

an Alkohol abgeben, ohne Harz zu enthalten, und wieder andere, die ich mir selbst aus reinem Leinöl mit Manganborat dargestellt habe, eine zwischen 20 und 30 liegende Säurezahl zeigen und denen daher ein Gehalt von 10 bis 20 Proc. Harz zugemuthet werden könnte. Diesen letzteren, also den Dickölen, werde ich nun meine besondere Aufmerksamkeit zuwenden und hoffe hierüber später Näheres berichten zu können.

Dass das Trocknen von Leinöl sowohl, wie Firniss, wesentlich von Licht und Temperatur beeinflusst ist, muss ich als selbstverständlich bekannt voraussetzen; meine Trockenversuche wurden bei möglichst gleichbleibender Zimmertemperatur, gegen directes Sonnenlicht geschützt und doch dem Tageslicht genügend ausgesetzt, vorgenommen. Es bedarf auch wohl kaum der Erwähnung, dass ich ein Leinöl, dessen Anstriche erst in 4 oder 5 Tagen hart trocknen, nicht ohne Weiteres beanstandet wissen möchte; immerhin wird man in solchen Fällen noch andere Bestimmungen, wie z. B. der Jodzahl u. s. w., welche allerdings bei Leinölfirnis zu keinen Resultaten führt, vornehmen müssen. Aus dem Vergleich der verschiedenen Untersuchungsergebnisse wird sich dann ein richtiger Schluss auf die Reinheit des betr. Präparates wohl ziehen lassen.

Auch habe ich es natürlich nicht als Regel aufgestellt, dass ein mit Hülfe von nur 1 Proc. harzsaurem Mangan hergestellter Firniss schneller trocknet, als ein mit 3 Proc. dargestellter; dazu reichen zwei Versuche nicht aus und ist auch die Differenz in der Trocknungsdauer (12 und 14 Stunden) zu gering. Gelingt es nur, mit 1 Proc. dasselbe — von besser will ich nicht reden — wie mit 3 Proc. harzsaurem Mangan zu erreichen, so würde letzteres natürlich sehr überflüssig sein. Im Übrigen kommt es natürlich, wie schon Dr. Lippert hervorhebt, auch sehr auf das Trockenpräparat selbst an, und ich möchte die flüssigen Siccative daher gerade nach ihrem Trocknungsvermögen, das sie reinem, abgelagertem Leinöl zu 3 Proc. zugesetzt ertheilen, beurtheilt wissen. Schliesslich kann ich hier wohl auf meine inzwischen in d. Z. erschienene Abhandlung über feste und flüssige Siccative verweisen.

Kiel, Untersuchungsamt des Deutschen Maler-Bundes.

Elektrochemie.

Waschapparat für Natriumamalgam u. dgl. Nach F. Störmer (D.R.P. No. 91204) ist in dem Behälter *A* (Fig. 119) eine flache

Schale *B* mit gelochtem Boden an dem unteren Ende einer Stange *C* angeordnet. Die Stange geht durch eine Stopfbüchse im Deckel des Behälters und ist mit einer entsprechenden Bewegungsvorrichtung verbunden, so dass der Siebkasten *B* stetig vom Boden des Behälters bis an den oberen Theil der Flüssigkeit auf- und abbewegt wird. Stäbe *D* von etwas kleinerem Durchmesser als die Löcher des Hebekastens *B* sind in dem Boden des Behälters eingeschraubt und reichen durch die Löcher des Hebekastens. Das vom Boden des Behälters mitgenommene Amalgam fällt während des

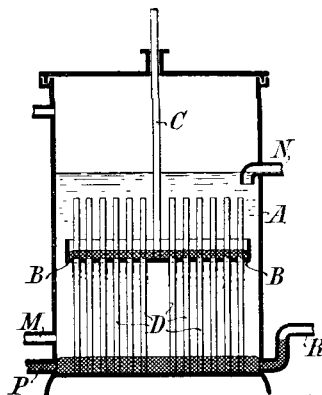


Fig. 119.

Aufganges des Hebekastens infolge der Sieb- bodenlöcher durch die in dem Behälter befindliche Lösungs- oder Waschflüssigkeit und gibt sein Metall (Kalium oder Natrium) an diese Flüssigkeit ab. Letztere kann beständig bei *M* eingeführt und bei *N* abgeleitet werden, so dass immer frische Waschflüssigkeit zugegen ist. *P* und *R* sind Ein- und Austrittsröhren für das Amalgam. Es können mehrere solche Behälter hinter einander geschaltet werden, so dass die Waschflüssigkeit und das Amalgam in entgegengesetzter Richtung nach einander alle Behälter durchströmen. Durch Anordnung der Stäbe werden ringförmige Spalten gebildet, durch welche das Amalgam heruntersinkt. Hierdurch erreicht man eine sehr grosse Oberfläche.

Elektrischer Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid. Nach J. A. Deuther (D.R.P. No. 91601) ist der elektrische Ofen *A* (Fig. 120) aus feuerfestem Material *A*₁ hergestellt und mit einer geeigneten Öffnung versehen, durch welche die gewonnene Masse entfernt werden kann. Am Boden des Ofens ist, umgeben von dem Mauerwerk *A*₂, die Elektrode *B* angeordnet, die mit dem einen Pol der elektrischen Kraftquelle durch einen Draht *B*₁ verbunden ist. Über der unteren

Elektrode B ist eine andere bewegliche Elektrode C von kleinerem Durchmesser angeordnet, welche mit dem anderen Pol der elektrischen Kraftquelle durch einen Draht C_1 verbunden ist. Diese obere Elektrode C ist an der Stange C_2 über der Elektrode B aufgehängt. Diese Stange ist bei C_3 mit einer anderen Stange C_4 verbunden, die sich nach oben durch die Querstrebe D erstreckt, die von den Seitenstreben D_1 getragen wird. Mittels einer Mutter C_6 ist die Stange C_4 an einer Querschiene C_5 befestigt, die an ihrem Ende mit einer Stellschraube C_7 versehen ist. Diese greift in die feststehende Mutter C_9 der Stange C_5 und stützt sich mit ihrem unteren Ende

Handgriff G_2 versehen ist. Mittels dieses Handgriffes kann die obere Elektrode C aus ihrer verticalen Lage verschoben werden. Wenn die Elektrode C mittels des Handgriffes in die Lage nach Fig. 121 gebracht ist, wird der Kasten F durch die Stange F_2 so verschoben, dass seine Öffnung F_1 mit der Öffnung E_1 des Behälters E zusammenfällt. Das in den Kasten F gebrachte Material wird daher auf die obere Seite der unteren Elektrode B fallen. Dieses in Fig. 121 mit H bezeichnete Material wird sich daher unmittelbar im Bereich des elektrischen Lichtbogens befinden, wenn die obere Elektrode C wieder ihre senkrechte Lage eingenommen hat oder nach der entgegenge-

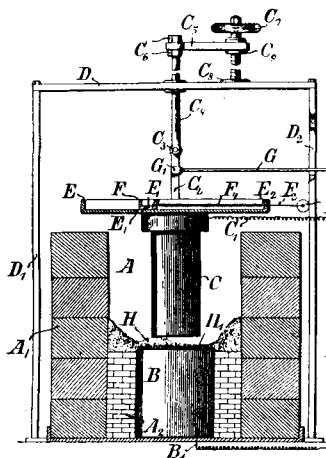


Fig. 120.

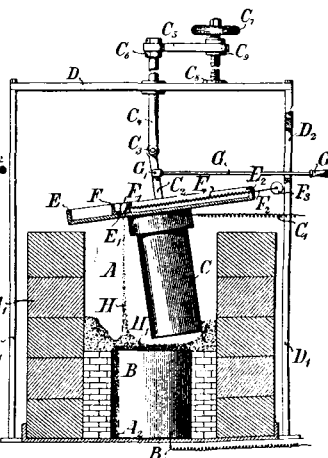


Fig. 121.

gegen die Pfanne C_8 der Querstrebe D . Mittels dieser Stellschraube kann man die Elektrode C nach Belieben heben oder senken. An dem Kopf der Elektrode C ist ein Behälter E angebracht mit einer Öffnung E_1 in seinem Boden, die sich dicht neben der oberen Kante der Elektrode C befindet. In diesem Behälter ist ein Kasten F von geeigneter Form angebracht, der in dem Behälter hin- und herbewegt werden kann und in seinem Boden mit einer Öffnung F_1 versehen ist. An einer Seite des Behälters E ist eine Stange F_2 angebracht, die durch das Ende E_2 des Behälters hindurchtritt und an ihrem äusseren Ende mit einer Rolle F_3 versehen ist, die sich gegen die Strebe D_1 legt. Um den im Innern des Behälters E liegenden Theil der Stange F_2 ist eine Schraubenfeder F_4 gelegt, die mit ihrem einen Ende an dem Kasten F und mit ihrem anderen Ende an der Wand E_2 des Behälters E befestigt ist. Ungefähr in der Mitte der Stange C_2 ist bei G_1 drehbar eine Stange G befestigt, die durch einen Schlitz D_2 der Seitenstrebe D^1 hindurchtritt und an ihrem äusseren Ende mit einem

setzten Richtung verschoben ist. Durch diese pendelnde oder hin- und herschwingende Bewegung wird das Material auf die untere Elektrode B und in den Bereich des Lichtbogens gebracht. Da die Feder F_4 mit ihrem einen Ende an dem Kasten F und mit ihrem anderen Ende an dem Behälter E befestigt ist, so ist sie gespannt, wenn die Elektrode C die in Fig. 121 dargestellte Lage einnimmt, und schiebt den Kasten F wieder in seine ursprüngliche Lage, sobald die Elektrode C in ihre verticale Stellung zurückgebracht wird. Der Kasten F kann sodann mit frischem Material gefüllt werden.

Durch Verschiebung der oberen Elektrode kann der Lichtbogen nach Belieben nach rechts oder links über die Elektrode B hinweggeführt werden, so dass er stets auf das frisch zugeführte Material einwirken kann, und da das mit H_1 bezeichnete geschmolzene Product leitend ist, so ist klar, dass das aus dem Kasten F auf die Elektrode B fallende Material im Bereich des Lichtbogens ist, und dass der elektrische Strom beim Zuführen neuen Materials nicht unterbrochen zu werden braucht.

Da die Menge des den Kasten F füllenden Materials bekannt ist, so kann auch eine ganz bestimmte Menge zwischen die beiden Elektroden gebracht werden, welche der Hitze des Lichtbogens genau entspricht. Wenn das Material zwischen den Elektroden reducirt ist, wird die obere Elektrode C mittels der Stellschraube C' gehoben, um Raum für das Aufbringen neuen Materials zu gewinnen. Der elektrische Lichtbogen wird hierbei nicht unterbrochen.

Elektrolyse im Schmelzfluss. Nach P. Dronier (D.R.P. No. 91897) ist der oberhalb des Rostes F (Fig. 122 u. 123) gelagerte Schmelzbehälter a mit einem abnehmbaren Deckel b ausgerüstet. Dieser Deckel b wird

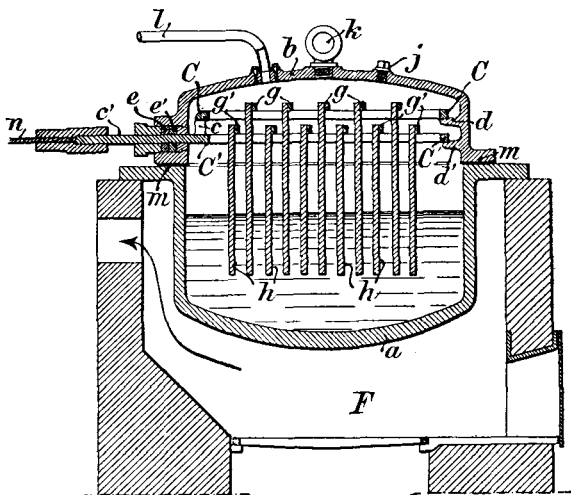


Fig. 122.

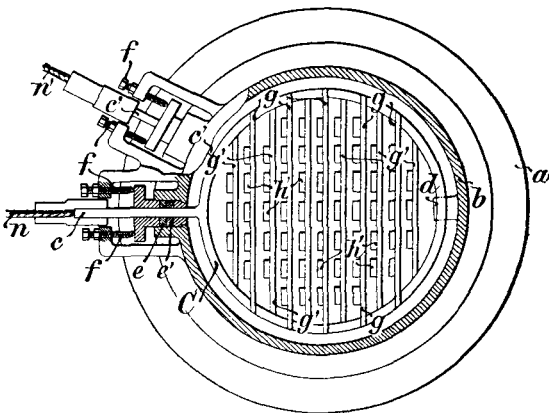


Fig. 123.

von zwei waagrechten Stangen c c' durchsetzt, an welche die Kabel n bez. n' angeschlossen sind. Der stabförmige Körper c ist mit einem Ring C leitend verbunden, welcher auf einem Ansatz d innerhalb des Deckels b aufruht. Ebenso ist der stabförmige Körper c' mit einem von den An-

sätzen d' des Deckels b gestützten Ringe C' leitend verbunden. Während der Ring C durch unter sich parallele Stäbe g zu einem Rost vervollständigt wird, geschieht dieses bezüglich des Ringes C' durch ebensolche Stäbe g' . Die Ringe C C' und die Stäbe g g' sind aus leitendem Material, die Ringe C bez. C' gegen die Ansätze d d' isolirt. Die Elektroden h sind an den Stäben g g' abwärts zeigend befestigt, derart, dass alle Kathoden mit den Stangen des einen, die Anoden mit den Stangen des anderen Rostes leitend verbunden sind.

Beim Ausführungsbeispiel ist der Deckel b mit einem Rohr l zum Anschluss an eine Luftpumpe zwecks Lufteleermachens des Schmelzraumes ausgerüstet, demgemäss werden auch die durch den Deckel nach Aussen reichenden Stäbe c c' durch Stopfbüchsen e e' f abgedichtet.

Anode für elektrolytische Zwecke. H. Blackmann (D.R.P. No. 92 612) will Eisenoxyd mit geeignetem Flussmittel zu Platten giessen. Besonders hat sich eine im Eisenhüttenbetriebe erzeugte und abfallende Eisenverbindung (black slag) folgender Zusammensetzung als brauchbar erwiesen:

Eisen	72,18	} 96,20
Sauerstoff	24,02	
Thonerde	1,12	
Kieselsäure	1,62	
Kalk	0,56	
Magnesia	0,24	
Schwefel	0,17	
Phosphorsäure	0,09	

Dieses Material besteht wesentlich aus magnetischem Eisenoxyd; die anderen Nebenbestandtheile sind lediglich als Flussmittel vortheilhaft, indem sie das sonst unschmelzbare Eisenoxyd schmelzbar machen und seine Gestaltung zu Elektroden durch Giessen ermöglichen.

