiten im Brennen.

R. Dyckerhoff theilt seine Resultate mit magnesiahaltigen Cementen mit, welche sich auf 5 Jahre und länger erstrecken. Auf nachfolgender Tabelle werden die hauptsächlichsten Ergebnisse, welche bis zu fünfjähriger Beobachtungsdauer vorliegen, zusammengestellt.

Die erste Gruppe der Tabelle umfasst die Cemente, bei welchen unter Verwendung von dolomitischen Rohmaterial die Magnesia der Portlandcement-Rohmischung zugeschlagen ist.

Ziehen wir zunächst die Festigkeitszahlen in Betracht, so ergibt sich, dass die Festigkeit nach 4 Wochen bei allen Cementen bis zu 18 Proc. Magnesia annähernd gleich ist. Sehen wir von den Schwankungen in der Festigkeit ab und vergleichen wir nur die Endresultate nach 5 Jahren, so zeigt sich, dass die Cemente von 1 bis 4 Proc. Magnesia annähernd gleiche Festigkeit haben. Von 5 Proc. ab wird die Festigkeit immer geringer und ist bei 18 Proc. bereits Null. Eine Ausnahme macht nur der Cement mit 6,23 Proc. Magnesia, worauf ich noch zurückkommen werde.

Was die Ausdehnung betrifft, so ist dieselbe bei allen Cementen von 1 bis 21 Proc. Magnesia-Gehalt nach 4 Wochen annähernd die gleiche, und zwar sowohl für reinen Cement als auch für den Mörtel 1 Cement : 3 Sand. Bei den Cementen

#### Gruppe I. Portland-Cementmischung mit Magnesia-Zuschlag, bis zur Sinterung gebrannt.

(Kieselsäure + Eisenoxyd + Thonerde) : Kalk = 1 : 1,83.

Magnesia-Gehalt des gebrauchten Cementes Proc.	Zugfestigkeit 1 Cement : 3 Sand. k für 1 qcm										Ausdehnung eines Stabes von 100 m in Millimetern											
	Reiner Cement					1 Cement : 3 Sand					Reiner Cement					1 Cement : 3 Sand						
	1 Woche	4 Wochen	26 Wochen	1 Jahr	2 Jahre	3 Jahre	4 Jahre	5 Jahre	bis zu 4 Wochen	4 bis 52 Wochen	1 bis 2 Jahre	2 bis 3 Jahre	3 bis 4 Jahre	4 bis 5 Jahre	Summa in 5 Jahren	bis zu 4 Wochen	4 bis 52 Wochen	1 bis 2 Jahre	2 bis 3 Jahre	3 bis 4 Jahre	4 bis 5 Jahren	Summa in 5 Jahren
1	12,1	17,6	25,0	26,4	22,9	28,4	26,8	24,4	45	43	15	4	8	3	118	20	8	2	1	-2	3	32
3	9,9	15,8	24,0	25,7	22,2	24,5	22,8	26,9	48	49	20	9	8	3	137	16	9	5	1	0,5	3	34,5
4	10,6	16,6	22,5	24,2	20,9	21,9	20,6	25,6	62	67	25	17	15	15	201	22	12	12	3	5	2	56
5	12,1	20,9	27,8	23,6	21,6	20,6	19,0	21,2	54	85	57	84	131	156	567	14	22	27	31	41	38	173
6	12,1	16,8	25,3	22,8	18,6	18,6	18,4	18,0	74	82	41	36	48	58	339	19	17	16	13	17	12	94
6,23	13,4	18,4	26,5	29,1	23,8	25,2	23,3	24,6	41	74	31	24	17	24	211	11	17	12	13	12	9	74
8	10,8	16,5	22,3	22,8	20,2	20,2	16,8	17,6	74	98	77	107	203	206	765	9	18	22	25	46	39	159
11,36	14,1	18,6	25,6	26,2	26,6	20,5	19,3	13,3	56	171	191	349	484	547	1798	11	46	77	100	138	199	571
17,80	10,4	17,1	22,6	20,1	9,6	7,2	5,1	0	63	487	1063	1557	1210	1550	5930	15	119	405	733	841	949	3062
21,24	5,9	11,0	14,9	10,4	3,6	2,7	0	0	63	742	1778	2272	2700	2350	9905	10	180	990	1355	1878	2558	6971

#### Gruppe II. Portland-Cementmischung, in welcher ein Theil des Kalkes durch Magnesia ersetzt ist, bis zur Sinterung gebrannt.

(Kieselsäure + Eisenoxyd + Thonerde) : (Kalk + Magnesia) = 1 : 1,83.

6,23	9,4	17,6	23,4	21,4	17,7	18,7	16,5	15,4	100	117	62	104	117	Treib- risse								
11,36	3,3	6,9	16,2	14,5	13,0	10,5	9,2	5,6	60	212	282	632	850	825	2861	27	62	75	218	449	525	1356
17,80 <sup>1)</sup>	2,3	9,2	11,8	13,0	10,9	15,6	14,1	16,3	146	172	47	29	10	13	417	44	73	28	15	6	5	171

<sup>1)</sup> Nicht gesintert.

#### Gruppe III. Portlandcement mit gesinterter Magnesia vermischt.

2,0	17,1	21,6	27,4	27,8	29,3	30,7	31,3	35,1	20	43	17	5	1	6	92	—	—	—	—	—	—	—
2+10	15,1	19,3	18,5	6,6	0	0	0	0	44	440	2989	3537	1600	700	9310	—	—	—	—	—	—	—
2+20	—	—	—	—	—	—	—	—	77	2347	7300	3800	1500	900	15024	—	—	—	—	—	—	—

#### Gruppe IV. Portlandcement mit nicht gesinterter Magnesia (Magnesia usta) vermischt.

2+10	—	—	—	—	—	—	—	—	140	71	16	8	7	3	245	—	—	—	—	—	—	—
2+20	—	—	—	—	—	—	—	—	160	78	20	10	4	6	278	—	—	—	—	—	—	—

Anmerkung. Alle Proben sind im Wasser erhärtet.

von 1 bis 3 Proc. Magnesiagehalt ist die Ausdehnung nach Jahresfrist nahezu abgeschlossen; von 4 Proc. Magnesiagehalt an nimmt die Ausdehnung bis zu 5 Jahren weiter zu, und zwar um so stärker, je höher der Magnesiagehalt steigt. In Folge dieses Verhaltens ist nach 5 Jahren bei den Cementen mit 1 bis 3 Proc. Magnesia kein Unterschied, bei 4 Proc. ist die Ausdehnung schon etwas grösser und steigt dann mit wachsendem Magnesiagehalt in starker Progression an. Eine Ausnahme machen nur die Cemente mit 5 Proc. und 6,23 Proc. Magnesia, von denen der erste besonders hohe, der zweite eine relativ geringe Ausdehnung zeigt, worauf ich noch später zurückkomme.

Eigentliches Treiben wurde bei dieser Gruppe (Magnesia zugeschlagen) erst bei 8 Proc. und erst nach 5 Jahren constatirt, während die Cemente mit 11 bis 21 Proc. Magnesia früher treiben.

Gruppe II umfasst die Cemente, bei welchen ein Theil des Kalkes durch Magnesia ersetzt ist. Es sind in die Tabelle nur die Resultate eingetragen, welche bis zu 5 Jahren vorliegen; dieselben sind besonders charakteristisch für die Wirkung der Magnesia. Die beiden Cemente mit 6 Proc. und 11 Proc. Magnesia zeigen hinsichtlich Ausdehnung und Festigkeit ähnliche Eigenschaften, wie die Cemente mit gleichem Magnesiagehalt, bei denen die Magnesia zugeschlagen ist, nur sind sie noch schlechter wie die letzteren. Der Cement mit 6,23 Proc. treibt z. B. nach 5 Jahren. Von den Cementen dieser Gruppe, bei denen 3, 4, 5 und 6 Proc. Magnesia einen äquivalenten Theil des Kalkes im Cement ersetzen, liegen Resultate erst bis zu 3 und 4 Jahren vor.