Versuche mit derartigen Elektroden bei der elektrolytischen Zersetzung einer Chlornatriumlösung zeigten, dass solche Elektroden in den ersten 6 Stunden ungefähr 0,037 Proc. verloren, in den folgenden 6 Stunden dagegen nur 0,01 Proc. und in den dritten 6 Stunden nur noch 0,0005 Proc. Hieraus ergibt sich, dass zunächst allerdings die angreifbaren Theile der Elektrode gelöst werden, dann aber äusserst schnell die Angreifbarkeit der Elektroden praktisch auf Null reducirt wird. Die eigentlich unbestimmbare Menge von Metallhydrat, welche hierbei aus der Elektrode gebildet wird, kann gewünschtenfalls leicht durch einfache Filtration beseitigt werden.

Man kann auch Magneteisen und Ilmenit

oder andere magnetische Eisenoxyde zusammenmischen und in oder ohne Gegenwart anderer Materialien bez. Flussmittelschmelzen.

Elektrische Bleiche. Das Verfahren von H. Blackmann (D.R.P. No. 90 678) beruht auf der Beobachtung, dass eine durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung gewonnene Lösung von Natriumhypochlorit beim Erwärmen auf etwa 54 bis 72° etwa 10mal so schnell als in der Kälte bleichend wirkt, und dass, obgleich hierbei eine theilweise Umwandlung von Hypochlorit in nicht bleichendes Chlorat stattfindet, der hierdurch entstehende Verlust durch die grössere Geschwindigkeit der Bleichung reichlich ausgeglichen wird. Man erhitzt demgemäss die Lösung nach dem Verlassen des Elektrolysirapparates mit dem zu bleichenden Stoff, z. B. Papierbrei, auf eine Temperatur von 54 bis 72°. Um nun die ausgebrauchte Bleichflüssigkeit, welche noch über 90 Proc. vom ursprünglichen Chlornatrium enthält, wieder zu verwerthen, führt man sie in den Elektrolysirapparat zurück, muss sie aber, da die Wirkung der Elektrolyse durch Erhitzen beeinträchtigt wird, vorher abkühlen. Es erfolgt daher abwechselnd die Bleichung bei hoher, die Elektrolyse dagegen bei niedriger Temperatur. Die Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens besteht aus der Verbindung eines Elektrolysirapparates, welcher zweckmässig selbst mit Kühlrohren zur Ableitung der Reactionssäure versehen wird, eines Erhitzers mit Dampfheizung, eines Bleichbehälters, z. B. des als „Holländer“ bekannten Apparates der Papierfabrikation, eines Kühlers, welcher durch eine von Eiswasser durchflossene Rohrschlange gekühlt wird, einer Pumpe und von Verbindungsrohren, durch welche ein Kreislauf der Flüssigkeiten erzeugt wird.

Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht auf elektrolytischem Wege. Nach R. Langhans (D.R.P. No. 90 246) werden zusammenhängende und fest an ihrer Unterlage haftende, aus den Oxyden der Erdmetalle bestehende Überzüge auf elektrolytischem Wege nach Pat. 87 731 und durch nachfolgendes Erhitzen der mit Erdhydrat überzogenen negativen Elektrode hergestellt. Bei diesem Verfahren erzeugt man den Erdhydratüberzug durch Elektrolysiren einer wässrigen Lösung der sog. m-Oxydverbindungen der Erdmetalle. Einen Oxydüberzug von poröser Structur erhält man, wenn man ein wässriges Bad aus m-Oxydverbindungen der Erdmetalle anwendet, in welchem eine organische Base gelöst ist.

Hüttenwesen.

Directe Erzeugung von Eisenschwamm aus Eisenerzen. E. Servais und P. Gredt (D.R.P. No. 91 602) wollen die Reduktionskohle gleichzeitig mit Wasserdampf auf das Eisenerz einwirken lassen, um Reduction des Phosphors zu vermeiden. Erze und Kohle können sowohl mit einander vermischt als auch von einander getrennt behandelt werden. In ersterem Falle stellt man ein Gemenge von mehr oder weniger zerkleinertem Erz und Kohle her, wobei die Kohle nach dem Eisengehalte des Erzes berechnet ist. Das Gemenge wird auf einem Ofenherde oder in einem von aussen beheizbaren Behälter bis zur dunklen Rothglut erhitzt. Zu gleicher Zeit wird das Gemenge einem oder mehreren Dampfstrahlen ausgesetzt, welche durch eiserne Röhren in das Gemisch eingeführt werden können. Der Dampf kann überhitzt sein, und soll die Masse von dem Dampf völlig durchdrungen werden. Die Kohle muss in genügender Menge vorhanden sein, um sämtliches Eisenoxyd zu reduciren. Durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle entstehen Kohlenoxyd und Wasserstoff. Diese Gase zersetzen das Eisenoxyd, wobei metallisches Eisen, Kohlensäure und Wasser gebildet werden.

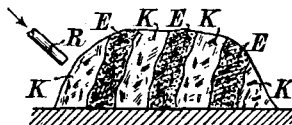


Fig. 124.

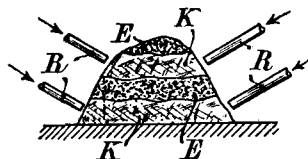


Fig. 125.

Sobald sämtliches Eisen reducirt ist, während noch unverbrannte Kohle vorhanden sein muss, entweichen Kohlenoxyd und Wasserstoff. Man erkennt dieses daran, dass blaue Flämmchen auftreten, welche verschwinden, sobald die gesammte noch vorhandene Kohle in Reaction getreten ist. Sobald die gesammte Kohle in der beschriebenen Weise entfernt worden ist, ist die Operation beendet und man kann die weitere Verarbeitung des Erzes vornehmen. Dieselbe wird dadurch erleichtert, dass die Anwesenheit des Wasserdampfes auf dem reducirtten Eisen einen Anflug von Eisenoxyduloxyd erzeugt hat, durch welchen eine

Oxydation im weiteren Laufe der Verarbeitung vermieden wird.

Wenn Erz und Kohle getrennt, aber in Berührung mit einander behandelt werden, so können die Schichten von Erz und Kohle entweder wagrecht oder lothrecht angeordnet werden. Sind die Schichten lothrecht angeordnet, so befindet sich dem dampfzuführenden Rohre gegenüber eine Kohlschicht, wie aus Fig. 124 ersichtlich ist, wo *K* die Kohlschicht, *E* die Erzschicht und *R* ein Dampfrohr darstellt. Sind die Schichten wagerecht angeordnet, so befinden sich die Dampfrohre in gleicher Höhe mit den Kohlschichten, wie in Fig. 125 dargestellt ist.

Einführen von Eisenschwamm in ein Eisenbad. Nach E. Servais und P. Gredt (D.R.P. No. 91282) wird eine Rückoxydation des Eisenschwammes beim Schmelzen dadurch vermieden, dass man das schwammförmige Eisen unter der Schlackendecke in das geschmolzene Eisenbad einführt.

Zähemachen von Manganstahlgüssen. Nach R. A. Hadfield (D.R.P. No. 92653) ist der durch Giessen erzeugte Manganstahl verhältnissmässig spröde und bedarf, um in den für die praktische Verwendung geeigneten Zustand gebracht zu werden, einer besonderen Behandlung, durch welche er zähe gemacht wird. Dieses lässt sich dadurch erreichen, dass der Manganstahl zuerst durch Erhitzen weich gemacht und dann durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt wird. Jedoch hat diese Behandlung den Nachtheil, dass bei der Erhitzung der Güsse innere Sprünge entstehen, die an der Oberfläche der Güsse nicht entdeckt werden können. Es wurde gefunden, dass diese Sprünge hauptsächlich dadurch entstehen, dass der Manganstahl ein äusserst geringes Wärmeleitungsvermögen besitzt, wodurch bei dem gewöhnlichen Anwärmverfahren im Gussstück leicht Spannungen hervorgerufen werden; infolge rascherer Ausdehnung derjenigen Theile der Güsse, welche näher an der Oberfläche als die inneren Theile der Güsse liegen, wird beim Erhitzen die Masse der Gussstücke im Innern auseinandergerissen. Dieser Missstand lässt sich dadurch verhüten, dass man mit der Erwärmung der Gussstücke in einem kalten Ofen anfängt und dieselben sehr allmählich bis auf die gewünschte Hitze erhitzt, aus welcher die Abschreckung durch Eintauchen in kaltes Wasser erfolgt.

Die Manganstahlgussstücke werden nach

einer Säuberung von dem anhängenden Formsand in den Wärmofen, in welchem dieselben gewärmt werden sollen, gebracht, ehe das Feuer angezündet und während der Ofen noch ganz kalt ist. Sodann wird ein kleines Feuer angefacht und so weiter geheizt, dass die Hitze sich ganz allmählich den Güssen mittheilt. Das erste Erwärmen soll sehr langsam vorgenommen werden, und zwar um so langsamer, je grösser die Dicke des Gussstückes ist. Bei dicken Stücken, etwa bei solchen von 2 bis 4 Zoll Dicke, soll für die dicksten Stellen die Erhitzung in der Weise bewirkt werden, dass die Stücke nach einer Stunde auf etwa 200°, nach 2 Stunden auf 430° und nach 3 Stunden auf etwa 650° gebracht werden. Nachdem das Stück langsam auf diese Weise erhitzt und sichtbar roth geworden ist, liegt keine Gefahr mehr für innere Sprünge vor, und das Erwärmen kann dann schneller oder auch gemässigt vor sich gehen, bis die gewünschte Endglut, welche ungefähr 920° beträgt, oder mit anderen Worten Orangeglut erreicht ist. Die Stücke werden dann so schnell als möglich aus dem Ofen genommen und mittels kalten Wassers abgeschreckt, womit der Process des Zähemachens zu Ende geführt ist.

Abscheidung von Metallen aus ihrer Schwefelverbindung. Das Verfahren der Actiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo und M. Liebig (D.R.P. No. 92243) bezweckt die Abscheidung des Zinks und anderer Metalle aus ihren Erzen unter Beseitigung von Gasen, welche die Oxydation des Metalls herbeiführen können. Es benutzt, wie Pat. 83571, das physikalische Gesetz: „Der Siedepunkt einer Flüssigkeit hängt von dem auf ihr lastenden Drucke ab.“ Der zur Verflüssigung des Metalls erforderliche Druck wird aber nicht durch Gebläsewind bez. von den durch den letzteren erzeugten Verbrennungsgasen hervorgebracht, sondern durch die Spannung der Metaldämpfe selbst, so lange im Apparate eine über dem Siedepunkte des Metalls liegende Temperatur herrscht. Das Verfahren benutzt ferner die grössere Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel und vermeidet so die bei dem jetzigen Hüttenprocesse, sowie nach der Lungwitz'schen Patentbeschreibung auch für dessen Verfahren erforderliche Röstung der Schwefelerze. Das sich bildende Schwefeleisen wirkt durch seine Leichtflüssigkeit noch vortheilhaft auf den Verlauf der Umsetzung ein.

In ein mit feuerfestem Futter versehenes Gefäss, welches, um seine Achse drehbar, zweckmässig auf Rollen gelagert ist, wird

das Erz nach vorausgegangener Zerkleinerung lose oder in geschlossenen dünnwandigen Metallkapseln verpackt eingesetzt. Nachdem der Apparat im Innern, sowie das eingetragene Erz (dessen Vorwärmung übrigens auch schon vor dem Einsetzen erfolgen kann) durch geeignete Heizvorrichtungen auf die zum normalen Verlauf der chemischen Umsetzung erforderliche Temperatur gebracht worden ist, werden die Eintragsöffnungen für das Erz luftdicht verschlossen. Durch eine kleinere Öffnung wird darauf das in einem Gefäß abgemessene, zur Zersetzung des Erzes erforderliche flüssige, möglichst hoch erhitzte Eisen zugelassen und dann auch diese Öffnung (die letzte) geschlossen. Durch innige Berührung des flüssigen Eisens mit dem Erz, die gebotenfalls durch langsame Drehung oder Schwenkung des Apparates um seine Achse bewirkt wird, verbindet sich dasselbe mit dem Schwefel des Erzes, das betreffende Metall isolirend, z. B.:



Das Metall scheidet sich unter der leichteren Schwefeleisendecke in flüssiger Form ab, da es in dem luftdicht geschlossenen Gefässe unter dem Drucke seines Dampfes bei dem jeweilig in demselben herrschenden Temperaturgrade steht. Nachdem die Abkühlung bis unter die Entzündungstemperatur des betreffenden Metalles stattgefunden hat, erfolgt der Abstich von Metall, Schwefeleisen und Schlacke in vor die Abstichöffnung geführte Gefässe, worauf der Apparat zur Aufnahme einer neuen Charge bereit ist.

Das Verfahren eignet sich zur Gewinnung aller Metalle, welche eine geringere chemische Verwandtschaft zum Schwefel haben als das Eisen, wie Zink, Blei, Silber, Antimon, Wismuth, Cadmium. Neu ist die Abscheidung dieser Metalle aus ihren Erzen in geschlossenen Gefässen mit Hülfe von flüssigem Eisen und der in diesem aufgespeicherten Wärme, neu auch die Verflüssigung der bei der Umsetzung auftretenden Metaldämpfe unter dem durch die Spannung derselben erzeugten Druck.

Verfahren zur Herstellung von Stahl oder homogenem Eisen (schweissbarem Stahl) aus Roheisen oder raffinirtem Eisen nach J. Gjers (D.R.P. No. 90 356) besteht darin, dass letzteres in ein und demselben Ofen der gleichzeitigen Einwirkung einer Ausfütterung aus reichem Eisenerzoxyd oder Ilmenit (Titaneisenerz) und einer so hohen Temperatur ausgesetzt wird, dass der Stahl in flüssigem Zustande erhalten wird.

Reinigung von Roheisen. Die Société civile d'études du Syndicat de l'acier Gerard (D.R.P. No. 92 140) hat gefunden, dass, wenn man in einer geschmolzenen Masse von phosphor- und schwefelhaltigem Roheisen, z. B. gewöhnlichem grauen Roheisen, Chlorcalcium zersetzt, sich unter Ausstossen von erstickenden Dämpfen und Bildung einer von weisslichen Ausscheidungen (Calciumphosphat) durchsetzten Schlacke als Endproduct ein blasenfreies, stahlartiges Metall von sehr feiner Structur ergibt, welches sich leicht schmieden und wie ein guter Stahl härten lässt. Auf Grund dieser Erfahrung verfährt man so, dass man auf dem Boden eines Tiegels eine geringe Menge metallischen Natriums, etwa 1 Proc., auf Roheisen bringt, dieselbe mit ungefähr 3 Proc. Chlorcalcium bedeckt, den Tiegel mit dem Roheisen in Gestalt von Feilspänen, Drehspänen u. dgl. auffüllt und etwa 1 Stunde lang auf angemessene Temperatur erhitzt, wobei unter Ausstossen erstickender Dämpfe eine leicht flüssige, glasartige Schlacke von grünlicher Farbe gebildet wird, welche sich von weisslichen Ausscheidungen von Calciumphosphat durchsetzt zeigt.

Die Patentschrift gibt folgende Erklärung des Vorganges:

„Das Chlorcalcium des Handels enthält immer freien Kalk. Das Natrium zersetzt das Chlorcalcium unter Bildung von Chlor-natrium und Freisetzen von Calcium und Chlor. Letzteres verbindet sich mit einem Theile des Gehaltes des Eisens an Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor zu flüchtigen Chloriden, welche in Gestalt erstickender Dämpfe entweichen, während Calcium mit dem Sauerstoff des vorhandenen Eisenoxys zu Calciumoxyd sich verbindet; letzteres reagirt seinerseits ebenfalls mit Silicium, Schwefel und Phosphor; andererseits oxydirt sich auch ein Theil des Natriums. Die entstehenden Calcium- und Natriumbildungen veranlassen Schlackenbildung.“

Diese Ausführungsweise kann noch weiter vereinfacht werden. In Anbetracht der Umstände nämlich, dass die Einwirkung des Calciums sich augenblicklich vollzieht und dass bei den veranlassten Reactionen Wärme frei wird, kann man die Umwandlung in Stahl in der Giesskelle selbst unmittelbar nach dem Einfließen des Metalles in dieselbe bewerkstelligen. Hierzu verfährt man in der Art, dass man angemessene Mengen Natrium und Chlorcalcium unter Beimischung von etwas als Fluss dienendem Kalk in Papier geschlagen vermittels eines geeigneten Instrumentes, wie z. B. eines mit langem

Stiel versehenen Löffels, in die mit geschmolzenem Metall gefüllte Giesskelle einführt. Die Reaction vollzieht sich sehr schnell, ebenso die Ansammlung der Schlacke auf der Oberfläche, nach deren leicht zu bewerkstelliger Wegnahme der gebildete Stahl unmittelbar gegossen werden kann.

Um dem Stahl die seiner besonderen Bestimmung entsprechenden Eigenschaften zu ertheilen, kann man dem Gemenge aus Natrium, Chlorcalcium und Kalk noch Mangan, Wolfram, Nickel, Aluminium, Titan, Chrom u. dgl., entweder als solche oder in Gestalt von Legirungen oder Salzen im benötigten Verhältniss zusetzen. Selbstverständlich kann man diese letzteren Zusätze auch in der Schmelzvorrichtung zufügen und das Verfahren so ausführen, dass man im Schachtofen mit jeder Charge das Gemenge aus Natrium, Chlorcalcium und Kalk je nachdem mit oder ohne die beregten Zusätze aufgibt, sodass also Stahl gewollter Eigenschaft unmittelbar am Abstich erhalten wird.

Retortenofen zum Reduciren von Eisenerzen. Nach H. A. Jones (D.R.P. No. 90 961) wird das Eisenoxyd in Körnerform gemeinsam mit Kohle in geeignetem Verhältniss in einen Trichter eingebracht, aus welchem beide Stoffe nach abwärts in den Retortenofen gelangen. Derselbe wird von aussen beheizt. Die Retorten sind am besten von solcher Länge, dass sie zwei Beschickungen aufzunehmen vermögen. Aus der ersten Retorte gelangt das körnige Erz und die Kohle in eine die Reduction vollendende Heizretorte, in welcher die Reduction des Eisenoxydes zu Ende geführt wird. Das Eisen wird dann zum Schmelzen und Puddeln direct in einen Flammofen übergeführt; während des in den Retorten sich abspielenden Vorganges ist die Aussenluft abgeschlossen, sodass eine Verbrennung des Kohlenstoffes sowie eine erneute Oxydation des Eisens ausgeschlossen ist.

Laugen von Erzen. Nach St. B. Ladd und G. B. Chittenden (D.R.P. No. 91 514) wird zum Laugen von Golderzen nach dem Cyanidprocess der Erzschlamm auf maschinellern Wege durch einen langen Trog hindurchgeführt, welcher in Abtheilungen zerlegt ist, in denen das Erz unter gleichzeitiger mechanischer Durchmischung mit Flüssigkeiten von geeigneter Zusammensetzung ausgelaugt wird, wobei jede dieser Abtheilungen einen gesonderten Zufluss und Abfluss für die in ihr zur Verwendung gelangende Flüssigkeit hat. Der Flüssigkeits-

wechsel geschieht so langsam, dass der Lösung völlig Zeit zur genügenden Einwirkung auf den Erzschlamm gelassen wird. Der Apparat besteht wesentlich aus einem Sammelbassin und einem langgestreckten, in verschiedene Abtheilungen zerlegten Troge. In das Sammelgefäss tritt die erste Cyanidlösung gleichzeitig und an demselben Ende mit dem Erzschlamm ein, um sogleich fein vertheilte schwimmende Goldtheilchen aufzunehmen. In den Abtheilungen des langgestreckten Troges herrscht durchweg Gegenstrom der Laugenflüssigkeit und des Erzschlammes, und tritt aus der letzten Abtheilung des Troges der Erzschlamm so gut wie frei von Edelmetallen aus. Zum Transport des Erzschlammes dient ein Rührwerk, gebildet aus Platten von geeignetem, gegen die Einwirkung des Lösungsmittels widerstandsfähigem Material, von der ganzen Breite des Troges, welche an ihrem unteren, bis zum Boden des Troges reichenden Ende ausgezackt sind. Diese Platten sind an einem Bande oder mehreren Ketten ohne Ende befestigt, durch welche sie in der Längsrichtung des Troges bewegt werden. Die Ausschnitte an der Unterkante der Platten dienen dazu, den Erzschlamm aufzurühren und andererseits die durch das obere massive Ende der Platten gestaute Löseflüssigkeit im Gemisch mit dem Erzschlamm zurückfliessen zu lassen, so dass ein dauernder Gegenstrom der Flüssigkeit gegen die Richtung des von den Platten vorgeschobenen Erzschlammes stattfindet. Dieser Gegenstrom ist übrigens unabhängig von dem erwähnten Flüssigkeitswechsel, welcher gleichfalls im Gegenstrom zur Transportrichtung des Erzes stattfindet. Dieses Rührwerk dient auch dazu, den Erzschlamm aus einer Abtheilung des Troges in die andere zu befördern.

Gewinnung von Nickel. R. M. Thompson (D.R.P. No. 91 288) empfiehlt die Gewinnung von handelsreinem Nickelsulfid aus Erzen, Steinen oder Metallen, welche Nickel und Kupfer oder Nickel, Kupfer und Eisen oder andere Verunreinigungen enthalten, mittels alkalischer Zuschläge oder unter Benutzung der beim Schmelzen nach dem vorliegenden Verfahren gewonnenen alkalischen Deckschichten an Stelle von alkalischen Zuschlägen, wobei die alkalischen Zuschläge vorzugsweise als Sulfide im Process einwirken. Die Deckschichten enthalten z. B. Natronsulfid und Ätznatron und werden zu weiterer Ausscheidung der Metalle (Nickel, Kupfer und Eisen) aus ihren Rotherzen, Steinen oder Metallen

verwendet, wodurch die für den Process erforderliche Menge von neuen Zuschlägen verringert wird.

Wenn die nickelhaltigen Rohsteine mit einem Sulfide der Alkalimetalle geschmolzen werden, so wird zuerst das Eisen, dann das Kupfer und zuletzt das Nickel die Neigung verrathen, den Schwefel von dem alkalischen Sulfide abzunehmen. Wenn z. B. Natriumsulfid benutzt wird, so vereinigen sich die Sulfide der Metalle: Eisen, Kupfer und Nickel mit dem Natron und bilden eine sehr flüssige Masse. Die Sulfide des Eisens und Kupfers hängen den sich bildenden Natronsalzen an und steigen an die Oberfläche der Masse, gerade wie Schlacke an die Oberfläche von Metall steigt, während die nickelhaltigen Producte auf den Boden der Masse niedersinken, wo man in geringer Menge Kupfer- und Eisensulfide, dagegen verhältnissmässig eine viel grössere Menge von Nickel in Form von Sulfid findet. Das so gebildete Schmelzproduct wird, soweit es aus Rohnickel, wenn solches vorhanden sein sollte, und aus Nickelsulfid besteht, von grösserem specifischen Gewicht sein als die anderen Theile der Masse, und es vollzieht sich schon die Scheidung im Ofen selbst. Nach der Abkühlung können die nickelhaltigen Producte, da sie von grösserem specifischen Gewicht, leicht ausgeschieden werden, entweder durch mechanisches Zerschneiden der erkalteten Masse oder indem man die obere Schicht der Masse, während sie noch flüssig ist, abzieht.

Die sogen. Deckschichten bestehen zunächst aus Alkalisulfid, z. B. Natriumsulfid, und aus freiem Alkali, z. B. Natronsalzen, sodann noch aus Sulfiden von Kupfer und Eisen und nur wenig Nickelsulfid; die Bodenschichten enthalten dagegen nur einen sehr geringen Theil von Natron, Kupfer und Eisen in Form von Sulfiden, dagegen den grössten Theil des Nickels in Form von Nickelsulfid. Werden nun diese sogen. Bodenschichten einer weiteren Behandlung unterworfen durch abermaliges Schmelzen unter erneutem Zusatz von Sulfiden irgend eines Alkalis, so kann eine weitere Scheidung des zurückbleibenden Kupfers und Eisens vom Nickel bewirkt und schliesslich ein genügend reines Nickelsulfid hergestellt werden.

Glas, Thon, Cement.

Das Verhalten des Cementes zu Meerwasser wurde sehr eingehend auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Portlandcementfabrikanten besprochen.

Ch. 97.

R. Dyckerhoff berichtet zunächst über die Seewasserversuche auf Sylt, welche auf Veranlassung des Vereins unter Zustimmung des Ministers unter Leitung des Reg.-Baumeisters Kratz neu aufgenommen wurden. Es wurden bei diesen neuen Versuchen besonders fette Mörtel in folgender Weise geprüft.

Von den nachstehenden hydraulischen Bindemitteln sind folgende Mörtelmischungen zu prüfen:

1. Portlandcement:

1 Maasstheil Cement :	1 Maasstheil Sand
1 - - - - - 2 - -	
1 - - - - - 4 - -	

2. Romancement:

1 Maasstheil Cement :	1 Maasstheil Sand
1 - - - - - 2 - -	
1 - - - - - 4 - -	

3. Puzzolancement:

1 Maasstheil Cement :	1 Maasstheil Sand
1 - - - - - 2 - -	
1 - - - - - 4 - -	

4. Trassmörtel:

Trass	Kalkhydratpulver	Sand
1 Maasstheil :	1 Maass :	1 Maass
1 - - - - - 2 - -	3 - -	
1 - - - - - 1 - -	3 - -	

Die zur Verwendung gelangenden Bindemittel sind aus dem Handel zu beziehen und ihre Feinheit ist durch Siebe von 5000 und von 900 Maschen auf 1 qc zu bestimmen. Als Sand soll guter, in der Natur vorkommender, gemischtkörniger Quarzsand genommen werden, welcher folgende Korngrösse haben soll:

50 Proc. zwischen 60 und 120	
(oder 64 - 144) Maschen auf 1 qc	
25 - zwischen 240 - 400	- - -
25 - - - 400 - 900	- - -

Sämmtliche Proben sind mit Süsswasser anzumachen. Der Wasserzusatz ist so zu bemessen, dass beim Einschlagen gleiche Consistenz sich ergibt.

Für jeden Prüfungstermin sind sowohl für Zug-, als auch für Druckfestigkeit je 6 Probekörper anzufertigen.

Um auch den Einfluss des Meerwassers auf nicht comprimirt Mörtel kennen zu lernen, sollen folgende Mörtel auch in breiförmigem Zustand in die Formen eingefüllt werden:

1	Maasstheil	Portland-Cement	:	1	Maasstheil	Sand
1	-	Roman-	-	:	1	-
1	-	Puzzolan-	-	:	1	-
1	Maass	Trass	:	1	Maass	Kalkhydratpulver
	Sand.				1	Maass

Auch bei diesen Versuchen sollen alle Mörtel gleiche Consistenz erhalten.

Die Probekörper sind die ersten 24 Stunden im feuchten Raume, dann 6 Tage in täglich zu erneuerndem Seewasser und dann im Meere selbst bis zum Prüfungstermine aufzubewahren. Trassproben sind entsprechend länger im feuchten Raume zu belassen.

Mit sämmtlichen Mörtelmischungen ist die Bestimmung der Zug- und Druckfestigkeit nach folgenden Fristen auszuführen:

Bei Zug nach 7, 28, 90 Tagen, 1, 2, 3 u. 5 Jahren	
- Druck - - - 28 - - -	1, 2, 3 u. 5 -

Tabelle A.

Ergebnisse der Vorversuche mit den verschiedenen Bindemitteln.

Portlandcement A.	Portlandcement B.	Portlandcement C.	Puzzolancement P.	Romancement R.	Plaidter-Trass T.
1,154 k	1,138 k	1,080 k	0,895 k	0,891 k	0,884 k
1 : 1,340	1 : 1,360	1 : 1,360	1 : 1,730	1 : 1,730	1 : 1,75
0,5 Proc. Rückst.	1,5 Proc. Rückst.	1 Proc. Rückst.	0,5 Proc. Rückst.	20 Proc. Rückst.	20 Proc. Rückstand
14 -	19 -	14 -	6,0 -	40 -	40 -
36 Proc.	32,5 Proc.	34,5 Proc.	43,0 Proc.	43 Proc.	
27,5	25,0	26,0	33,5	37,5	
9,5	8,5	8,5	9,0	13,0	
5 St. 45 Min.	4 St. 22 Min.	3 St. 15 Min.	2 St. 50 Min.	— St. 24 Min.	
8 - 55 -	5 - 52 -	6 - 20 -	6 - 20 -	— - 45 -	
2,225	2,232	2,282	2,254	2,183	
2,237	2,217	2,248	2,282	2,059	
Bestanden	Bestanden	Bestanden	Bestanden	Bestanden	
-	-	-	-	-	
11,0 Proc. Wasser	11,0 Proc. Wasser	10,5 Proc. Wasser	12,5 Proc. Wasser	15 Proc. Wasser	1:1:1 = 16 Proc. Wasser
9,5 -	9,5 -	9,0 -	10,5 -	13 -	1:2:3 = 12 -
9,5 -	9,5 -	9,0 -	10,5 -	12,5 -	1:1:3 = 10 -
17 -	17 -	16,0 -	18 -	22,5 -	1:1:1 (eingef.) = 24 Proc. Wasser

Analysen der Bindemittel.