Der Cement, in dem 17,8 Proc. Magnesia einen äquivalenten Theil des Kalkes ersetzen, hat zwar eine stärkere Ausdehnung als Portlandcement, die Ausdehnung ist aber nur in der ersten Zeit erheblich, nimmt später immer mehr ab und seine Festigkeit nimmt bis zu 5 Jahren zu, ist aber überhaupt gering. Dass bei diesem hohen Gehalt von 18 Proc. die Magnesia nicht schädlich wirkt, liegt daran, dass der Cement, seinem geringen Kalkgehalt entsprechend, nicht wie Portlandcement gesintert war und dass deshalb die Magnesia nicht in dem dichten Zustand wie bei den übrigen Cementen vorhanden war. In diesem weniger dichten Zustand kann die Magnesia von Anfang an durch Wasseraufnahme sich in Hydrat verwandeln, während die Wasseraufnahme bei der gesinterten Magnesia erst in später Zeit erfolgt, wodurch stärkere Ausdehnung, Rissbildung und Rückgang der Festigkeit verursacht wird.

Die Wirkung der gesinterten Magnesia gegenüber schwach gebrannter Magnesia im Cement illustriren die beiden Gruppen III und IV der Tabelle. Die schwach gebrannte Magnesia bewirkt, Portlandcement zugesetzt, bei 10 und 20 Proc. nur bis zu 4 Wochen stärkere Ausdehnung, während die gesinterte Magnesia bis zu 4 Wochen kaum eine Wirkung äussert, später aber starke Ausdehnung und Treiben bewirkt.

Alle Cemente auf der Tabelle waren frisch hergestellte Versuchs-Cemente, nur der Cement in Gruppe III und IV mit 2,0 Proc. Magnesia ist Handels-Cement. Für jede einzelne Versuchsreihe

sind mindestens 4 Probebrände ausgeführt und nur gleichmässig gesinterte Stücke zum Vermahlen benutzt worden. Zu scharf Gebranntes, von bräunlicher Farbe und Schwachbrand von gelblicher Farbe wurde verworfen. Die Rohmaterialien (Kalk, Dolomit und Thon) waren so fein gemahlen, dass sie durch ein Sieb von 900 Maschen für 1 qm gingen. Auf dem Sieb von 1600 Maschen, wie es die übrigen Commissions-Mitglieder später benutzt haben, hinterliessen die Rohmaterialien 2 bis 3 Proc. Rückstand. Der gemahlene Cement hinterliess auf dem Sieb von 900 Maschen 1,5 bis 2 Proc. und auf dem 5000 Maschensieb 20 bis 22 Proc. Rückstand.

Die Festigkeitsproben wurden nach dem Normenverfahren und die Messungen der Ausdehnungen genau nach Bauschinger's Methode ausgeführt, wie diese bei uns seit 18 Jahren üblich ist.

Dieser Gleichmässigkeit in der Behandlung ist die Regelmässigkeit zuzuschreiben, welche die Versuche zeigen. Sieht man nämlich von den beiden oben angeführten Cementen mit 5 und 6,23 Proc. Magnesia ab, so lässt sich eine gewisse Gesetzmässigkeit der Resultate erkennen. Am deutlichsten sieht man dies auf den beigefügten graphischen Darstellungen.

Ein Magnesiagehalt bedingt bis zu 3 Proc. keinen Unterschied in den Eigenschaften des Portlandcementes, wie früher auch schon bei den Handels-Cementen gefunden worden ist, aber von 4 Proc. an bewirkt die Magnesia, sobald sie im Cement gesintert ist, wie im Portlandcement, gleichviel, ob sie als Ersatz eines Theils des Kalkes vorhanden oder der Cement-Mischung zugeschlagen ist, ein ungünstigeres Verhalten der Cemente, d. h. sie veranlasst eine stärkere Ausdehnung und geringere Festigkeit nach längerer Erhärzungsdauer. Diese nachtheilige Wirkung ist um so stärker, je höher der Magnesiagehalt steigt. Ist dagegen die Magnesia nicht gesintert, so kann selbst ein hoher Gehalt an Magnesia, wie z. B. bei dem Cement mit 17,8 Proc. in Gruppe II, unschädlich sein.

Meyer hat vorhin die Schäden, welche magnesiahaltiger Cement in Frankreich verursacht hat, darauf zurückgeführt, dass bei fraglichem Cement die Magnesia nicht als Ersatz von Kalk vorhanden gewesen sei. Nach Dyckerhoff liegt die Ursache darin, dass der Cement, seinem Kalkgehalt entsprechend, bis zur Sinterung gebrannt war. Wäre die Magnesia als Ersatz von Kalk im Cement gewesen, wodurch der Kalkgehalt sehr herabgedrückt worden wäre, so hätte man den Cement nicht sintern können, sondern einen Cement erbrannt, der allerdings nicht mehr getrieben hätte, aber eine Art Roman-Cement gewesen wäre, ähnlich wie mein Cement mit 17,8 Proc. Magnesia in Gruppe II.

In Amerika hat man vor mehreren Jahren sich in Fachschriften dagegen verwahrt, dass Cemente mit hohem Magnesiagehalt schädlich seien, und geltend gemacht, dass man in Amerika solche Cemente seit langen Jahren in sehr grossen Mengen verwende, und dass diese Cemente keine Nachtheile gezeigt hätten. Dyckerhoff hat sich infolgedessen den amerikanischen Cement von Rosen-

dale kommen lassen. Derselbe enthielt tatsächlich etwa 15 Proc. Magnesia, war aber wie Roman-Cement gebrannt, also nicht gesintert und verhielt sich hinsichtlich Ausdehnung und Festigkeit ähnlich wie sein Cement mit 17,8 Proc. Magnesia in Gruppe II.

Auch in Deutschland werden, z. B. in Bayern, schon seit langer Zeit Roman-Cemente hergestellt, welche einen ähnlichen Magnesiagehalt haben.

Die Schäden, welche der Cement in Frankreich (Cement von Campbon) verursacht hat, geben Debray in Paris Veranlassung, diesen Cement auf seine Ausdehnung zu untersuchen. Nach den Berichten des Ministeriums der öffentlichen Arbeiten vom Jahre 1889 zeigt dieser Cement ein gleiches Verhalten wie Dyckerhoff's gesinterte Cemente mit hohem Magnesiagehalt. Dasselbe Resultat fand Dyckerhoff mit einer Probe dieses Cements, welche er von Frankreich erhalten hatte. Debray untersuchte ferner die Wirkung der scharf gebrannten Magnesia, wenn sie normalem Portlandcement zugemischt wurde, und fand, dass die Magnesia in späterer Zeit eine starke und beständige zunehmende Ausdehnung verursacht.

Diese Versuche bestätigen also ebenfalls, dass die Magnesia, sobald sie im Cement gesintert ist, schädlich wirkt. Sind die Cemente schwächer gebrannt, so wird die Magnesia weniger verdichtet und wird dann weniger nachtheilig wirken. Wie man einen Cement mit hohem Magnesiagehalt herstellen kann, der nicht treibt (Rosendale-Cement und Cement mit 17,8 Proc. Magnesia in Gruppe II), so wird man ähnlich durch schwächeren Brand, namentlich dann, wenn der Magnesiagehalt nicht hoch ist, Cemente herstellen können, die verhältnismässig gut sind. Dyckerhoff bezweifelt aber, dass solche Cemente die vorzüglichen Eigenschaften besitzen wie normale gesinterte Portlandcemente. Ferner wird bei diesen Cementen die Gefahr vorliegen, dass sie bei ihrer Herstellung im Grossen stellenweise zu scharf gebrannt werden und dann dehnende oder treibende Eigenschaften erhalten. Ähnliche Vorkommnisse befinden sich auch unter seinen Versuchen, trotzdem er die grösste Sorgfalt darauf verwendet hat. So hat z. B. in Gruppe I der Cement mit 5 Proc. Magnesia stärkere Ausdehnung und geringere Festigkeit nach 5 Jahren, als der Cement mit 6,23 Proc. Magnesia, wahrscheinlich weil er scharfer gebrannt war. Ferner zeigt der Cement mit 6,23 Proc. Magnesia in Gruppe II, in welcher ein Theil des Kalkes durch Magnesia ersetzt ist, nach 5 Jahren Treibrisse, während der Cement mit 6,23 Proc. Magnesia in Gruppe I bis heute (7 Jahre) keine Treiberscheinungen gezeigt hat. Der Grund des Treibens bei dem erstenen Cement kann wohl kein anderer sein, als dass der Cement scharfer gebrannt war als der letztere, obwohl er, seinem geringeren Kalkgehalt entsprechend, beim Brennen Koksalzug erhalten hatte.