Kieselsäure 23,48	Kieselsäure 21,80	Kiesels. (lösl.) 20,97	Kieselsäure 31,90	Kiesels. (lösl.) 28,00	A. Durch Salzsäure aufschliessbare Bestandth.
Thonerde 4,98	Thonerde 7,55	Thonerde 8,56	Thonerde 7,07	Thonerde 4,11	Kieselsäure 32,94
Eisenoxyd 2,40	Eisenoxyd 2,48	Eisenoxyd 3,26	Eisenoxyd 0,85	Eisenoxyd 2,09	Thonerde 12,94
Kalk 64,40	Kalk 63,27	Kalk 57,91	Manganoxydul 0,93	Manganoxydul 0,30	Eisenoxyd 2,84
Schwefels. Kalk 2,39	Magnesia 0,85	Magnesia 1,60	Kalk 40,98	Kalk 42,85	Eisenoxydul 0,65
Magnesia 1,05	Schwefels. Kalk 2,19	Schwefels. Kalk 2,16	Schwefels. Kalk 0,39	Magnesia 2,30	Kalk 1,22
Glühverlust 0,43	Schwefelcalc. Spur	Kohlensäure und Wasser 3,47	Schwefelcalcium 3,37	Schwefels. Kalk 2,68	Magnesia 0,70
Alkal. als Rest berechnet 0,87	Kohlensäure und Wasser 0,97	Alkal. als Rest berechnet 2,07	Magnesia 7,34	Kohlensäure und Wasser 15,90	Kali 3,32
	Alkal. als Rest berechnet 0,89		Kohlensäure Wasser und Alkalien 6,67	Alkal. als Rest berechnet 1,77	Natron 4,19
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	58,80
					B. Durch Salzsäure nicht aufschliessbare Silicate
					Kieselsäure 22,04
					Thonerde 5,16
					Eisenoxyd 0,40
					Kalk 0,71
					Magnesia 0,56
					Kali 0,36
					Natron 0,72
					29,95
					C. Glühverlust 11,05
					99,82

Tabelle B.
Festigkeitsergebnisse.

Bindemittel	Mörtel	Zugfestigkeit k/qc						Druckfestigkeit k/qc					
		Süsswasser			Seewasser			Süsswasser			Seewasser		
		7 Tage	28 Tage	90 Tage	7 Tage	28 Tage	90 Tage	7 Tage	28 Tage	90 Tage	7 Tage	28 Tage	90 Tage
Portland- cement A	1 Cem.: 1 Sand, eingeschlag.	33,08	38,10	43,38	32,17	34,75	36,25	251,67	367,0	494,0	236,33	325,0	397,33
	1 - : 2 - -	20,67	26,33	29,67	18,67	19,92	24,25	160,33	226,17	310,7	149,00	177,67	248,50
	1 - : 4 - -	9,00	12,50	15,92	5,01	9,20	14,58	48,00	76,17	98,33	33,00	52,00	78,20
	1 - : 1 - eingefüllt	16,33	29,60	39,58	17,17	24,40	33,00	123,17	198,50	340,33	112,33	172,50	247,20
Portland- cement B	1 Cem.: 1 Sand, eingeschlag.	23,92	28,50	38,63	23,67	29,00	30,75	200,67	310,67	426,33	177,33	276,33	310,50
	1 - : 2 - -	13,42	22,08	24,33	12,83	16,92	18,10	136,50	196,33	259,33	119,82	167,00	192,83
	1 - : 4 - -	6,92	9,42	12,75	2,92	7,25	11,60	30,83	51,17	80,13	30,67	42,83	52,00
	1 - : 1 - eingefüllt	13,42	21,83	26,17	13,42	20,17	24,83	138,00	243,50	339,33	114,17	170,00	223,33
Roman- cement R	1 Cem.: 1 Sand, eingeschlag.	8,25	14,83	22,51	6,42	16,60	20,41	36,33	92,00	146,16	35,67	81,83	106,33
	1 - : 2 - -	2,60	8,10	13,25	2,90	9,10	11,63	11,83	41,83	64,50	11,67	35,00	40,83
	1 - : 4 - -	—	3,92	5,91	—	3,92	4,78	2,50	12,00	21,00	2,33	10,17	4,25 ³⁾
	1 - : 1 - eingefüllt	2,92	7,75	13,92	1,67	9,00	14,83	10,67	31,67	68,33	12,00	27,17	44,83
Puzzolan- cement P	1 Cem.: 1 Sand, eingeschlag.	13,30	19,42	21,41	11,83	19,75	21,33	59,83	103,50	119,66	58,83	106,83	109,50
	1 - : 2 - -	6,1	11,75	16,41	6,6	12,75	15,16	34,83	57,50	61,85	31,67	55,20	55,16 ⁴⁾
	1 - : 4 - -	1,67	4,10	7,13	1,5	7,17	8,37	10,00	23,00	25,00	7,67	17,33	17,00 ⁴⁾
	1 - : 1 - eingefüllt	6,42	16,17	21,98	4,79	11,42	22,42	29,00	60,83	68,67	29,83	52,33	65,33
Trass T	1 Trass: 1 Kalk: 1 S., eing.	3,50	11,31	18,42	1,00	11,51	18,33	13,0	70,83	125,00	7,00	39,50	91,60
	1 - : 2 - : 3 - -	unter 1	7,33	14,33	unter 1	4,42	10,33	9,83	41,50	85,00	9,20 ³⁾	33,33	30,17 ⁶⁾
	1 - : 1 - : 3 - -	—	6,48	12,83	—	5,72	10,33	3,00	38,50	70,50	—	25,67	ver- schlissen
	1 - : 1 - : 1 - eingef.	1,17	9,42	15,17	- ²⁾	—	11,25	—	22,83	61,33	—	22,33	33,25
Portland- cement C ¹⁾	1 Cem.: 1 Sand, eingeschlag.	—	29,71	35,42	—	31,40	35,92	—	338,00	405,50	—	285,00	314,70
	1 - : 2 - -	—	20,17	26,25	—	19,42	23,01	—	170,83	232,67	—	149,50	196,17
	1 - : 4 - -	—	9,40	13,00	—	9,33	11,00	—	56,50	74,33	—	39,33	59,33

Sämmtliche Versuchsreihen sind zum Vergleich auch bei Erhärtung in Süsswasser auszuführen.

Abgekürzte Prüfung weiterer Marken einzelner Bindemittel.

Es werden nur eingeschlagene Proben der im ausführlichen Programm aufgeführten Mörtelmischungen im Süss- und Seewasser nach folgenden Fristen geprüft:

Zug nach 28, 90 Tagen, 1 und 5 Jahren,
Druck - 28 — 1 - 5 -

Mit sämmtlichen Portlandcementen, Roman- und Puzzolancement ist die Normenprobe: 1 G.-Th. Cement : 3 G.-Th. Berliner Normsand, Zug- und Druckfestigkeit nach 7 und 28 Tagen auszuführen. Ebenso ist die Prüfung auf Bindezeit und Volumbeständigkeit auszuführen.

Auf die gleichzeitige Bestimmung der Druckfestigkeit neben der Zugfestigkeit wurde besonderer Werth gelegt, weil die Druckfestigkeit den besten Maassstab für die mechanische Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Mörtel abgibt. Die Beobachtung der Proben auf lange Zeit musste aus dem Grunde in Aussicht genommen werden, weil die chemische Einwirkung des Seewassers öfters

erst nach Jahren sich bemerkbar macht, und es erschien daher eine Versuchsdauer bis zu mindestens 5 Jahren angemessen. Ferner wurde beschlossen, dass entsprechend der praktischen Verwendung alle Mörtelmischungen nach Maasstheilen vorzunehmen seien.

Veranlassung, dass noch ein abgekürztes Verfahren zur Prüfung weiterer Marken einzelner Bindemittel in das Programm aufgenommen wurde, gab die Beobachtung, dass bei den Versuchen von 1894 der Portlandcement B verhältnissmässig schlechtere Resultate im Seewasser lieferte als der Portlandcement A. Es wurde dies von einigen Mitgliedern der Seewassercommission dem höheren Thonerdegehalt des Cements B zugeschrieben, und wurde deshalb ein Portlandcement (C) mit noch höherem Thonerdegehalt, als der Cement B besass, i. J. 1896 nach dem abgekürzten Verfahren mitgeprüft. Das Gleiche geschah auch im Jahre 1895.

Behandlung des Mörtels nach der Arbeitsanweisung: Alle Mörtel werden gleichmässig behandelt. Die Mischungen erfolgen nach Volumtheilen. Die ordnungsmässig abgewogenen Bindemittel werden mit dem gehörigen bez. vorgeschriebenen Quantum Sand zunächst trocken in einem Zinknapf mittels Holzhöhlöffels so lange durchgemischt, bis dieselben eine gleichmässige Masse bilden. Hiernach wird diese trockene Masse auf die Tischplatte geschüttet und die erforderliche, durch Vorversuche festgestellte Wassermenge hinzugesetzt. Die Masse wird zunächst mit einer Kelle gleichmässig vermischt, alsdann im Porzellanmörser mit dem Pistill bei langsam bindendem

¹⁾ Nach dem abgekürzten Programm.

²⁾ In Seewasser nach 6 Stunden Risse, im Süsswasser keine Risse.

³⁾ Die Kanten stark verschlissen.

⁴⁾ Kanten etwas verschlissen.

⁵⁾ Widersteht nach 7 Tagen nicht dem mechanischem Angriff der See.

⁶⁾ An den Kanten aufgetr. (Im Laboratorium.)

Cement 5 Minuten, bei schnell bindendem Cement 1 bis 3 Minuten, lang gut durchgearbeitet, sodass sich sämtliche Theile gleichmässig befeuchten. Danach ist die Masse zum Einschlagen fertig. Bei allen Bindemitteln ist stets das für 6 Zugproben oder 2 Druckproben erforderliche Mörtelquantum auf einmal anzumachen, damit die Bearbeitung der Mörtel bei allen Bindemitteln eine gleichmässige ist. Bei rasch bindendem Cement kann man nur das für 2 Zug- oder 1 Druckprobe nöthige Mörtelquantum anmachen. Die richtige Consistenz ist erreicht, wenn die Mörtelmasse sich in der zusammengepressten Hand leicht ballt und die Hand Spuren der feuchten Mörtelmasse aufweist.

Unter Wasser bringen. Cementproben können stets nach 24 Stunden unter Wasser gebracht werden, Kalk und Trassproben jedoch erst nach längerer Zeit, frühestens nach 48 Stunden. Dieser Zeitpunkt ist durch Versuche mit einzelnen Proben zu bestimmen, und zwar dürfen dieselben nicht eher unter Wasser gebracht werden, als die Versuchskörper, nachdem sie 3 Stunden im Wasser gelegen haben, intact bleiben, bez. nicht erweichen.

Die Tabelle A S. 378 enthält die Ergebnisse der Vorversuche: Ermittlung der Bindezeit, Siebfeinheit, Litergewichte und Analysen der Bindemittel⁷⁾, sowie die Wasserzusätze für die geprüften Mörtel. Die Festigkeiten, welche bei der Prüfung der Cemente nach den Normen gefunden wurden, sind folgende:

		Zug		Druck	
		7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
Portlandcement	A	18,65	24,50	134,80	205,70
-	B	15,64	19,30	104,90	182,57
-	C	14,30	19,18	104,20	148,75
Romancement	R	6,35	12,30	21,30	49,00
Puzzolancement	P	7,78	15,25	40,90	75,60

Tabelle B enthält die Festigkeitsergebnisse bis zu 90tägiger Erhärtung in Süss- und Seewasser von 1896. Die erhaltenen Festigkeitsergebnisse und die beigefügten Bemerkungen lassen erkennen, dass die mageren Mörtel aus Romancement, Puzzolan-

⁷⁾ Für Cement A, B, C, R und den Trass wurden die Analysen von 1894 und 1895 zu Grunde gelegt und überdies Belegproben dieser Bindemittel in verschlossenen Gläsern auf Sylt aufbewahrt.

Der Puzzolancement von 1894, der von einer anderen Fabrik stammte, und der Portlandcement D von 1895 hatten folgende Zusammensetzung:

	Puzzolancement von 1894	Portlandcement D
Kieselsäure	21,86	21,82
Thonerde	12,37	7,80
Eisenoxyd	0,83	3,40
Kalk	48,75	60,84
Magnesia	2,23	1,02
Schwefelsaurer Kalk	0,73	2,70
Schwefelcalcium	2,34	Spur
Kohlensäure u. Wasser	10,89	1,43
Alkalien		0,99
	100,00	100,00

cement und Trass nach 90 Tagen dem mechanischen Angriff der See nicht widerstanden haben. Ebenso ist aus Briefen von Kratz zu ersehen, dass auch die fetten Trassmörtel durch die mechanische Einwirkung des Meeres schwer gelitten haben und die Kanten der Probekörper abgespült sind. Dagegen haben Probewürfel aus Trass (1 Trass : 2 Kalk : 3 Sand), welche Kratz im Laboratorium im Seewasser aufbewahrt hat, sich bis zu 90 Tagen gut erhalten, und zeigt schon diese Beobachtung, dass es nothwendig ist, die Proben im Meere selbst erhärten zu lassen und dort zu beobachten. Dr. Kratz theilte dann mit, dass auch die im Laboratorium aufbewahrten Probekörper jetzt sämtlich mehr oder weniger starke Auftreibungen zeigen.

Zu bemerken ist noch, dass die Probekörper der Versuche von 1896 dem Seegang stärker ausgesetzt waren, infolge anderer Construction der an den Buhnen befestigten Behälter der Probekörper, als bei den früheren Versuchen, wodurch der frühzeitig beobachtete mechanische Angriff zu erklären ist.

Versuche aus den Jahren 1894 und 95 sind zwar nicht ganz fehlerfrei und deshalb bezüglich der Festigkeitszahlen nicht maassgebend. Immerhin lassen sich daraus einige Schlüsse ziehen. Zuerst, dass die beiden Portlandcemente C und D, bei wesentlich höherem Thonerdegehalt wie A als Cement-sandmörtel geprüft, kein anderes Verhalten im Seewasser zeigten als Portlandcement A mit geringerem Thonerdegehalt. Auch bei der Prüfung i. J. 1896 hat sich der Cement B bis jetzt nicht als abnormal erwiesen. Der höhere oder geringere Thonerdegehalt im Portlandcement scheint demnach beim Erhärten im Seewasser nicht von wesentlichem Einfluss zu sein. Ferner ergab die Beschaffenheit der Probekörper derjenigen Mörtel, welchen bei der Bereitung Kalkhydrat zugesetzt wurde — bei Cement sowohl wie bei Trass — nach 1 bis 2jähriger Beobachtungsdauer, dass einzelne Mörtel zerstört sind oder aber mindestens an der Oberfläche angegriffen erscheinen. Diese Schädigungen sind vorzugsweise auf die chemische Einwirkung des Seewassers zurückzuführen.

Schuliatschenko bespricht dann die Ausführungen von Michaelis (Fischer's Jahreshb. 1896, 744).

Fasst man die Behauptungen von Michaelis, welche er als wissenschaftlich und praktisch nachgewiesen betrachtet, näher ins Auge, so lauten dieselben folgendermaassen:

1. Die Portlandcemente sind mit dem Kalke überladen und scheiden in Folge dessen bei dem

Processe der Erhärtung der Mörtel aus derartigen hydraulischen Bindemitteln freies Kalkhydrat und zwar in bedeutender Menge aus.

2. Dieses freie Kalkhydrat bildet mit den Magnesiasalzen des Seewassers durch Auskrystallisiren Gips:

$\text{CaO} \cdot \text{HO} + \text{MgSO}_4 = \text{MgO} \cdot \text{HO} + \text{CaSO}_4$
und noch eine andere Verbindung von sehr complicirter Zusammensetzung:

$(\text{Al}_2 \text{O}_3) 3 \text{CaO} + 5 \text{CaSO}_4 + n \text{H}_2\text{O}; -$
diese sind die Hauptursachen der Zerstörung der Seebauten.