Charakteristisch ist ferner folgende Beobachtung. Um den Einfluss der feineren Mahlung der Rohmaterialien kennen zu lernen, wurde der Cement mit 6,23 Proc. Magnesia in Gruppe I (Magnesia zugeschlagen) aus Rohmaterialien gebrannt, welche besonders fein gemahlen waren. Überrascht war D., dass dieser Cement bereits nach

2 Jahren trieb, jedenfalls deshalb, weil der Cement infolge der feineren Mahlung noch scharfer gebrannt war, wie der vorhin erwähnte Cement.

Dieses Verhalten magnesiahaltiger Cemente erklärt auch die Thatsache, dass eine alte Fabrik früher wiederholt bei einem Gehalt von 5 bis 7 Proc. Magnesia Cement geliefert hat, welcher erst nach längerer Zeit treibende Eigenschaften gezeigt hat.

Portlandcement mit einem Gehalt bis zu 3 Proc. Magnesia verträgt den schärfsten Brand, ja er gewinnt durch scharferes Brennen nur an Qualität.

In dem Beschluss der Commissionsmehrheit heisst es: „Auf Grund weiter bekannt gewordener vieljähriger Beobachtungen über tadelloses Verhalten stark magnesiahaltiger Portlandcemente in der Praxis sind wir der Ansicht, dass aus einem Gehalt an Magnesia im Portlandcement an sich ein Schluss auf schädliche Eigenschaften derselben nicht gezogen werden kann.“

Demgegenüber verweist Dyckerhoff auf die schlimmen Erfahrungen, welche man in den 70er und 80er Jahren in Deutschland, Frankreich und England mit stark magnesiahaltigen Cementen gemacht hat. Die schlimmen Erfahrungen, welche man mit stark magnesiahaltigen, gesinterten Cementen gemacht, und das Treiben, welches man auch schon bei geringerem Magnesiagehalt beobachtet hat, werden durch seine Versuche und Darlegungen erklärt. Ebenso zeigen seine Versuche — und das ist das Bedenklichste für den Consumen —, dass man die spät auftretenden Eigenschaften der Magnesia durch eine Prüfung des Cementes auf kurze Zeit nicht erkennen kann.

Nach alledem kann er dem verlesenen Beschluss nicht beistimmen, sondern steht auf dem Standpunkt wie im Jahre 1890, wonach mehr als 3,5 Proc. Magnesia im Portlandcement zu beanstanden sind.

Dyckerhoff schlägt vor, um die Widersprüche in den Resultaten und den Ansichten der Commissionsmitglieder aufzuklären, unter Mitwirkung der Königl. Prüfungsstation eine neue Commission zu bilden, welche das vorhandene Material prüft und dann weitere Versuche anstellt.

Nach weiteren längeren Verhandlungen wird die Frage einer verstärkten Commission zur weiteren Prüfung überwiesen.

Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel bespricht R. Dyckerhoff, welche besonders auf der Insel Sylt mit zwei Cementen ausgeführt wurden. Aus den vorliegenden Zugproben mit diesen beiden Cementen geht hervor, dass Cement B im Seewasser verhältnismässig schlechtere Festigkeit ergab als Cement A, namentlich als Cementkalkmörtel, bei guter Festigkeit im Süßwasser. Die Cemente A und B hatten nebenstehende proc. Zusammensetzung:

Danach hatte B einen höheren Gehalt an Thonerde (und geringeren Gehalt an Kiesel-säure) und höheren Gehalt an Gips als

Cement A. Diesen beiden zusammen wurde das ungünstigere Verhalten des Cementes B im Seewasser gegenüber Cement A zugeschrieben. Der höhere Thonerdegehalt des Cementes B kann nicht die Ursache davon sein, da andere Portlandcemente mit gleichem und selbst höherem Thonerdegehalt im Seewasser normale Festigkeit ergeben.

	A.	B.
Kieselsäure . . . .	23,48	21,77
Thonerde . . . .	4,98	7,40
Eisenoxyd . . . .	2,40	2,64
Kalk . . . .	64,40	61,18
Magnesia . . . .	1,05	0,90
Schwefelsaurer Kalk	2,39	3,26
Glühverlust . . . .	0,43	1,52

Um nun die Wirkung des Gipses im Portlandcement beim Erhärten im Seewasser zu verfolgen, hat Dyckerhoff vergleichende Versuche im Süß- und Seewasser mit der Marke A und zwei weiteren Portlandcementen mit 7,7 und 8,85 Proc. Thonerde ohne und mit 1 und 2 Proc. Gipszusatz ausgeführt. Um die Einwirkung des Seewassers leichter zu erkennen, wurde ein magerer Mörtel 1 : 4 genommen und dieser auch noch mit  $\frac{1}{4}$  Theil Kalkzusatz geprüft. Auf die bis jetzt vorliegenden Resultate will ich heute noch nicht näher eingehen und behalte mir vor, darauf zurückzukommen, wenn die Versuchsresultate für längere Erhärzungsdauer vorliegen. Bis jetzt zeigen jedoch alle drei Cemente, bei sehr verschiedenem Thonerdegehalt, ein annähernd gleiches Verhalten im Seewasser, woraus folgt, dass innerhalb der angegebenen Grenzen der höhere Thonerde- und Gipsgehalt keinen wesentlichen Unterschied in der Erhärzung im Seewasser bedingt. Das Verhalten des Cementes B ist demnach noch nicht aufgeklärt und werden nun mit einer neuen Probe der Marke B nochmals auf Sylt die Versuche durchgeführt.

Inzwischen haben Versuche ergeben, dass Probekörper aus Cementkalkmörtel bei höherem Kalkzusatz nach  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Jahren etwas angegriffen werden, obwohl die Festigkeit bis dahin noch zugenommen hat. Auch Candlot in Paris hat die Beobachtung gemacht, dass im Allgemeinen Mörtel, welche Kalkhydrat enthalten, mit der Zeit im Seewasser angegriffen werden. Da überdies bei Seebauten, welche dem Wellenschlag ausgesetzt sind, es auf hohe Festigkeit der Mörtel ankommt, wurde bei den jetzt in Angriff genommenen Versuchen auf Sylt die Prüfung der Cementkalkmörtel weggelassen. (Zu Hintermauerungsarbeiten können dieselben immerhin benutzt werden, wie es z. B. am Nordostseekanal geschehen ist.)

Mittheilungen von Sympher beziehen sich auf seine Erfahrungen bei der ausge-

dehnten Verwendung hydraulischer Bindemittel, namentlich des Portlandcements, am Nordostseekanal. Sympher sagt, dass trotz der ausserordentlichen Güte der heutigen Portlandcemente, welche in den seltensten Fällen ausgenutzt werden könne, und des erheblich vermindernden Preises, der Cementmörtel und der Beton doch noch einen so hohen Preis erreiche, dass der Baubeamte bemüht sein müsse, am Cement zu sparen oder sich nach Ersatz umzusehen. Er fährt dann wörtlich fort:

„In diesem Falle befand man sich auch bei Ausführung der hiesigen grossen Schleusen- und Hafenbauten. Als Ersatz bieten sich Puzzolan-Cemente, sogenannte Cementkalke und hydraulische Kalke. Die letzteren sind zwar in sehr guter Qualität und zu angemessenen Preisen wohl überall erhältlich, ihre Eigenschaften genügen aber nicht zu allen Zwecken des Wasserbaues; insbesondere mangelt ihnen die oft nothwendige schnelle Erhärzungsfähigkeit. Die sogenannten Cementkalke sind im Wesentlichen nichts anderes als hydraulische Kalke. Puzzolan-Cemente oder ähnliche, nicht unter dem Namen Portlandcemente gehende Fabrikate weisen zwar oft Eigenschaften auf, die den Portlandcementen in keiner Weise nachstehen; die letzteren bieten aber bei bestimmter Zug- und Druckfestigkeit fast stets ein gleichmässiges Material, auf das man sich sicher verlassen kann. Nicht so bei allen Puzzolan-Cementen. Hier zeigen sich oft Überraschungen, auf die man nicht gefasst ist, so z. B. ergab ein sonst vorzüglicher Puzzolan-Cement, dass er im Meerwasser nicht zu verwenden war; ein anderer ähnlicher Cement zeigte in frisch angeliefertem Zustande sehr hohe Normenfestigkeit; als aber aus demselben in trockenem Hause aufbewahrten Fasse nach einigen Monaten nochmals Proben entnommen wurden, war die Festigkeit in ganz ausserordentlichem Maasse heruntergegangen. Diese und ähnliche Vorkommnisse führten dazu, von der Verwendung von Puzzolan-Cement abzusehen, trotzdem hierfür Anfangs Neigung zwecks möglichster Sparsamkeit vorhanden war. Ich verwahre mich ausdrücklich dagegen, hierdurch alle Puzzolan-Cemente herabsetzen zu wollen, ich stelle aber fest, dass man als Bauausführender bei der grossen Anzahl verschiedener Cemente nicht die Eigenschaften aller zu kennen und zu untersuchen vermag und deshalb an Puzzolan-Cemente mit einer gewissen Vorsicht herangehen wird, wenn nicht der Beweis zahlreicher gleichmässig günstiger Verwendungen nachgewiesen wird.“

Man bleibt also in vielen Fällen auf den theuren aber zuverlässigen Portlandcement angewiesen. Das Bestreben nach Verbilligung wird sich daher auf Verminderung des Zusatzes richten, und zwar in der Weise, dass man entweder mehr Sand nimmt, oder indem man einen Theil des Cementes durch Kalk ersetzt. Wo es sich lediglich um die Festigkeit handelt, wird man in den meisten Fällen sehr grosse Sandzusätze machen können. So haben z. B. Mischungen von 1 Cement zu 8, 10, 12 Theilen Sand einen Sandbeton gegeben, der den

üblichen Ansprüchen an Druckfestigkeit vollauf genügt. Nicht genügen kann aber ein solcher Sandbeton — oder Mörtel —, wenn es sich um Herstellung eines wasserdichten Mauerkörpers handelt oder wenn der letztere den Angriffen der Witterungseinflüsse oder salz- und säurehaltigen Wassers ausgesetzt ist. Über den letzteren Punkt werden die im Gang befindlichen Untersuchungen der Meerwasser-Commission und sonstige Beobachtungen, z. B. bei Verwendung mageren Sandbetons auf Mooruntergrund, in den nächsten Jahren bestimmte Aufschlüsse geben. Dichtigkeit und Beständigkeit gegen Wassereinflüsse sind Eigenschaften, die man beim Wasserbau meist unbedingt verlangen muss. Dichtigkeit ist ohnehin bei einigermaassen hohen Wasserdrücken schwer zu erreichen, wie auch bei den hiesigen Bauausführungen trotz grösserer Vorsicht, trotz bester wasserundurchlässiger Klinker und trotz verwendeter Isolirungen festgestellt wurde. Gegen die Einflüsse der Witterung und des Seewassers hat man sich hier bei Mauern, die zumeist aus magerem Sandbeton hergestellt wurden, durch eine Verblendung mit Klinkern oder hartgebrannten Ziegelsteinen schützen müssen. Man kann demnach magere Cementmörtel im Wasserbau nicht immer gebrauchen, als eigentliche Mörtel zwischen Ziegel- und Bruchsteinmauerwerk meist überhaupt nicht. Ein Zusatz von Kalk ist daher erwünscht und vielfach geboten.

Mit Cementkalkmörtel sind denn auch bei den Holtenauer Bauten ausgedehnte Versuche gemacht, welche u. A. dazu führten, dass zum aufgehenden Mauerwerk der Ostseeschleusen fast ausschliesslich Mörtel im Mischungsverhältniss 1 Cement,  $\frac{1}{2}$  Kalk, 4 Sand verwendet wurde. Auch Mörtel der Zusammensetzung 1 Cement, 1 Kalk, 6 Sand wurde in geringerem Maasse verwendet; er ergab allerdings Festigkeiten, welche für die meisten Zwecke vollständig ausreichen, aber doch wesentlich hinter denjenigen des vorher erwähnten Mörtels zurückstehen. Auch ist der Mörtel 1 : 1 : 6 nicht dicht. Kalkcementmörtel hat viele Vorzüge und Annehmlichkeiten vor reinem Cementmörtel; er ist angenehmer beim Vermauern, weil er sehmiger ist, er bindet nicht so schnell ab und kann daher über Mittag stehen, er schlämmt bei Berührung mit Wasser, z. B. beim Schütten von Beton unter Wasser, nicht so leicht aus, er hängt sich nicht fest an die Betonrichterwände u. s. w. In den meisten dieser Eigenschaften nähert er sich zu seinem Vortheil den nützlichen Eigenthümlichkeiten des Trassmörtels. Eine wesentliche Bedingung der Güte des Kalkcementmörtels liegt in der guten Mischung. Hierauf muss ein grosses Gewicht gelegt werden. In dieser Beziehung standen auf der hiesigen Schleusenbaustelle die besten Mischvorrichtungen zur Verfügung, nämlich Kollergänge, welche vordem zur Trassmörtelbereitung des Sohlenbetons verwendet waren. Über die vorzüglichen Festigkeiten des mit Kollergängen angemachten Cementmörtels habe ich Ihnen bereits früher genauere Mittheilungen gemacht, heute will ich u. A. nur anführen, dass der mit Kollergängen auf der Baustelle angemachte Kalkcementmörtel, normenmässig mit dem Hammer eingeschlagen, folgende Zugfestigkeiten nach 28 Tagen ergab:

1	Cement,	$\frac{1}{2}$	Kalk,	4	Sand	25,9	k/qc
1	-	1	-	6	-	12,2	-

während die Normalprobe 1 Cement, 3 Sand in der Versuchsstation etwa 22,0 k/qc Festigkeit aufwies.

Eine gute Mischung des Kalkcementmörtels wird indess auf vielen Baustellen nicht zu erzielen sein; Kollergänge insbesondere stehen nur in den seltensten Fällen zur Verfügung. Es drängt sich daher die Frage auf, ob es nicht möglich ist, die Mischung von Cement und Kalk bereits auf der Fabrik vorzunehmen, ohne dass die Dauerhaftigkeit des Gemisches und die Sicherheit hinsichtlich des Bezuges guter, gleichmässiger Waare, welche ein Hauptvortheil des Portlandcements ist, darunter zu sehr leiden.