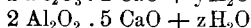
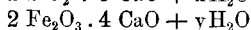
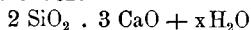
3. Dieser fatalen Wirkung des freien Kalkhydrates kann in der von Michaelis erfundenen wohlfeilen und bequemen Weise vorgebeugt und der Kalküberschuss neutralisirt werden.

4. Das Mittel hierzu seien natürliche wie künstliche Puzzolanen, unter welchen Michaelis die Trasse am meisten empfiehlt.

5. Die beste und schärfste Methode, die hydraulischen Bindemittel auf ihre Widerstandsfähigkeit im Seewasser zu prüfen, besteht in der Untersuchung der inagerten (1:5) hydraulischen Mörtel im Laboratorium, in geschlossenen, dem Zutritt der Kohlensäure unzugänglichen und mit künstlich zusammengestelltem Seewasser gefüllten Gefässen.

Diese Behauptungen sind vom wissenschaftlichen, wie vom praktischen Standpunkte aus nicht stichhaltig. Bei dem Erhärtungsprocesse des aus dem Portlandcement angemachten Mörtels scheidet sich das freie Kalkhydrat in der That aus. Wie gross aber die Menge des ausgeschiedenen Kalkhydrates ist, das wissen wir vorläufig nicht, und die analytische Chemie besitzt noch kein Mittel, die Menge des freien Kalkhydrates zu ermitteln, wenn dasselbe eine Mischung mit dem Kalkhydrosilicat bildet, wie es z. B. in erhärtenden Portlandcementmörteln der Fall ist. Um die Menge des beim Erhärtungsprocesse der hydraulischen Bindemittel sich bildenden freien Kalkhydrates zu ermitteln, versuchte Michaelis, Kalkhydrosilicat und die übrigen bei demselben Processe sich bildenden Kalkverbindungen (Kalkaluminat und -ferrate) auf indirectem Wege zu bestimmen:

„Lässt man auf Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerdehydrat eine dauernd gesättigt erhaltene Kalklösung (Kalkwasser) einwirken, so vermögen sich als höchste Sättigungsstufen folgende Kalkverbindungen zu bilden:



Die Werthe x , y , z sind nicht mit Sicherheit ermittelt worden, ich setze dieselben zu 6, 7, 8 beziehungsweise. Als minimalster Wassergehalt bleibt ein solcher, wobei auf 1 Äquivalent CaO 1 Äquivalent H_2O kommt.

So lange als nicht der sichere Beweis erbracht sein wird, dass beim hydraulischen Erhärtungsprocesse andere Verbindungen sich bilden bei der Wirkung des Wassers auf die kalkreichen hydrau-

lischen Bindemittel, darf also angenommen werden, dass die oben angeführten Verbindungen sich vollziehen und der überschüssige Kalk als Kalkhydrat ausgeschieden wird, wie dies augenscheinlich im Portlandcement der Fall ist, welchen man im erhärteten Zustande mit Kalkhydratkrystallen ganz durchsetzt findet.“

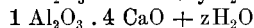
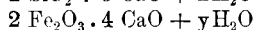
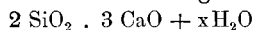
Auf die angegebenen Formeln sich stützend, berechnet Michaelis die Menge des Kalkes, welche für die Bildung derartigen Kalkverbindungen nöthig ist; den in hydraulischen Bindemitteln übrigbleibenden Kalk betrachtet er als überschüssig und für die Dauerhaftigkeit der Seebauten schädlich. Diesen arithmetischen Ausrechnungen unterworfen, erschienen alle Portlandcemente neuer Fabrikation als mit überschüssiger Kalkmenge überladen.

Daraus scheint die Unumgänglichkeit des Ausscheidens von bedeutenden Mengen des freien Kalkhydrates beim Erhärtungsprocesse des Portlandcementmörtels und die üblen Folgen desselben gefolgert zu sein.

Wenn wir uns aber die Frage vorlegen, ob die von Michaelis angegebenen Formeln thatsächlich diejenigen Verbindungen darstellen, welche bei der Einwirkung des Kalkwassers auf die Kieselsäure (Eisen- und Aluminiumoxyde) entstehen, so werden wir schwerlich eine genaue wissenschaftlich begründete Antwort bekommen. Michaelis unterlässt es, eine genaue Beschreibung der Darstellung des Kalkhydrosilicates zu geben; er beschränkt sich auf die blosse Behauptung: „Lässt man auf Kieselsäurehydrat eine dauernd gesättigt erhaltene Kalklösung einwirken, so vermag sich als höchste Sättigungsstufe, folgende Kalkverbindung zu bilden: $2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{CaO} + x \text{H}_2\text{O}$.“ Selbst wenn es Michaelis gelungen wäre, die wissenschaftliche Begründung der wahren Zusammensetzung des Kalkhydrosilicates zu bringen, so wäre damit noch gar nicht bewiesen, dass genau dieselbe Verbindung beim Erhärtungsprocesse des Portlandcementmörtels sich in der That bilde.

Es geht somit aus oben Angeführtem hervor: 1. dass die genaue Zusammensetzung des Kalkhydrosilicates wissenschaftlich nicht festgestellt ist; 2. dass die Behauptung von Michaelis: beim Erhärtungsprocesse der hydraulischen Bindemittel bilde sich Kalkhydrosilicat von der angegebenen Formel: $2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{CaO} + x \text{H}_2\text{O}$ jeder wissenschaftlichen Begründung entbehrt, da die Äusserung von Michaelis: „so lange, als nicht der sichere Beweis erbracht sein wird, dass beim hydraulischen Erhärtungsprocesse andere Verbindungen sich bilden, bei der Einwir-

kung des Wassers auf die kalkreichen hydraulischen Bindemittel, darf also angenommen werden“, nichts weniger als wissenschaftlich begründet erscheint, und 3. dass die Formeln der Verbindungen



keinen wissenschaftlichen Grund bieten, um als sicherer Ausgangspunkt für die Berechnungen des überschüssigen Kalkes in Portlandcementen zu dienen.

Zu der Betrachtung der praktischen Untersuchungen von Michaelis übergehend, ist es auffallend, dass so wenig wissenschaftlich begründete Schlussfolgerungen durch die praktischen oder richtiger Laboratoriumsuntersuchungen sich bestätigt haben, um so mehr, als diese praktischen Untersuchungen mit den Resultaten der grossen Praxis gar nicht in Einklang zu bringen sind. Die Proben aus Portlandcementmörteln zerfielen z. B. unter Mitwirkung der Seesalze (aufgelöste Magnesiasalze) im Laboratorium, während sie in offener See denselben widerstehen, wie seit vielen Jahren allgemein bekannt ist. In Russland werden alle Seehäfen aus Portlandcementmörtel gebaut und verhalten sich seit vielen Jahren (mehrere seit 25 Jahren) ganz vortrefflich. Alle russischen Seebauten wurden seit 25 Jahren vom Redner fortwährend besucht und aufmerksam beobachtet. Ausserdem unterliess er nicht, mehrere ausländische Seehäfen zu besuchen, wie Cherbourg, Marseille und Toulon, Boulogne sur Mer, und nirgends hat er Zerstörungen der aus Portlandcementmörteln ausgeführten Seebauten vorgefunden.

Somit stehen alle Resultate der grossen Praxis im Widerspruche mit den Laboratoriumsuntersuchungen von Michaelis. Dieser Widerspruch ist leicht erklärlich. Bei Laboratoriumsuntersuchungen ist es nicht möglich, alle die Bedingungen, welche im offenen Meere zusammen einwirken, wiederzuerzeugen. Denken wir nur an die schützende Wirkung des Schlammes, der aus unzähligen Pflanzen und Thierkeimen und aus feinsten Partikelchen von Sand und Thon besteht, das Wasser der Seeuferwellen trübt, mit demselben in die Poren der Betonblöcke eindringt, in diesen Poren sich absetzt und dieselben mechanisch, theilweise oder vollständig, verstopft und mit der Zeit die Blöcke beinahe völlig undurchdringlich macht. Zu gleicher Zeit bilden die vorerwähnten Keime, auf der Oberfläche der Betonblöcke fest anhaftend, wachsend sich incrustirend und durch die Bildung des kohlensauren Kalkes infolge der chemischen Wirkung der

im Seewasser aufgelösten Kohlensäure unterstützt, auf der Oberfläche der Blöcke eine dichte und undurchdringliche Kruste. Daraus folgt, dass im Laboratorium, bei der allerschicktesten Zusammenstellung der Versuche, alle die erwähnten in ihren gleichzeitigen Zusammenwirkungen sich so wohlthätig offenbarenden Naturerscheinungen nicht nachzuahmen sind. Und doch glaubt Michaelis diese ungünstigen Verhältnisse der Laboratoriumsuntersuchungen noch verschärfen zu müssen, indem er seine Proben in verschlossenen, dem Zutritt der Kohlensäure unzugänglichen Gefässen ausführte. Und noch mehr, das Wichtigste, die schützende Wirkung der Decke vernachlässigend, schlägt er vor, die Prüfung auf die Widerstandsfähigkeit mit mageren (1:5), also porösen Mörteln vorzunehmen, ohne zu beachten, dass in der Praxis solche mageren Mörtel niemals angewendet wurden und künftig wohl nie angewendet werden dürfen. Redner betont, dass die Schlussfolgerungen, die Michaelis aus seinen Laboratoriumsuntersuchungen gezogen hat, nicht auf die grosse Praxis übertragen werden dürfen, d. h. praktische Bedeutung nicht haben. Die hydraulischen Bindemittel, insbesondere Portlandcementmörtel, welcher sich vor allen anderen Mörteln durch seine Gleichmässigkeit und Dichte auszeichnet, können im Seewasser trotz der möglichen chemischen Wirkung der Magnesiasalze, sich gut erhalten und bewähren, dank der schützenden Wirkungen, von denen oben die Rede war. Sollten aber Fälle in der grossen Praxis vorkommen, wo Zerstörungen sich geäussert haben, so sollen solche Fälle aufs Sorgsamste untersucht werden: die Ursachen der Zerstörung wird man dann nicht nur in der chemischen Wirkung der Seesalze, sondern in andern Umständen finden, welche die schützende Wirkung verhinderten, die chemische aber begünstigten.

Folgender Fall ereignete sich in Odessa i. J. 1872 bei Erweiterung des Odessaer Seehafens, drei Jahre nach Beginn der ersten Vorversuche mit Puzzolanmörtel und mit dem Portlandcementmörtel von Wight im Seewasser, nachdem man auf Grund dieser Vorversuche zur Ausführung der Seebauten geschritten war, die ohne Hindernisse durchgeführt wurden. Die Zusammensetzung der Betonblöcke war folgende:

1. Aus Portlandcementmörtel (pro 1 Cubik faden):

Portlandcement (Wight)	130	Pud.
Sand	120	Cubikfuss
Grober Sand	0,2	Cubikfaden
Schotter	0,7	-
Grosse Steine	0,1	-

2. Aus Puzzolanmörtel (pro 1 Cubikfaden):	
Römische Puzzolane	320 Pud
Kalk (CaO)	40 -
Schotter	0,9 Cubikfaden
Grosse Steine	0,1 -

Alle diese Bestandtheile wurden nach sachgemässer Behandlung in hölzerne Kasten gestampft, nach 3 bis 7 Tagen aus diesen losgemacht, sodann 7 bis 21 Tage der Witterung der freien Luft ausgesetzt und endlich ins Wasser versenkt. Drei Jahre später sind bei einem schweren Unwetter in Folge des Sturmes einige Betonblöcke, welche vorrätig am Ende der Mole frei aufgestellt waren, in das Wasser getrieben worden. Als man im folgenden Frühjahr diese Blöcke aus dem Wasser zog, sah man sofort, dass an einigen derselben die Kanten abgeschlagen und die Blöcke selbst geborsten waren, dass ferner dort, wo sich Risse gebildet hatten, ganz eigenthümliche Absonderungen ähnlich den Stalaktiten entstanden waren. Es floss weiter aus den aus dem Wasser geholten Blöcken eine milchige Flüssigkeit. Die chemische Zusammensetzung der festen Absonderungen und der ausgeschiedenen Flüssigkeit — gleichviel, ob diese von den Portlandcement- oder Puzzolanblöcken herrührte — war die gleiche und wurde, wie folgt, festgestellt:

Kalk (CaO)	31,60 Proc.
Magnesia	27,10
Kohlensäure	20,83
Wasser	20,03
Kieselsäure	0,40

Es waren im Ganzen gegen 140 Betonblöcke in das Wasser gefallen; von diesen waren jedoch nur 40 Stück beschädigt. Die Beschädigungen der Betonblöcke waren zweierlei Art: 1. eine mechanische, welche in Rissen, Beschädigungen der Kanten und Ecken und manchmal auch im vollen Zerstückeln der Betonblöcke bestand; 2. eine chemische, d. h. die Bildung der eigenthümlichen stalaktitartigen Absonderungen und der milchartigen Flüssigkeit. Diese beiden enthielten Magnesiahydrat in Mengen, welche der eigentlichen Zusammensetzung der Portlandcemente und der Puzzolane nicht entsprachen und die eintretende, bez. die vollzogene chemische Umsetzung zwischen den Salzen des Seewassers und des Betonmörtels unwiderleglich bewiesen. Was aber die Aufmerksamkeit des Redners im höchsten Grade erregte, war der Umstand, dass sich die chemische Wirkung an jenen Theilen der Betonblöcke am klarsten zeigte, welche durch mechanische Beschädigungen (Risse, Anbrüche und dergleichen mehr) den Zutritt des Seewassers in das Innere der Betonblöcke in grosser Menge zuliessen. Die näheren Auskünfte und Untersuchungen ergaben:

1. dass alle Betonblöcke, die beschädigten, wie unbeschädigten, genau nach der vorgeschriebenen Methode hergestellt wurden, also die gleiche Zusammensetzung und die gleiche Beschaffenheit hatten; 2. dass die beschädigten Betonblöcke die jüngsten waren und erst im vergangenen Spätherbste hergestellt wurden; 3. dass sich die älteren Betonblöcke, jene der früheren Fabrikation (1 bis 6 Jahre alt), die also schon seit 1 bis 6 Jahren in einer Anzahl von 2500 Stück im Seewasser versenkt waren, nach ihrer Herausholung und Trockenlegung in ausgezeichnetem Zustande befanden, d. h. der zerstörenden Wirkung der Seesalze vollständig widerstanden hatten.