Diese Frage zu beantworten bin ich nicht in der Lage, ich kann nur das Bedürfniss angeben, vielleicht aber erkennt der eine oder andere Ihrer Herren Vereinsmitglieder hierin eine Aufgabe, deren Lösung möglich und vortheilhaft sein würde.“

Diese von Sympher gestellte Frage ist auch schon von anderer Seite wiederholt an Dyckerhoff gerichtet worden. Die Mischung von Cement und Kalk bereits in der Fabrik vorzunehmen, halte er aus folgenden Gründen nicht für zweckentsprechend:

1. Der Kalkzusatz wird nicht immer der gleiche sein können, sondern er wird, je nach dem grösseren oder geringeren Sandzusatz, variiren müssen.
2. Die Mischung von Cement und Kalk in der Fabrik wird nicht die gleich günstige Wirkung erzielen, als wenn die Mörtelmaterialien unter Mitwirkung des Wassers auf Kollergängen oder ähnlichen Maschinen gemischt werden.
3. Durch die Verpackung und Fracht wird der Kalk, bei der Mischung in der Fabrik, wesentlich theuerer zu stehen kommen, als der Kalk am Verwendungsort kostet.
4. Gegen das Vermischen von Cement und Kalk in der Fabrik ist geltend zu machen, dass dadurch für die von Herrn Sympher betonte Sicherheit für gleichmässige Waare — ein Hauptforderniss des Portlandcements — keine Gewähr geboten ist, aus denselben Gründen, welche die Veranlassung waren, dass der Verein seiner Zeit gegen die Mischcemente aufgetreten ist.

Erhärtungserscheinungen des Portlandcementes bespricht Tomei. Die Nacherhärtung, d. h. die Zunahme der Festigkeit und die erhöhte Widerstandsfähigkeit des Portlandcementes nach längerer Zeit mit Bezug auf das erste Abbinden oder Erhärten, kann nur dadurch erklärt werden, dass sowohl die chemische, wie die physikalische Constitution sich ändert. Er hat daher Versuche anstellen lassen darüber, wie der erhärtete Portlandcement sich verschiedenen chemischen Einwirkungen gegenüber nach kürzerer und längerer Erhärtungszeit verhält und ob in seinem physikalischen

Verhalten sich irgend eine Veränderung bei dieser Erhärting nachweisen lässt. Als Angriffsmittel wurden benutzt 1. Salmiak (Ammoniumchlorid) und 2. ammoniakalisches essigsaures Ammoniak (Ammoniumacetat) und zwar in mässig starken Lösungen. Das Ammoniumchlorid wurde gewählt, da dasselbe sowohl den Kalk als auch das jung gebildete Calciumcarbonat löst und in Calciumchlorid verwandelt, während eine äquivalente Menge Ammoniak als Gas entweicht. Wie weit hierbei Aluminate und Silicate in Mitteidenschaft gezogen werden, ist freilich noch nicht festgestellt. Auf alle Fälle sollte durch diesen Versuch nachgewiesen werden, dass mit der Zeit eine Abnahme des Ausziehbaren und somit eine Festigung der Constitution des erhärtenden Portlandcementes und seiner Mörtel eintritt.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise ausgeführt: Es wurde durch Auflösung von 50 g Salmiak in 1 l Wasser eine 5 proc. Lösung hergestellt. Von dieser Lösung wurden 120 g auf 2 g reinen Cement und 100 g auf 4 g Cementmörtel (Normalmörtel 1:3) genommen und die gepulverte Substanz dann 15 Minuten mit der Flüssigkeit gekocht. In dem Filtrate wurde die ausgezogene Kalkerde dann direct und durch Titriren bestimmt. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle aufgeführt:

1. Reiner „Stern“-Cement

7 Tage erhärtet, ausgezogener Kalk	43,467	Proc.
28 " " " "	42,557	"
90 " " " "	43,480	"
1 Jahr " " " "	39,986	"
2 Jahre " " " "	36,125	"

2. Mörtel aus 1 Th. „Stern“-Cement mit 3 Th. Normalsand:

	Bezogen auf 100 Th.	
	Proc.	Cement Proc.
7 Tage erhärtet, ausgezog. Kalk	13,070	52,280
28 " " " "	12,335	49,340
90 " " " "	10,819	43,276
1 Jahr " " " "	10,985	43,940
2 Jahre " " " "	7,247	28,988

Zur Vervollständigung der Zersetzungerscheinungen des reinen Cementes wurden noch die Bestimmungen der Kohlensäure (theilweise) und des Hydratwassers, sowie der in Natronlauge löslichen Kieselsäure und Thonerde und des verbleibenden Rückstandes vorgenommen.

Die chemische Beständigkeit wächst ganz auffallend mit der längeren Erhärtingszeit und nimmt ganz besonders bei den Mörteln bedeutend zu. Die Kohlensäureaufnahme des älteren Portlandcementes ist nicht so bedeutend, dass daraus allein eine Befestigung der chemischen Constitution zu erklären sei, wobei gleichzeitig ein Herabgehen des

Alter des „Stern“- Cementes	Ca O	Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rück- stand	Summa feste Be- standtheile	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
7 Tage	43,467	9,690	1,736	33,317	88,210	1,05	10,730
28 "	42,557	9,215	1,185	35,050	88,007	1,727	10,265
90 "	43,460	9,470	1,810	31,845	86,595	2,000	11,404
1 Jahr	39,986	8,935	1,950	35,373	86,244	nicht be- stimmt	nicht be- stimmt
2 Jahre	36,125	7,585	1,930	41,380	87,020	4,470	8,500

Hydratwassers zu bemerken ist. Die eigentliche Erhärting beruht entschieden auf dem Herausbilden unlöslicher Silicate. Es sind kleine Unregelmässigkeiten in den mittheilten Reihen zu finden, aber dies mag zum Theil in nebensächlichen Ursachen und darin seinen Grund haben, dass der Natur der Dinge entsprechend nicht ein und derselbe Cement für die einzelnen Untersuchungen angewandt werden konnte. Die Mörtelproben zeigen zunächst eine grössere Empfindlichkeit gegen das Lösungsmittel als der reine Cement, aber nach zwei Jahren ist die Beständigkeit der ersteren eine grössere als bei letzterem. Es scheint somit, dass der Sand durchaus nicht nur als Füllmittel dient, sondern dass der Portlandcement mit dem Sande chemische Verbindungen eingehet, die sich mit der Zeit immer mehr befestigen; hierauf weist auch die Erscheinung hin, dass bei alten Portlandcementmörteln die Sandkörner nicht mehr zu unterscheiden sind und alles einen homogenen Körper bildet. Anderntheils liegt aber in der grösseren Widerstandskraft des reinen Portlandcementes gegen Salmiak ein Fingerzeig dafür, dass Cementwaren und Bautheile, welche dem Angriff ammoniakalischer Flüssigkeiten ausgesetzt sind, durch eine dichte Schicht aus Portlandcement mit möglichst wenig Sand geschützt werden sollen.

Die zweite Versuchsreihe bezweckte die Untersuchung der Zerlegbarkeit der Aluminate, Ferrate und der leicht zersetzbaren Silicate bez. Feststellung der etwa vorhandenen löslichen Kieselsäure. Es wurden 50 g Ammoniumacetat in Wasser gelöst und mit 100 g Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specifischem Gewicht versetzt und das Ganze mit destillirtem Wasser zu 1 l aufgefüllt. Die Flüssigkeit erhielt somit 5 Proc. Acetat und 1 Proc. Ammoniak. Die abgewogene Substanz, je 2 g vom reinen Cement und je 4 g vom Cementmörtel, wurde mit 100 g der Acetatflüssigkeit übergossen und 24 Stunden in gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. An den Glaswandung zeigten sich

dünne krystallinische Überzüge von kohlen-saurem Kalk mit etwas Thonerde und Eisen-oxyd. Es wurde nun im Filtrat in einigen Fällen der Kalkgehalt bestimmt, gewisser-maassen als Controle für die vorhergehenden Versuche. Der Rückstand wurde mit 50 g einer 5 proc. Natronlauge aufgekocht. Die vom Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure zersetzt, verdampft und die getrocknete Masse mit Salzsäure aufgenommen. Die so abgeschiedene Kieselsäure wurde bestimmt und im erhaltenen Filtrate die Thonerde abgeschieden, welche fast eisenfrei, aber mit einer deutlich erkennbaren Menge von Mangan versetzt war. Aus dieser Behandlung ergaben sich folgende Resultate:

1. Reiner „Stern“-Cement:

Ausgezogen				
1. durch Ammoniumacetat 2. durch Natronlauge				
	Thonerde	Kalk	Kieselsäure	Thonerde
7 Tage alt	1,62	38,712	6,02	1,880
				zus. 3,500
28 "	0,07	40,168	6,20	2,235
90 "	0,09	nicht bestimmt	4,815	1,700
1 Jahr "	0,135	nicht bestimmt	4,930	2,205
2 Jahre "	0,100	33,164	4,025	2,035

2. Cementmörtel aus 1 Th. „Stern“-Cement und 3 Th. Normalsand:

Ausgezogen				
1. durch Ammoniumacetat 2. durch Natronlauge				
	Thonerde	Kalk	Kieselsäure	Thonerde
7 Tage alt	0,060	nicht bestimmt	2,328	0,892
28 "	0,043	11,495	2,455	0,870
90 "	0,035	9,557	2,170	0,815
1 Jahr "	0,026	nicht bestimmt	2,427	0,877
2 Jahre "	0,015	6,768	1,945	0,317

2a. Cementmörtel aus „Stern“-Cement bezogen auf 100 Th. Cement:

Ausgezogen				
1. durch Ammoniumacetat 2. durch Natronlauge				
	Thonerde	Kalk	Kieselsäure	Thonerde
7 Tage alt	0,240	—	9,312	3,568
28 "	0,172	45,980	9,820	3,480
90 "	0,135	38,228	8,680	3,260
1 Jahr "	0,104	—	9,708	3,508
2 Jahre "	0,060	27,072	7,780	1,268

Aus diesen Zahlenreihen folgt wieder die abnehmende Löslichkeit des Kalkes mit der längeren Erhärtung. Die Silicate und Aluminate nehmen mit der längeren Erhärtung beim reinen Cemente bedeutend an Beständigkeit zu, und ist es besonders die Kieselsäure, welche nach der ersten Erhärtung fester gebunden wird. Die Mörtelproben aus Sand und Cement zeigen wieder eine wesentliche Einwirkung des Portlandcementes auf die Kieselsäure des Sandes, denn nur dadurch kann die auffallend hohe Löslichkeit der Kieselsäure erklärt werden. Erst nach zwei Jahren tritt eine eigentliche Verfestigung der chemischen Constitution in jeder Richtung ein und ist der Unterschied zwischen ein und zwei Jahre alten Proben auch hier wieder ein ganz wesentlicher. Es ist dabei eigenthümlich, dass somit die chemische

Beständigkeit erst nach der hauptsächlichsten Erhärtung eintritt, wodurch wieder dargetan wird, dass mit den Festigkeitszahlen allein die Werthziffer für einen Portlandcement nicht gegeben ist, denn in der fortschreitenden Beständigkeit des Portlandcementes über Jahre hinaus ist erst die Gewähr für seine Dauerhaftigkeit gegeben.

Wichtig für diese allmähliche Befestigung der chemischen Constitution ist die Beobachtung an Dünnschliffen von „Stern“-Cement. Dieselben zeigen neben einer dichten, höchst feinkörnigen Grundmasse zahlreiche Einlagerungen durchsichtiger glasartiger Körper, welche, da sie das polarisierte Licht nicht brechen, als colloidale, hydratische Kieselsäure angesehen werden müssen. Mit höherem Alter der Proben scheinen sich mehrfach lichtbrennende, also krystallinische Partien auszubilden und einzustellen. Neben diesen Körpern treten aber vielfach krystallartig umrandete Blättchen auf, welche im polarisierten Lichte doppelt brechend erscheinen. Es ist somit anzunehmen, dass gleichzeitig mit der chemischen eine physikalische Änderung im Gefüge des Cementes eintritt. Dadurch würde die Theorie der Erhärtung des Cementes, welche zunächst eine coloidale Kieselsäure als Bindeglied annimmt und die besonders auch von Michaelis aufgestellt wird, bestätigt werden. Dieselbe wird aber dahin zu erweitern sein, dass allmählich die coloidale Kieselsäure sich in eine krystallinische Form umwandelt und somit zur Verfestigung und zur Beständigkeit des Portlandcementes beiträgt.

Die seitherigen Messungen der Wärmeentwicklung beim Abbinden des Portlandcementes sind in unvollkommener Weise bewirkt worden, und hat ja bereits Herzog vor mehr als zehn Jahren darauf hingewiesen, dass Portlandcement bei Anwendung grosser Mengen ganz andere Wärmeentwicklung zeigt als bei den Laboratorien-Versuchen. Es war diese Beobachtung bei Herstellung einer grossen Platte für die Gewerbe-Ausstellung in Breslau gemacht worden. Bei unseren gewöhnlichen Versuchen (welche für den praktischen Gebrauch vollständig ausreichen) sind sehr viele Fehlerquellen vorhanden, und ist es daher wünschenswerth, im Calorimeter den Portlandcement auf diese Eigenschaft der Wärmeentwicklung beim Abbinden zu prüfen. Es ist klar, dass die entstehenden chemischen Verbindungen Wärme entwickeln müssen, zu welchen auch die Aufnahme chemisch gebundenen Wassers gehört. Als Vergleich ist anzuführen, dass 1 k reiner gut gebrannter Gips 39 w entwickelt, 1 k reiner gebrannter Kalk 277 w

beim Abbinden bez. Löschen entwickelt. Alle Portlandcementproben wurden in Mengen von 20 g mit 32 Proc. Wasser versetzt und in Blechkapseln in das Calorimeter gebracht. Der abgebundene Cementkörper enthielt demnach 24,24 Proc. Wasser. Die Wärmeentwicklung wurde an einem in  $\frac{1}{50}^0$  getheilten Thermometer mit der Lupe abgelesen. Es war somit möglich, bis zu  $\frac{1}{1000}^0$  annähernd genau zu bestimmen.

Langsam bindender „Stern“-Cement zeigte eine Wärmeentwicklung von 9,331 w. „Stern“-Cement, durch Lagern schnell bindend geworden, ergab 7,752 w. „Stern“-Cement, durch  $\frac{1}{2}$  Proc. abgebundenen Gips besonders langsam bindend gemacht, entwickelte nur 3,696 w. Schnellbindender „Stern“-Cement mit niedrigem Kalkgehalt und höherem Kieselsäure- und Thonerdegehalt zeigte dabei fast genau die Wärmeentwicklung wie gewöhnlicher, langsam bindender „Stern“-Cement, nämlich 9,044 w.

Es folgt daraus, dass durch das Schnellerbindendwerden beim Lagern eines Cementes ohne Gipszusatz ein Herabgehen der Wärmeentwicklung eintritt, die bei dem künstlich durch Gips langsam bindend gemachten Cemente ganz besonders sich zeigt und nur wenig mehr wie  $\frac{1}{3}$  der ursprünglichen Wärmeentwicklung beträgt. Es scheint somit, dass die Einwirkung des Gipses doch von einschneidenderer Wirkung ist, als allgemein angenommen wird, und dass durch denselben besonders die Kalkverbindungen angegriffen werden. Daraus mag sich auch erklären, dass zwei Handelscemente, von denen allgemein bekannt ist, dass sie mit etwa 2 Proc. Gips versetzt sind, der eine 10,098 und der andere 13,450 w entwickelte.

Beide Cemente sind aus festem Kalkstein auf dem Trockenwege hergestellt und haben naturgemäß ungleichere Zusammensetzung der feinsten Theilchen als geschlämme Massen, somit also ein Bedürfniss, überschüssenden Kalk zu neutralisiren. Die Wärmeentwicklung wird daher durch den Gipszusatz nicht so weit herabgedrückt werden können als bei dem aus geschlämpter Masse hergestellten „Stern“-Cement. Der erstgenannte Handelscement zeigte bei den Proben jedesmal ein Zerfallen des Kuchens und ist dies dieselbe Marke, von der Tomei im letzten Jahre berichtete, dass sie mit der Zeit ein Rissigwerden der Probekörper an der Luft zeigte. Es scheint somit durch das Zusammenhalten der Wärme im Calorimeter eine intensivere Reaction einzutreten und werden schädliche Einflüsse dadurch leichter erkennbar. Im Calorimeter ist die chemische Reaction kräftiger, ähnlich wie bei der

Prüssing'schen Presskuchenprobe, wo die mechanische Dichte mitwirkt.