Hieraus zog er folgende Schlussfolgerungen. 1. Die chemische Wirkung der Seesalze auf die Betonmörtel hat sich nur an wenigen, frisch fabricirten Betonblöcken, die in Folge des Fallens ins Seewasser mechanisch beschädigt wurden, geäussert; 2. alle übrigen, seit Jahren ins Seewasser versenkten Betonblöcke bewährten sich ausgezeichnet; woraus folgt, dass man die chemische Wirkung der Seesalze auf die Odessaer Wasserbauten gar nicht zu fürchten hat und der Umbau des Odessaer Hafens in derselben Art und Weise, wie bisher, ohne jegliche Beunruhigung fortgesetzt werden darf. Nach zwei Jahren wurde die Fortsetzung der Umbauten in der bisherigen Ausführungsweise bewilligt und nach weiteren drei Jahren glücklich beendet. Seitdem sind 25 Jahre verflossen und Redner kann mittheilen, dass sich alle Betonblöcke, in derselben Art und Weise und aus demselben Portlandcement wie früher hergestellt, im umgebauten Hafen ganz vortrefflich erhalten und der Wirkung des Seewassers vollkommen widerstehen. Einige der weniger beschädigten Betonblöcke, welche aber die deutlichen Zeichen der bereits stattgefundenen chemischen Wirkung der Seesalze trugen, wurden nach dem Beseitigen der beschädigten Theile und nach dem Lagern derselben in freier Luft wieder an den vorher bestimmten und leicht zu erkennenden Stellen in das Seewasser versenkt. Diese Betonblöcke bewährten sich bis auf die neueste Zeit vollkommen und waren in ihrer äusseren Beschaffenheit von den übrigen Betonblöcken gar nicht zu unterscheiden. Das Beispiel zeigt deutlich, dass, wenn auch die chemischen Wirkungen der Seesalze auf die hydraulischen Mörtel nicht zu bestreiten sind und manchmal unter günstigen Umständen sehr gefährliche Folgen nach sich ziehen können, wir jene Mittel besitzen, welche uns die volle Möglichkeit geben, diesen verhängnissvollen Wirkungen erfolgreich entgegenzutreten, ja sogar dieselben vollständig zu bekämpfen.

Diese Mittel sind: 1. Verwendung von guten, erprobten Cementen; 2. richtige zweckentsprechende Beschaffenheit (Zusammensetzung) des Mörtels; 3. sorgfältige, sachgemässe Herstellung des Betons, die Dichtung der Betonmasse und das gehörige Stampfen des Betons in Formkästen bei der Fabrikation der Betonblöcke.

Aus allen Auseinandersetzungen glaubt Redner folgende Schlussfolgerungen ziehen zu dürfen:

1. Die Laboratoriumsuntersuchungen sind unzureichend, um vorgefallene Zerstörungen an Seebauten im offenen Meer zu beurtheilen. Nur die Natur selbst kann über die Erhaltung der hydraulischen Mörtel im Seewasser entscheiden.

2. Da der Portlandcement vor allen übrigen hydraulischen Bindemitteln sich dadurch auszeichnet, dass er das einzige Bindemittel ist, dessen chemische Zusammensetzung innerhalb enger Grenzen dieselbe ist und die Prüfung seiner Qualität nach den Normen leicht und sicher ausführbar ist, so bietet gegenwärtig nur der Portlandcement allein die erforderliche Garantie, dass alle bisher gesammelten praktischen Erfahrungen allen Wasserbauten stets zu Gute kommen werden. Deshalb kann ich die Zweifel von Michaelis bezüglich der Portlandcementmörtel in keiner Weise theilen und kann nur aus meiner festen Überzeugung Ihnen rathen, alle Seebauten auch in Zukunft, wie früher, unbesorgt mit reinem Portlandcementmörtel auszuführen, um solche sich seit vielen Jahren bewährt haben.

Was aber die Vervollkommnung des Portlandcementmörtels mittels verschiedener Zusatzmittel anbetrifft, so geht aus all' dem oben Angeführten hervor, dass für die Anwendung solcher Zusatzmittel keine Nothwendigkeit vorliegt. Stehen doch mehrere aus dem reinen Portlandcementmörtel ohne jedes Zusatzmittel ausgeführte Seebauten viele Jahre und bewähren sich vollkommen!

Michaelis empfiehlt als geeignetstes Zusatzmittel Trass. Keine Combination dürfte seiner Ansicht nach auch grössere Vortheile nach allen Seiten hin darbieten als der Trass. Möglich, dass ein Zusatz von Trass zu dem reinen Portlandcementmörtel dessen Festigkeit und Wohlfeilheit erhöht, es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass wir in Bezug auf die Dauerhaftigkeit der aus solchen gemischten Mörteln ausgeführten Seebauten noch keine langjährige Erfahrung aus der grossen Praxis haben, und dass die Laboratoriumsuntersuchungen von Michaelis, so werthvoll sie an und für sich auch sein mögen, keinen genügenden Grund bieten, um solche gemischte Bindemittel in der grossen Praxis in ausgedehntestem Maasse anzuwenden. Und das um so mehr, als der Trass ein Product von natürlichem Vorkommen ist und daher

nicht immer dieselbe Gleichmässigkeit besitzt. Der Zusatz eines derartigen Productes von nicht immer bestimmter, zufälliger Zusammensetzung und also nicht gleichen Eigenschaften zum Portlandcement würde einer der werthvollsten Eigenschaften der aus reinem Portlandcement hergestellten Mörtel entbehren — der Gleichmässigkeit in der Zusammensetzung solcher Mörtel. Somit wäre auf diese zusammengesetzten (gemischten) Mörtel die Erfahrung, welche wir im Laufe vieler Jahre über die Dauerhaftigkeit von Seebauten aus reinem Portlandcementmörtel gesammelt haben, vorläufig noch nicht anzuwenden. —

R. Dyckerhoff hat die Beobachtung, dass die Versuche im Meer sich mit denen im Laboratorium nicht decken, auch gemacht, wenn auch in anderem Sinne. Versuche in Sylt zeigen, dass im Laboratorium die Probekörper länger aushielten als im Meer, weil sie im Meer durch die mechanischen und durch die stärkeren chemischen Einwirkungen früher angegriffen und zerstört wurden. Redners Versuche mit Cementkalkmörtel und Trassmörtel sind jetzt 4 Jahre alt. Dabei waren nach 1 bis 2 Jahren die Probekörper angegriffen. Jetzt, nach 4 Jahren, sind nicht zerrissene Zugprobekörper im Laboratorium kaum stärker angegriffen als früher. Die Probekörper haben sich überzogen mit einer schützenden Hülle, und das Meerwasser wirkte im Laboratorium, wie es scheint, kaum noch weiter ein. Im freien Meere kann bei der Wellenbewegung diese schützende Hülle sich nicht bilden und das Meerwasser greift deshalb stärker an. Die zerrissenen Trassprobekörper (1 Trass : 1 Kalk : 1 Sand) im Laboratorium zeigen, von der Bruchfläche ausgehend, von 2 bis 4 Jahren Aufweichung; die bei diesen Probekörpern nicht dichte, rauhe Bruchfläche war nicht mehr geschützt, das Meerwasser konnte eindringen und die Probekörper zerfielen. Die zerrissenen Probekörper des Cementkalkmörtels (1 Cement : $\frac{1}{4}$ Kalk : 4 Sand) wurden an der Bruchfläche von 2 bis 4 Jahren nicht angegriffen. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, dass das Seewasser in den durch den 2jährigen Erhärtungsprocess sehr dicht gewordenen Mörtel nicht eindringen konnte. Dieser Cementkalkmörtel ergab in Folge der schützenden Hülle nach 4 Jahren eine höhere Festigkeit als der Mörtel 1 Cement : 4 Sand ohne Kalkzusatz. —

Michaelis betont, dass auch Schuliatschenko zugeben müsse, dass in der Hauptsache nur durch äusseren Schutz die Haltbarkeit der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel im Meerwasser gesichert ist. Dass

die Wasserundurchlässigkeit eine sehr wesentliche Rolle spielt und ein ganz bedeutender Schutz ist, ist ja selbstverständlich. Aber selbst ganz reiner Stettiner Cement geht im Meerwasser zu Grunde, und diese Thatsache beweist, dass, wenn kein äusserer Schutz vorhanden ist, die Dichtigkeit des Cements allein es auch nicht thut. Niemand hat in Abrede gestellt, dass Seewasser die hydraulischen Bindemittel zersetzt, — natürlich nur dann, wenn es Zugang zu ihnen sich verschaffen kann. Der Schwerpunkt liegt darin, dass in den hydraulischen Bindemitteln und namentlich im Portlandcement, dem vorzüglichsten hydraulischen Bindemittel, ein Überschuss von Kalk beim Erhärtungsprocess frei wird. Wie gefährlich dieser Kalk dem hydraulischen Bindemittel ist, das beweisen die Versuche, bei welchen sich schon $\frac{1}{4}$ Proc. Kalkzusatz als so nachtheilig erwiesen hat. Also dieser Kalk, welcher für die Sinterung des Portlandcements von so hoher Bedeutung ist, wirkt in diesem Falle gerade ungünstig. Man kann nicht verlangen, dass, wenn Kalk unter den und den Umständen günstig ist, er unter allen Umständen günstig ist. Beim Verhalten gegen das Seewasser ist er eben nicht günstig. Es gibt Mittel gegen diese gefährliche Einwirkung. Man rechne dabei nicht auf den äusseren Schutz durch Schlammablagerungen u. s. w., denn der Constructeur, welcher Seebauten ausführt, beherrscht durchaus nicht die Umstände, welche seinem Bau die Dauer sichern könnten. Er kann nicht bewirken, dass sich Schlammablagerungen bilden, die das Bauwerk schützen. Wenn mit Sand und Kies beladene Wogen den Bau treffen, scheuern sie diese schützende Schlammkruste fortwährend herunter und legen den Mörtel immer wieder frei. Wir wissen, dass eine Verdichtung der Poren bis zu einem gewissen Grade eintreten muss, aber wir beherrschen nicht die Umstände, die nun diese Ausscheidungen gerade nur bis zur günstigen Verstopfung der Poren gehen lassen. Wenn wir dahin kommen könnten, magere Mörtel zu erzeugen, die dem Einfluss des Seewassers widerstehen, so wäre ja damit ein ungeheurer Fortschritt geschehen. —

Schuliatschenko bemerkt dazu, statt durch Zusätze die Wirkung der Kalkausscheidung zu hemmen, scheine es doch einfacher, die Portlandcemente von vornherein mit weniger Kalk herzustellen. Weniger Kalk und nichts weiter; damit wäre die Sache ja abgethan. Michaelis sagt in seiner Abhandlung: „Daher auch die Wahrnehmung, dass die heutigen Portlandcemente von hoher Festigkeit für die Seebauten untauglicher sich erweisen als die vormalig kalk-

ärmeren.“ Im Übrigen haben die reichen Erfahrungen der letzten 40 Jahre hinlänglich bewiesen, dass der Portlandcement der Seebauten sehr gut hält. Und da diese mehrjährigen Erfahrungen nicht im Laboratorium, sondern in der grossen Praxis in England, Russland, Deutschland durch die Natur selbst gesammelt sind und auf solche Bindemittel sich beziehen, welche überall in derselben Weise und von gleicher Zusammensetzung fabricirt werden und die gleichen Eigenschaften haben, was mittels Normenprüfungen sehr leicht festgestellt werden kann, so darf behauptet werden, dass die aus Portlandcementmörtel ausgeführten Seebauten sich auch künftig sehr gut bewähren werden. —

Schott bemerkt: Michaelis geht von der Ansicht aus, dass die Widerstandsfähigkeit der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel gegen Seewasser umgekehrt proportional ist dem Kalkgehalt, dass also diejenigen kalkhaltigen Bindemittel, welche am meisten Kalk enthalten, am schlechtesten der chemischen Wirkung des Seewassers widerstehen werden. Er will dies verbessern, indem er vorschlägt, dem Portlandcement einen Puzzolanzuschlag zu geben (Trass), um dadurch den Kalk zu binden. Nach neueren Beobachtungen ist zu bezweifeln, dass auf diesem Wege etwas erreicht werden kann. Man hat in den letzten Jahren auch in Süddeutschland, nachdem fast alle kleinen Gemeinden angefangen haben, sich Wasserleitung und Wasserreservoir aus Cement anzulegen, die Beobachtung gemacht, dass gewisse Süsswasser ebenfalls den Portlandcement angreifen. Dabei hat sich herausgestellt, dass dieser Angriff hauptsächlich auf den Kalk geht. Das Wasser führt den Kalk fort. Aber dieser Angriff erstreckt sich nicht nur auf den sog. freien Kalk, welcher sich beim Erhärtungsprocess bildet, er erstreckt sich auch auf das loser gebundene Äquivalent der basischen Verbindungen, ja er geht noch viel weiter. Es scheint, dass sämmtlicher Kalk durch gewisse Wässer gelöst und fortgeführt wird, und es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass sogar der Kalk, welchen der Trass von Natur selbst enthält, durch gewisse Wässer gelöst werde. Es scheint für die Widerstandsfähigkeit der hydraulischen Bindemittel im Seewasser von viel grösserer Wichtigkeit die Dichte zu sein, und es ist wohl kaum zu bestreiten, dass von allen hydraulischen Bindemitteln in Bezug auf die Dichte der Portlandcement obenan steht.

Delbrück fragt, ob Michaelis einen Beweis dafür habe, dass Trass sich im Meerwasser mit dem „freiwerdenden“ Kalk

bei dem Erhärtungsprocess verbindet und dadurch die schädlichen Einwirkungen, die entstehen können durch die Verbindung der

2 Sand und 1 Cement : 4 Sand nach 28 Tagen geprüft. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Erhärtungsart.	1 Cement — 2 Sand	1 Cement 1 Trass 2 Sand	1 1/4 Cement — 2 Sand	1 Cement — 4 Sand	1 Cement 1 Trass 4 Sand	1 1/2 Cement — 4 Sand	Bemerkungen.	
	Cement I							
	Zugfestigkeit nach 28 Tagen							
In Süßwasser . .	24,6	24,2	28,0	15,1	16,6	20,8	Alle Mörtel hatten beim Einschlagen gleiche Consistenz. Der benutzte Sand war Rheinsand von gleicher Korngrösse wie der auf Sylt benutzte Sand. Die Zahlen bedeuten k/qc.	
In Nordseewasser .	23,6	27,3	26,2	13,6	19,0	18,7		
	Druckfestigkeit nach 28 Tagen							
In Süßwasser . .	253,3	228,5	288,6	128,8	153,5	226,3		
	Cement II							
	Zugfestigkeit nach 28 Tagen							
In Süßwasser . .	23,1	21,6	26,8	12,6	15,4	19,4		
In Nordseewasser .	21,4	22,1	25,6	10,9	17,0	17,3		
	Druckfestigkeit nach 28 Tagen							
In Süßwasser . .	200,2	173,0	269,2	70,4	106,8	182,6		
	Cement III							
	Zugfestigkeit nach 28 Tagen							
In Süßwasser . .	24,3	23,3	26,8	15,1	18,8	20,5		
In Nordseewasser .	22,3	26,9	25,2	13,5	17,5	18,2		
	Druckfestigkeit nach 28 Tagen							
In Süßwasser . .	215,2	178,4	300,2	86,0	121,4	191,2		

Anmerkung. Die Cemente gaben nach den Normen folgende Festigkeiten nach 28 Tagen:

	Zug	Druck
Cement I.	21,8	224,0
— II.	18,6	180,0
— III.	20,1	196,2

aus der schwefelsauren Magnesia herrührenden Schwefelsäure des Seewassers mit dem Kalk des Cements, verhindert.

Michaelis meint, diesen Beweis habe er erbracht. Während bei den Versuchen auf Sylt der im Meerwasser lagernde Mörtel immer rückwärts geht in seiner Festigkeit, verglichen mit der Süswasser-Erhärtung, geht bei seinen Versuchen das Umgekehrte vor sich.

Delbrück ist gerade zu entgegengesetzten Resultaten gekommen. Also es steht zunächst immer noch Behauptung gegen Behauptung.

R. Dyckerhoff betont, die Bedeutung der ganzen Frage liege darin: was kosten diese mit Trass versetzten Mörtel und zu welchem Preise bekommt man Cementmörtel ohne Trasszusatz, welcher die gleiche Festigkeit im Seewasser erreicht? Vorausgesetzt ist dabei, dass man die hohe Festigkeit fetter Cementmörtel (mit 1 bis 2 Th. Sand) nicht nöthig hat. Für Portlandcement liegen die Erfahrungen in Beziehung auf das Verhalten im Seewasser vor, für den mit Trass vermengten Cement müssen wir sie erst machen. Um ein vorläufiges Bild zu erhalten über das Verhalten von Cementmörtel mit und ohne Trasszusatz im Süs- und Seewasser, hat er drei verschiedene Cementmarken in den beiden Mischungen 1 Cement:

Es folgt daraus, dass bei dem fetten Mörtel 1:2 durch den Trasszusatz bei keinem der 3 Cemente eine Verbesserung im Süswasser erzielt wurde, weil sie durch den grösseren Wasserbedarf des Trasses weniger dicht ausfallen und somit eine stärkere Verkittung durch den Trass verhindert wird. Der magere Mörtel 1:4 wurde dagegen im Süswasser verbessert. Andere Zusätze bewirken dies bei magerem Mörtel jedoch auch, wenn auch nicht in gleichem Maasse. Im Seewasser werden die fetten und mageren Cementmörtel durch den Trasszusatz meist verbessert, jedoch in verschiedenem Grade, so z. B. ist der Cement II in fetter Mischung nur 0,7 k verbessert und der vom Verein (Fischer's Jahresber. 1896, 758) besprochene Cement wurde durch Trasszusatz in gleicher Mischung sogar etwas verschlechtert. Demnach wirkt der Trasszusatz zum Mörtel bei verschiedenen Cementen nicht in gleicher Weise. Weiter ersieht man aus der Tabelle, dass, wenn man in den Mörteln mit Trasszusatz 1 Th. Trass durch 1/4 bez. 1/2 Th. Cement ersetzt, man im Süswasser höhere und im Seewasser etwa gleiche Zugfestigkeit erhält. Die Druckfestigkeit dagegen, welche der Einfachheit halber nur im Süswasser bestimmt ist, ist bei den Cementmörteln beträchtlich höher als bei Trasszusatz. Auffallend ist, dass die Cement-

mörtel mit Trasszusatz nach 28 Tagen im Seewasser höhere Festigkeit ergeben als im Süßwasser und dass bei fetten Mörteln (1:2) der Trasszusatz im Süßwasser die Festigkeit verringert, im Seewasser erhöht.

Bei der Annahme, dass die Kieselsäure des Trasses sich mit dem Kalk des Cements verbindet und dadurch die Wirkung der Schwefelsäure des Seewassers auf den Kalk des Cements vermindert wird, müsste man erwarten, dass der Cementtrassmörtel im Seewasser weniger Schwefelsäure aufnimmt als der Cementmörtel ohne Trasszusatz. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es wurde die Schwefelsäureaufnahme der beiden Mörtel 1 Cement : 4 Sand und 1 Cement : 1 Trass : 4 Sand beim Erhärten im Seewasser bis zu 12 Wochen bestimmt. Dabei ergab sich, der Cementmörtel bei Trasszusatz anfangs mehr Schwefelsäure aufnimmt als der Mörtel ohne Trass und dass nach 12 Wochen die Schwefelsäureaufnahme bei beiden Mörteln annähernd gleich ist. Hierbei ist noch zu beachten, dass der Probekörper aus Cement und Trass mehr Kieselsäure und weniger Kalk enthält als der Probekörper aus Cement und Sand allein. Es findet also bei Erhärtung von Cement mit Trass im Seewasser ein chemischer Vorgang statt, welcher jedenfalls die Ursache ist, dass die Festigkeit des Cementmörtels mit Trasszusatz im Seewasser höher wird als im Süßwasser, und es wäre wünschenswerth, zu ergründen, welche chemischen Verbindungen dabei entstehen, wie der bis jetzt noch unbekannte Vorgang weiter verläuft, und wie er bei längerer Erhärtung die Festigkeit des Mörtels beeinflusst.

Wirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf Portlandcement bespricht Schiffner. Anfangs des vorigen Jahres zeigte sich an dem in Cementstampfbeton ausgeführten Hochbehälter der Wasserleitung einer rheinischen Stadt nach ungefähr achtjährigem Betriebe desselben, dass der Cementverputz des Bodens und der mit dem Wasser in Berührung kommenden Wandflächen, welcher seiner Zeit in einer Stärke von 5 bis 10 mm aufgetragen worden war, mehr oder minder beschädigt und zerstört war. Fast vollständig verschwunden war derselbe auf dem Boden und an denjenigen Theilen der Wandungen, welche beständig, auch beim tiefsten Stande des Wassers, mit diesem in Berührung blieben, während die oberen Flächen weniger gelitten hatten und die nicht mit dem Wasser in Berührung gekommenen Theile vollständig intact geblieben und tadellos erhärtet waren. Statt des verschwundenen Cementverputzes waren die Wan-

dungen mit einem rothbraunen teigigen Schlamme bedeckt von einer der grösseren oder geringeren Zerstörung entsprechenden Stärke. Schiffner gab seine Ansicht dahin ab, dass nur durch das Wasser und zwar durch die in demselben enthaltene freie Kohlensäure die Zerstörung in der Weise herbeigeführt sei, dass die freie Kohlensäure den Kalk aus dem Cement herausnehme, sich mit demselben zu kohlensaurem Kalk verbinde, der nun wieder, weil das Wasser sich beständig erneuere, durch das kohlensäurehaltige Wasser gelöst und fortgeführt werde.

Bei einem anderen schon seit 21 Jahren in Betrieb befindlichen Hochbehälter der Wasserleitung einer rheinischen Stadt enthält das betreffende Wasser ebenfalls freie Kohlensäure, und zeigten sich dementsprechend auch ganz dieselben Erscheinungen, nur verhältnissmässig bedeutend geringer. So hatte das Wasser den Cementverputz, welcher etwa 15 mm Dicke aufwies, in dem Zeitraum von 21 Jahren nur um 3 mm aufgelöst, sodass also danach bis zur vollständigen Zerstörung noch etwa 80 Jahre vergehen würden. Dieser Behälter war nicht aus Cementstampfbeton, sondern aus Ziegelmauerwerk mit Trasskalkmörtel erbaut. Es ist nun der Vorschlag gemacht, den Cementverputz, welcher selbstverständlich in fetter Mischung und 15 bis 20 mm Stärke aufzutragen ist, nach genügend langer Erhärtung vor der Inbetriebnahme mit einem Anstrich von gutem Asphalt oder Blanc-fixe (Schwerspath) zu versehen. Dieser Vorschlag ist bis jetzt noch nicht zur Ausführung gekommen.

Von A. Stutzer (d. Z. 1896, 317) wurde der Zusatz von Trass zum Portlandcementmörtel als Mittel zur Verhinderung der Zerstörung in Anregung gebracht. Dieser Vorschlag ist gewiss sehr beachtenswerth, und sind schon seit längerer Zeit Versuche in dieser Richtung im Gange, welche hoffentlich, wenn gleich auch erst nach längerer Zeit, hierüber Aufschluss geben werden. Nach der Untersuchung des Schlammes, also des Rückstandes aus dem Cement bez. Cementmörtel des Cementverputzes der Wasserbehälter, erscheint es nicht wahrscheinlich, dass der Zusatz von Trass die Zerstörung verhindert. Diese Untersuchung ergab nämlich bei sämtlichen aus den drei Wasserbehältern entnommenen Schlammproben, dass das Verhältniss des CaO zur SiO₂ nicht einmal zur Bildung des Einfach-Kalksilicats ausreichte und daher angenommen werden muss, dass nicht allein der freie Kalk und der Kalk der leicht zersetzbaren Thonerde- und Eisenverbindungen, sondern auch derjenige der beständigen und schwer zersetzbaren Kalksilicate durch die

freie Kohlensäure ausgelaugt worden ist. Von anderer Seite wird auch der Zusatz von Trass zum Cementmörtel empfohlen, jedoch als einzig und allein am Platze und dem Cement-Trassmörtel unbedingt vorzuziehen der Trass-Kalk-Mörtel mit Ausschluss des Portlandcements und zwar nicht allein für vorliegenden Fall, sondern überhaupt für alle Wasserbauten. Diese Ansicht wird hauptsächlich dadurch zu begründen versucht, dass es möglich sei, den Trass-Kalk-Mörtel so herzustellen, dass er keinen freien Kalk enthalte. Dem dürfte entgegenzuhalten sein, dass, wenn dies wirklich möglich wäre, dies auch für Cement-Trass-Mörtel der Fall wäre und dann doch letzterer Mörtel unter allen Umständen wegen seiner grösseren Dichte und grösseren sowie früheren Erhärtung und Festigkeit den Vorzug verdienen würde. Ob es aber möglich ist, im Trass-Kalk-Mörtel selbst bei der feinsten Mahlung des Trasses und innigsten Mischung desselben mit dem Kalk einen Mörtel ohne freien Kalk herzustellen, dürfte doch nicht ohne Weiteres zu bejahen sein. Bei der Untersuchung eines dritten Hochbehälters, welcher in Ziegelmauerwerk mit Trass-Kalk-Mörtel hergestellt worden, wurden nach der Entfernung des Cementverputzes Proben des Trass-Kalk-Mörtels aus den Mauerfugen entnommen (mit dem Meissel herausgestemmt). Dieser aus 1 Th. bestem Trass, 1 Th. Trierer Kalk und 1 Th. Sand gut gemischte Mörtel zeigte jetzt, also nach 21 Jahren, eine wesentlich geringere Festigkeit als der unversehrte Cementverputz; auch erschien er bei Weitem nicht so dicht wie dieser. Dass nun ein solcher Trasskalkmörtel dem Einfluss der Kohlensäure besser Widerstand geleistet haben würde als der Portlandcementverputz, ist daher wohl nicht anzunehmen. Gegen die grössere Widerstandsfähigkeit des Trasskalkmörtels gegen die Einwirkung von Kohlensäure dürfte auch der Befund sprechen, dass wenige Tage nach Entnahme des Fugenmörtels derselbe schon Kohlensäure aus der Luft aufgenommen hatte und bei der Prüfung nach etwa vier Monaten einen sehr beträchtlichen Gehalt an solcher aufwies. Daraus lässt sich schliessen, dass dieser Mörtel auch bei der Berührung mit fliessendem, freie Kohlensäure enthaltendem Wasser Kohlensäure aufgenommen haben würde und dann ebenso, wenn nicht in noch höherem Maasse, zerstört worden sein würde, wie der Portlandcementverputz.

Schott kann über eine ganz analoge Erscheinung, die in Süddeutschland an Reservoirs beobachtet wurde, berichten. Es handelt sich um ein Reservoir für die

Wasserleitung der Stadt Achern. Es hat dort ein Unternehmer das Reservoir ausgeführt aus Beton mit Verputz aus reinem Cement und hatte dreijährige Garantie übernommen. Kurz vor Ablauf der drei Jahre wurde das Reservoir untersucht, und es stellte sich dabei genau dieselbe Erscheinung heraus, wie sie Schiffner beschrieben hat. Es waren die Wände so weit, wie das Wasser gestanden hatte, mit einem dünnen, braunen Schlamm bedeckt und genaue Messungen zeigten, dass der Cementverputz auf eine Tiefe von 0,8 mm angegriffen war.

Nach Analyse im Fresenius'schen Laboratorium enthielt 1 l des klaren Wassers.

Kalk	0,0039 g
Magnesia	0,0008
Kali	0,0006
Natron	0,0045
Schwefelsäure	0,0041
Salpetersäure	0,0022
Kohlensäure, an Basen zu einfachen Carbonaten gebundene	0,0026
Chlor	0,0027
Kieselsäure	0,0074
	<hr/> 0,0288 g
Kohlensäure, an die einfachen Carbonate zu Bicarbonaten gebundene	0,0026
	<hr/> 0,0308 g
Kohlensäure, völlig freie	0,0007
Summe aller Bestandtheile	<hr/> 0,0315 g

Es handelt sich hier allerdings nur um einen ganz minimalen Gehalt an völlig freier Kohlensäure, wenn man eben die übrigen Bestandtheile als Bicarbonate berechnet, und es kann im ersten Augenblick ja wunderbar erscheinen, dass ein so minimaler Gehalt an Kohlensäure eine verhältnissmässig doch so merkliche Wirkung ausüben kann. Aber es lagen bei diesem Reservoir besondere Verhältnisse vor. Die Stadt verfügt dort über eine sehr starke Quelle, die viel mehr Wasser liefert, als gebraucht wird. Es kann nur ein kleiner Theil davon benutzt werden. Nun ist es üblich, dass einfach die ganze Quelle durch das Reservoir geführt wird und fortwährend ein sehr starker Überlauf stattfindet. Es kommen also sehr grosse Mengen dieses geringe Mengen Kohlensäure enthaltenden Wassers im Laufe des Jahres mit den Wänden des Reservoirs in Berührung, und da ist denn doch erklärlich, dass selbst eine so geringe Menge auf die Dauer wirken kann.

Analyse des Verputzes am Reservoir in Achern ergab:

Glühverlust	15,617 Proc.
Unlösliches in Salzsäure	9,397
Lösliche Kieselsäure	19,10
Kalk	18,52
Eisenoxyd und Thonerde	35,91
Magnesia	1,81
Schwefelsäure	0,05

Auf Wasser und kohlensäurefreie Substanz berechnet:

Unlösliches in Salzsäure	11,137 Proc.
Lösliche Kieselsäure	22,63
Kalk	21,95
Eisenoxyd und Thonerde	42,55
Magnesia	2,14
Schwefelsäure	0,06

Der Kalk ist herabgegangen bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglich im Cement enthaltenen Kalkes. Die Kieselsäure ist auch zum Theil gelöst, man sieht das aus dem Verhältniss der Kieselsäure zum Eisenoxyd plus Thonerde. Eisenoxyd und Thonerde beträgt 42,55 Proc., während die Kieselsäure, lösliche und unlösliche, nur noch 33 Proc. beträgt, im ursprünglichen Cement die Kieselsäure fast das Doppelte von Eisenoxyd und Thonerde ausmachte. Es ist ferner daraus ersichtlich, dass der Gehalt der Gesamtkieselsäure zur unlöslichen Kieselsäure eine Veränderung erfahren hat. Es sind 11,13 Proc. unlösliche Kieselsäure gegen 22,63 lösliche vorhanden, während im ursprünglichen Cement ja nur etwa 3 Proc. unlösliche Kieselsäure von 22 Proc. vorhanden sind. Es ist das erklärlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass auch die Kieselsäure offenbar vom Wasser gelöst wird. Die Analyse ergab 0,0074 Proc. Kieselsäure im Liter Wasser gelöst. Es ist also die lösliche Kieselsäure auch aus dem Cement allmählich mit fortgegangen, in erster Linie allerdings der Kalk. Man siehe also, dass zuerst der Kalk angegriffen wird, und dass der Angriff des Wassers auf denselben sich nicht beschränkt auf das loser gebundene Äquivalent des Kalks im Cement, sondern er geht viel weiter. Es sind zwei Drittel des Kalks daraus gelöst.