Bedenkt man, dass bei dem Abbinden des Portlandcementes verschiedene Verbindungen erst zerfallen müssen, um andere zu bilden, und dass sich dann ausserdem Hydrate sowohl dieser neuen Verbindungen, als anscheinend des Kalkes und der Kieselsäure bilden, so wird man immer vorsichtig mit directen rechnerischen Schlüssen sein müssen. Es kommt hierbei ferner in Betracht, dass die Wärmeerscheinungen beim Übergang flüssiger Körper in feste zu berücksichtigen sind, und dass somit ein energisches Festwerden eine andere Wärme ergeben wird als ein nur schwaches Erhärtungsvermögen. Endlich ist nicht zu vergessen, dass verschiedene Basen bei der Verbindung mit Säuren und mit Wasser auch verschiedene Wärmeentwicklung zeigen. Es ist somit ein Zeichen, dass ein Körper wesentlich in seiner chemischen Constitution beeinflusst ist, wenn die Wärmeentwicklung beim Erhärten sich ändert. Wir haben dies gesehen bei dem durch Lagern etwas beeinflussten Cement, welcher aber dabei in seinen physikalischen Eigenschaften, besonders hinsichtlich der Festigkeit, vollkommen gleich blieb. Wir sahen die energische Wirkung des Gipses anscheinend auf die Kalkverbindungen. Wenn wir nun einen verlagerten Cement untersuchten, d. h. einen solchen, welcher durch Einwirkung von den Bestandtheilen der Luft in seiner Constitution verändert und dadurch besonders langsam, aber milder fest erhärtend wurde, so muss hier auch eine wesentliche Temperaturänderung zu beobachten sein. Die bisherigen Versuche nach der gewöhnlichen Methode ergaben, dass eine Temperaturzunahme bei diesem langsam, gewissermaassen energielos abbindenden Cemente nicht zu beobachten war. Das Calorimeter zeigt ein ganz anderes Resultat! Dieser verlagerte, über ein Jahr alte Cement zeigte 10,354 w, also mehr wie der ursprüngliche Portlandcement. Es ist dies entschieden darauf zurückzuführen, dass eine ganz andere Art der Erhärtung bei dem verlagerten Cemente eintritt als bei dem guten frischen Portlandcemente, und ist jene Erhärtung auch eine viel weniger intensive. Wir haben es im verlagerten Portlandcemente also mit einem Körper von anderen Erhärtungsscheinungen, wie frischer guter Portlandcement, zu thun. Demnach ist eine fortlaufende Änderung in der Beschaffenheit des erhärtenden Cementes und seiner Mörtel mit der Zeit zu beobachten, und ist es nicht nur die Einwirkung der Luft und des Wassers auf die Mörtel, sondern eine durch die Zeit hervorgebrachte Veränderung der einzelnen

Bestandtheile des Portlandcementes und seiner Mörtel, welche eine allmähliche Umwandlung erleiden. Ähnliches ist auch bei dem noch nicht verarbeiteten Portlandcemente der Fall, und wird diese Erscheinung sowie die sonst kaum festzustellende Einwirkung des Gipses durch die calorimetrischen Versuche dargethan.

Anhang. Beschleunigte Volumbeständigkeitsproben.

1. Die Darrprobe bei 100°. 100 g Cement werden normengemäss mit Wasser angemacht und auf einem befeuchteten Blättchen Fliesspapier, welches man auf eine völlig ebene Glas- oder Metallplatte gelegt hat, zu einem Kuchen geformt. Nach dem Abbinden wird der Kuchen nach Entfernung des Fliesspapiers bis zu 24 Stunden in einem feuchten Raum aufbewahrt und hierauf bei 100° (mit kochendem Wasser geheiztes Luftbad) auf einer Metallplatte gedarrrt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen (etwa 3 Stunden lang).

2. Die Heintzel'sche Kugelprobe. 300 g Cement werden mit 60 cc Wasser befeuchtet, rasch durchgearbeitet, in die hohle Hand gebracht und zu einer Kugel geformt. Die richtige Menge Wasser ist genommen, wenn der Cement beim Reiben der Kugel etwas schmiert, und sich diese bei seitlichem Druck schwach beweglich zeigt. Bei mittelaschbindenden Cementen und bei solchen, welche zum Bereiten eines Kuchens mehr als 30 Proc. Wasser gebrauchen, wird man 61, 62, 63 cc Wasser zur Herstellung der Kugel nehmen müssen. Es sind also je nach der Verschiedenheit der Cemente 20 bis 21 Proc. Wasser zu verwenden.

Die Kugel wird auf eine Gipsplatte gelegt. Nach etwa 5 Minuten wird dieselbe so hart sein, dass sie beim Anschlagen mit dem Fingernagel kaum mehr einen Eindruck zulässt. Sie wird alsdann auf eine dünne Eisenblechplatte gebracht und diese über dem Bunsenbrenner erhitzt. Die Spitze der Flamme soll zuerst die Platte nicht erreichen. Erhitzt man zu rasch, so werden kleine Blättchen der Kugel an der durch die Flamme am stärksten getroffenen Stelle vom entweichenden Wasserdampf losgesprengt. Sobald die Kugel an der die Platte berührenden Stelle anfängt trocken zu werden, wird die Flamme allmählich gesteigert, bis sie schliesslich — nach etwa 1/2 Stunde — die Platte voll bestreicht. Nach zwei Stunden schlägt sich auf einer dicht auf die Kugel gehaltenen Glasplatte kaum etwas Wasserdampf mehr nieder, und die Operation ist beendet.

Eine Steigerung der Hitze bis zum Glühen der Kugel ist nicht sachgemäß.

3. Die Kochprobe von Michaëlis. 50 g des zu prüfenden Cementes werden in annähernd Normalconsistenz, d. h. mit 13 bis 15 g Wasser, eine Minute lang durchgearbeitet und zu den bekannten Glasplattenkuchen (1 cm in der Mitte dick, nach den Rändern dünn auslaufend) angemacht, in einem mit Wasserdampf gesättigten bedeckten Raume 24 Stunden der Erhärtung überlassen, sodann entweder von der Glasplatte gelöst, oder auch mit der Glasplatte in ein kaltes Wasserbad verbracht, welches langsam, d. h. in etwa

10 Minuten, zum Sieden gebracht wird, zweckmässig bei aufgelegtem Deckel zur Beschränkung der Wasserverdampfung. Der Kuchen soll ganz in kochendem Wasser sich befinden; im Falle Wasser nachzugeben ist, soll dies in kleineren Portionen geschehen, so dass das Wasser immer alsbald wieder auf den Kochpunkt kommt. Nach 3 stündigem Kochen wird der Kuchen dem Wasser entnommen und besichtigt.

4. Die Kugelkochprobe von Tetmajer. Der Cement wird mit Wasser steif angemacht und in Kugeln von etwa 5 cm Durchmesser geformt. Die Consistenz soll derart sein, dass die Kugel sich auf einer Glasplatte durch Daraufklopfen und Drücken mit der Hand in eine runde Platte umwandeln lässt, ohne zu reissen. Die Kugeln werden 24 Stunden in einem feuchten Raum aufbewahrt, dann in ein Bad mit kaltem Wasser gelegt und dieses langsam, in etwa 1 1/4 Stunde, zum Kochen gebracht. Nach sechsstündigem Kochen ist die Prüfung beendet.

5. Die Maclay'sche Heisswasserprobe. Es werden sechs Kuchen von reinem Cement mit Wasser ungefähr einen halben Zoll dick und drei Zoll im Durchmesser auf dünne Glasplatten und in derselben Consistenz wie die Zugkörper (nach amerikanischem System) ausgegossen. Einer dieser Kuchen wird, sobald er gegossen ist, in ein Dampfbad von 90 bis 95° gesetzt. Der zweite Kuchen kommt in dasselbe Dampfbad, sobald er abgebunden hat und die mit 1 Pfund belastete Normalnadel tragen kann, während der dritte Kuchen nach der doppelten Abbindezeit in das Dampfbad gebracht wird. Der vierte Kuchen wird nach Verlauf von 24 Stunden in's Dampfbad, der fünfte, sobald er abgebunden hat, in frisches Wasser von ungefähr 15° gesetzt. Der sechste endlich wird in feuchter Luft von gleichfalls etwa 15° gehalten. Die ersten vier Kuchen bleiben jeder drei Stunden im Dampf bade, dann werden sie 21 Stunden lang unter kochendem Wasser gehalten, herausgenommen und geprüft.

6. Die Prüssing'sche Presskuchenprobe. Je 100 g Portlandcement werden dem Grade der Mahlfeinheit entsprechend mit 5 bis 8 Proc. Wasser schnell innig vermischt<sup>1)</sup>, sodann in der Presskuchenform gleichmässig ausgebreitet und nach dem Aufsetzen des Stempels in einer Presse von 50 Atmospären gedrückt. Zwei in dieser Weise gepresste Kuchen werden sogleich aus den Formen genommen und, auf Glas- oder Eisenplatten in einem Kasten gegen Ausdünstung geschützt, 24 Stunden lang der Erhärtung überlassen. Sodann werden beide Kuchen in kaltes Wasser gelegt, und bleibt einer derselben bis zu 28 Tagen in demselben liegen. Der zweite Presskuchen, welcher einer beschleunigten Volumbeständigkeitsprobe unterworfen werden soll, wird aber nach zwei Stunden dem kalten Wasser entnommen und, falls er noch tadellos ist, in ein Wasserbad von

<sup>1)</sup> Um die Mischung des Cements mit der kleinen Wassermenge recht gleichmässig zu machen, empfiehlt es sich, den Cement auf einem Bogen Glanzpapier auszubreiten, dann das Wasser zuzusetzen, das Gemisch mit den Händen tüchtig durchzuarbeiten und endlich durch ein Sieb von 120 Maschen auf 1 qcm zu reiben.

+ 90 bis 100° gelegt. Ist dieser Kuchen nach vierstündigem Aufenthalte in dem heißen Wasser noch ganz gerade und rissfrei, so ist der Cement im Allgemeinen als volumbeständig zu betrachten. Ist der Kuchen auch nach 24 stündigem Aufenthalte in dem heißen Wasser gerade und rissfrei, so wird sich der fragliche Cement sicher bei der schwierigsten Verarbeitungsweise und der anspruchsvollsten Verwendung der Cementware als vollständig volumbeständig erweisen. Zeigt der Presskuchen nach 24 stündigem Aufenthalte im heißen Bade auch schon eine besonders gute mechanische Festigkeit, so ist dies ein Zeichen, dass die Qualität des fraglichen Cementes in Bezug auf Festigkeit eine besonders gute ist.

### Farbstoffe.

**Disazofarbstoffe aus Benzidin der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 82 074).**

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen aus den Tetrazoverbindungen von zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe geeigneten Diaminen und der  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_4$ -naphtol- $\beta_3$ -monosulfosäure.

2. Ausführung des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung folgender Diamine zur Darstellung der einfachen und gemischten Farbstoffe:

Benzidin, Diamidophenyltolyl (gem. Pat. 50 983), Tolidin, Diamidoalkyloxydiphenyl (gem. Pat. 46 134), Diamidodiphenoläther, Diamidodiphenylenoxyd (gem. Pat. 51 570), Diamidostilbendisulfosäure (gem. Pat. 38 735), p-Phenyldiamin und folgender Componenten zur Darstellung der gemischten Farbstoffe:

Salicylsäure,  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_2$ -monosulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\beta_4$ -monosulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_2$ ,  $\alpha_4$ -disulfosäure S,  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_4$ -monosulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphtol- $\alpha_2$ -monosulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphtol- $\beta_2$ ,  $\alpha_4$ -disulfosäure (ε),  $\beta_1$ -Naphtol- $\beta_4$ -monosulfosäure,  $\alpha_1$ -Amido- $\beta_1$ -naphtoläther- $\beta_3$ -monosulfosäure,  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_4$ -naphtol- $\beta_2$ ,  $\beta_3$ -disulfosäure (gem. Pat. 70 201),  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_4$ -naphtol- $\beta_3$ -monosulfosäure (γ) (gem. Pat. 57 857) und  $\alpha_1$ ,  $\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\alpha$ -monosulfosäure.

**Azinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 82 240).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Azinfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Azofarbstoffe derjenigen substituirten m-( $\alpha_1$ ,  $\beta_2$ )-Naphtylendiamine, welche in der  $\beta_2$ -Amidogruppe einen aromatischen Substituenten enthalten, oder die Azofarbstoffe von Sulfosäuren derartiger m-( $\alpha_1$ ,  $\beta_2$ )-Naphtylendiamine mit Schwefelsäure erhitzt.

### Neue Bücher.

**B. Tollens:** Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate (Breslau, E. Trewendt).

Der vorliegende zweite Band dieses vortrefflichen Handbuches bringt die Forschungsergebnisse

der Jahre 1888 bis 1895 in klarer und übersichtlicher Darstellung. Nach einer Einleitung werden die Monosaccharide, die Disaccharide, die Polysaccharide, die Mannite und schliesslich die entsprechenden Säuren besprochen. Jedem, der sich rasch und gründlich über dieses umfangreiche und schwierige Wissenschaftsgebiet unterrichten will, kann diese fleissige Arbeit bestens empfohlen werden.

F.

**G. Minunni:** Jahrbuch der organischen Chemie für 1893 (Leipzig, J. A. Barth).

Ein neues Jahrbuch! In einem stattlichen Bande bietet der Verf. eine übersichtliche Zusammenstellung der Forschungsergebnisse der organischen Chemie. Die technische und die analytische Chemie wurden nur selten gestreift, die theoretische organische Chemie aber ausführlich gebracht. Das Buch wird daher in erster Linie dem Forscher angenehm sein, aber auch dem Techniker als theoretische Ergänzung der Fischerischen Jahresberichte der chemischen Technologie willkommen sein.

**R. Lüpke:** Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie auf experimenteller Basis (Berlin, Jul. Springer). Pr. 3 M.

Das kleine Buch ist in erster Linie für den Unterricht bestimmt und für diesen auch empfehlenswerth; es eignet sich aber auch für den Selbstunterricht und wird daher manchem Chemiker willkommen sein.

**B. Wiesengrund:** Die Elektricität (Frankfurt, H. Bechhold). Pr. 1 M.

Verf. sucht auf 58 Seiten die gesammte Elektricität zu behandeln.

**P. Schoop:** Die Secundär-Elemente (Halle a. S., W. Knapp). Pr. 8 M.

Der vorliegende 1. Theil behandelt sehr eingehend die Theorie der Blei-Sammler und Construction von Planté-Batterien. Das Buch kann auch Chemikern bestens empfohlen werden.

**H. Jahn:** Grundriss der Elektrochemie (Wien, A. Hölder). Pr. 8 M.

Eine recht gute Darstellung der theoretischen Elektrochemie, welche allen Chemikern, die sich für dieses neue Wissenschaftsgebiet interessiren, empfohlen werden kann. Auch den Chemikern, welche sich praktisch mit Elektrolyse beschäftigen, wird diese Einführung in die wissenschaftliche Elektrochemie von Nutzen sein.

**W. Nernst und W. Borchers:** Jahrbuch der Elektrochemie für 1894 (Halle, W. Knapp). Pr. 10 M.

Zunächst gibt W. Nernst einen sehr empfehlenswerthen Überblick über die allgemeinen wissenschaftlichen Gesichtspunkte der modernen Elektrochemie, dann folgt eine Zusammenstellung der angewandten Elektrochemie von W. Borchers.