Ferd. Meyer: Wir haben vor einigen Jahren ähnliche Erscheinungen beobachtet und da habe ich empfohlen, man solle das Reservoir nicht putzen, sondern unverändert stehen lassen.

Unorganische Stoffe.

Zur Darstellung von Kohlensäure, welche in der Kälte durch eine Potasch-lösung absorbiert und von dieser in der Wärme wieder freigegeben wird, wird nach M. Treitel und O. Aluis (D.R.P. No. 91502) die Flüssigkeit, nachdem sie das Gas absorbiert hat, getheilt und der eine Theil der absorbirenden Flüssigkeit zurückgegeben, während der andere Theil von den Gasen befreit und dann erst der absorbirenden Flüssigkeit wieder zugeführt wird.

Zündschnur. Nach Westfälisch-Anhaltischer Sprengstoff-Actienge-

sellschaft (D.R.P. No. 91902) hat sich bei der Zündschnur nach Pat. 88117 als vortheilhaft erwiesen, den Bestandtheilen der Zündschnur Leim, sowie eiweisshaltige oder eiweissähnliche Stoffe zuzusetzen. Man kann Leim und Eiweissstoffe entweder zusammen oder getrennt für sich verwenden und kann die genannten Stoffe entweder in festem Zustande oder in Lösung hinzugeben. Die Art der Eiweissstoffe und die Form, in welcher dieselben Verwendung finden, ist hierbei gleichgültig. Der Zweck dieser Zusätze ist, das Auftreten einer Feuererscheinung bei der Entzündung bez. Verbrennung der Zündschnur vollständig zu vermeiden. Es geschieht dies dadurch, dass diese Stoffe schwer verbrennlich sind und sich ohne Feuererscheinung unter Verkohlung zersetzen.

Um neben der Wettersicherheit der Zündschnur auch eine völlige Sicherheit der Zündung zu erreichen, verwendet man mit Vortheil Chromleim und setzt die fertige Masse der Zündschnur dem Lichte aus, wobei der Chromleim undurchlässig gegen Wasser wird, so dass der Zutritt von Feuchtigkeit zu der Zündschnur vermieden wird.

Trommelfilter. Nach Solvay & Cp. (D.R.P. No. 91710) erreicht man eine selbstständige Spülung des Filters dadurch, dass einerseits die in die Trommel eingedrungene Flüssigkeit einen höheren Stand einnimmt als die ausserhalb der Trommel befindliche, und andererseits die Trommel durch ihre Drehung sich zeitweise von der Saugvorrichtung abschaltet, so dass ein Theil der in der Trommel befindlichen Flüssigkeit durch seine Schwere durch die Filterfläche zurück nach aussen getrieben wird und so jene ausspült, und wobei die Spülung noch kräftiger dadurch gestaltet werden kann, dass man zugleich mit der Aufhebung der Saugung eine Verbindung mit der äusseren Luft bez. mit einer Druckzuleitung sich herstellen lässt.

Letztere Ausführungsform ist in Fig. 126 bis 129 in einem Beispiel veranschaulicht. Der Trog A dient zur Aufnahme der zu filtrirenden Emulsion, z. B. bestehend aus dem bei der Ammoniaksodafabrikation als Zwischenproduct sich ergebenden Bicarbonatschlamm, der durch den Zulauf Y eintritt; C ist das Trommelfilter, V das in dessen Inneres ausmündende Saugrohr, K eine schwingende Rührvorrichtung zur Verhütung von Absätzen im Trog; E₁, E und H sind Vorrichtungen zum Abstreifen des Absatzes vom Trommelmantel. Behufs Herstellung des Niveauunterschiedes zwischen den Flüssigkeiten in der Trommel und im Trog ist

letzterer mit einem Überlaufrohr Z ausgerüstet. Die Trommel ist durch radial gestellte Scheidewände in eine Anzahl von Saugzellen M geteilt, welche mit ihren im Kreise um die Trommelachse angeordneten inneren Öffnungen M_1 in den gemeinschaftlichen Raum M_2 münden, in den auch das Saugrohr V eindringt. In diesem Raum M_2 ist ein stillstehender Hohlkörper J so angeordnet, dass bei der Drehung der Trommel

beitsweise unter gewöhnlichem Luftdruck sind aber infolge des höheren Siedepunktes der Essigsäure derartig niedrige Temperaturen, wie sie zur Vermeidung von Nebenreactionen innegehalten werden müssen, nicht anwendbar. Es hat sich gezeigt, dass je nach der Concentration der zur Zersetzung des essigsäuren Kalks benutzten Schwefelsäure und nach der Menge der im Braunkalk vorhandenen Verunreinigungen eine Bil-

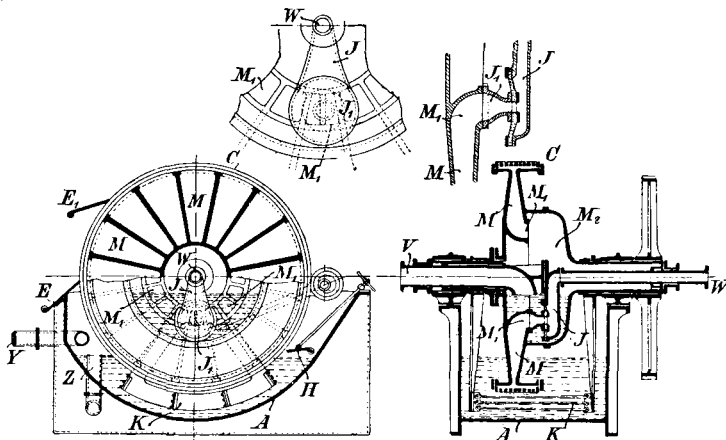


Fig. 126 bis 129.

deren Zellen mit ihren Öffnungen M_1 dicht über seine ihnen zugewendete spaltförmige Öffnung J_1 wegstreichen. Der Körper J ist durch eine Leitung W mit der Aussenluft bez. einer Vorrichtung zur Zuführung von Druck in Verbindung. Sobald also eine Zelle M mit ihrer Öffnung M_1 vor den Körper J kommt, wird diese Zelle einerseits von der Saugung abgesperrt, andererseits mit der Luft bez. einer Druckzuführung in Verbindung gesetzt und dadurch die eingedrungene Flüssigkeit gezwungen, sich mit entsprechend kräftiger Strömung nach dem Troge durch die Filterwand zurückzubewegen und so letztere zu spülen.

Organische Verbindungen.

Herstellung reiner Essigsäure. Nach K. von der Linde (D.R.P. No. 92418) hat sich gezeigt, dass die durch Säuren veranlassten Umlagerungen des essigsäuren Kalks sowie die Zersetzung der Verunreinigungen, besonders bei Verwendung von Schwefelsäure, bei niedriger Temperatur, als sie bisher zur Destillation der Essigsäure verwendet wurden, nicht eintreten. Wenn daher eine Bildung von Schwefligsäure und ein Übergehen von empyreumatischen Stoffen vermieden werden soll, so müssen bei der Destillation der Essigsäure niedere Temperaturen innegehalten werden. Bei der Ar-

dung von schwefliger Säure erst bei Temperaturen oberhalb 80 bis 100° stattfindet. Je concentrirter die zur Verwendung gelangende Schwefelsäure ist, und je mehr Verunreinigungen in dem auf Essigsäure verarbeiteten Braunkalk vorhanden sind, desto leichter erfolgt die Bildung der schwefligen Säure. Die angegebenen Temperaturgrenzen sind für 66grädige bis 60grädige Schwefelsäure, welche meist technisch verwendet werden, gefunden worden.

Um bei den angegebenen Temperaturgrenzen eine Destillation der Essigsäure zu bewirken, ist die Verwendung eines möglichst vollständigen Vacuums erforderlich, da beim Vorhandensein desselben die Destillation der Essigsäure bei einer so niedrigen Temperatur stattfindet, dass eine Bildung von Schwefligsäure nur im Ausnahmefall eintritt. Je nach der Menge der vorhandenen Verunreinigungen des Braunkalks und der Concentration der zur Zersetzung verwendeten Schwefelsäure entspricht den angegebenen Temperaturgrenzen ein Vacuum von mindestens 600 mm. Bei stärkeren Verunreinigungen und bei stärkerer Concentration der Schwefelsäure ist ein höheres Vacuum erforderlich. Man verwendet vortheilhaft ein möglichst hohes Vacuum.

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 20. Mai 1897.)

12. B. 19 472. Darstellung von **Harnsäure** und ihren Alkyl-derivaten aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren. — C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 7. 8. 96.
- B. 19 938. Anreicherung des **Thoroxyd**gehalts von daran armen Monazitsanden. — W. Buddens, Berlin NW. 23. 11. 96.
- T. 5014. Herstellung von säurefesten, widerstandsfähigen **Gefässen**. — J. Marx, Berleburg. 27. 6. 96.
- T. 5054. Gewinnung reiner **Kohlensäure** aus Gasgemischen. — R. Thalwitzer, Nürnberg. 1. 8. 96.
22. F. 9249. Darstellung eines blauen **Thiazinfarbstoffs**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 29. 7. 96.
40. H. 18 400. Röstreactionsverfahren für **Schwefelbleierz**. — Th. Huntington u. F. Heberlein, Pertusola b. Specia. 27. 2. 97.

40. M. 13 776. Gewinnung von reinem **Kupfer**. — H. de Mayol de Lupé, Paris. 1. 3. 97.

(R. A. 24. Mai 1897.)

12. F. 8439. Darstellung von haltbaren Diazo- und **Polyazosalzen** der Naphtalindisulfosäuren; Zus. z. Pat. 81039. — Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. Els. 25. 7. 94.
22. G. 11 367. Darstellung alkalischer blaugrüner **Farbstoffe** der Malachitgrünreihe; Zus. z. Anm. G. 11 175. — Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 29. 3. 97.
- Sch. 11 414. Herstellung wetterfester **Malfarben**. — C. C. Schirm u. O. Lessing, Berlin W. 7. 3. 96.
75. B. 20 649. **Alkalinitrit** aus Alkalinitrat mittels Eisen. — Balzer & Co., Grünau b. Berlin. 13. 4. 97.
78. C. 6365. **Sprengstoff** aus Ammoniumperchlorat und brennbaren Stoffen. — O. Fr. Carlson, Stockholm. 22. 9. 96.
- R. 10 487. Herstellung stabiler Schiess- und **Sprengpulver**. — St. J. von Romocki, Berlin W. 11. 8. 96.

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

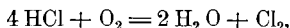
Rheinisch-Westfälischer Bezirksverein.

Fünfte Monatssitzung am 18. Mai 1897 in Dortmund. Vorsitzender Dr. Karl Goldschmidt-Essen eröffnet um 6 Uhr die Sitzung. Nach Besprechung einiger geschäftlicher Mittheilungen folgte der Vortrag von **Gustav Rauter**:

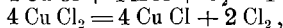
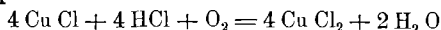
Die Chlordarstellung aus Salpetersäure und Salzsäure.

In den letzten Jahren hat sich die Zahl der Veröffentlichungen über Prozesse bedeutend vermehrt, die darauf abzielen, Chlor aus Salzsäure mit Hilfe von Salpetersäure darzustellen, und die ebenso wie das Deacon'sche Verfahren den ganzen Chlorgehalt der Salzsäure nutzbar machen wollen.

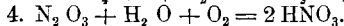
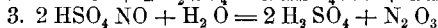
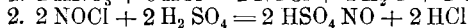
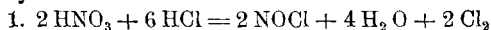
Bei beiden lässt sich die Summe der in ihnen stattfindenden Vorgänge durch folgende Gleichung ausdrücken:



aber während Deacon Kupferchlorür benutzt, um das Chlor aus der Salzsäure abzuspalten:



dient bei diesen Processen Salpetersäure als Oxydationsmittel:



Über einige Verfahren dieser Gruppe haben Lunge und Pelet (d. Z. 1895, 3) ausführliche Untersuchungen angestellt; wir wollen uns hier hauptsächlich mit dem seitdem erst bekannt gewordenen des Vereins chemischer Fabriken (D.R.P. 78 348 und 86 976; d. Z. 1895, 29; 1896, 446) beschäftigen, das einen sehr schätzenswerthen Bei-

trag zur Lösung dieser Aufgabe bildet und jedenfalls äusserst sorgsam durchgearbeitet ist.

Bei diesem Prozesse findet ein Kreislauf der Flüssigkeiten im Wesentlichen in der Art statt, dass die nach Gleichung 4 entstehende Salpetersäure, die stark mit überschüssigem Wasser verdünnt ist, zum Denitriren der nach 2 erhaltenen Nitrose benutzt wird. Das sich hierbei ergebende Gemisch von verdünnter Schwefel- und Salpetersäure wird nach Gleichung 1 zum Zersetzen der Salzsäure verwendet, wobei dann die Schwefelsäure als wasserbindendes Mittel wirkt, während die Salpetersäure zerlegt wird. Es fliesst also nur verdünnte Schwefelsäure aus, die allerdings Salzsäure und noch etwas Stickstoffverbindungen enthält. Dem bei diesen und den verwandten Verfahren entstehenden Chlor ist nun aber noch eine gewisse Menge Salzsäure beigemischt, die durch Waschen mit Wasser entfernt werden muss. Die hierbei erhaltene Flüssigkeit wird mit der ausfliessenden verdünnten Schwefelsäure vereinigt, worauf das Gemisch auf 130° erhitzt wird. Hierdurch werden alle Stickstoffverbindungen zusammen mit der überschüssigen Salzsäure aus ihm ausgetrieben, um wieder in den Process zurückzukehren. Die so entstandene reine verdünnte Schwefelsäure wird concentrirt und dann nach Gleichung 2 wieder in Nitrose verwandelt. Diese wird vor dem Denitriren ebenfalls auf 130° erhitzt, nämlich um die in ihr enthaltenen geringen Mengen von Chlorverbindungen auszutreiben.

Es sollen nun nach der Vorschrift des Patentes auf 63 Th. H_2SO_4 , die aus der Concentration entnommen werden, 27 Th. Wasser in die Apparate gelangen, in denen