

## Die geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution von Portlandzement.

Von Eduard Jordis und Erhard H. Kanter.

Die wasserbeständigen sogen. hydraulischen Mörtel haben seit etwa 100 Jahren die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher erregt. Besonders seitdem es vor rund 50 Jahren gelungen war, fabrikmäßig hydraulische Mörtel durch Brennen passend gemischter Rohmaterialien zu erzeugen, also Portlandzement herzustellen, werden die Versuche immer zahlreicher, für die Bildung und Zersetzung des Zementes klare theoretische Anschauungen zu gewinnen. Man kann nicht sagen, daß diese Bestrebungen Erfolg hatten. Die heute so umfangreiche und großartige Industrie des Portlandzementes ist im wesentlichen auf dem Boden der praktischen Erfahrung und des Experimentes groß geworden. Klare Vorstellungen, warum so und nicht anders gearbeitet wird, warum Störungen plötzlich eintreten, und warum sie sich durch empirisch gefundene und angewendete Mittel beseitigen lassen, bestehen nicht. Trotzdem ist aber der Zement eine Qualitätsware, bei der bestimmte Eigenschaften gefordert und garantiert werden. Es müssen also Gesetzmäßigkeiten vorliegen, nach denen er entsteht und wirkt, nur kennt sie noch niemand. Sie aufzusuchen hat daher nicht nur hohen wissenschaftlichen Reiz, sondern auch praktische Bedeutung, da jede Fabrikation, die wie z. B. die chemischen Großbetriebe mit wohlbekannten Gesetzen und Faktoren rechnen kann, auch den höchsten ökonomischen Effekt zu erreichen vermag.

Überblickt man nun die vielen Hunderte von Arbeiten, die sich in den eingangs erwähnten Zeiträumen angesammelt haben, so findet man zwar nicht wenige, die mit großer Zuversicht die Frage nach der Konstitution des Portlandzementes lösen und die „einzig erhärtende“ Verbindung darin gefunden haben; geht man ihnen aber mit dem Rüstzeug der strengen wissenschaftlichen Kritik zu Leibe, dann bleiben nur sehr wenige übrig, denen man wirklich bleibenden Wert zuerkennen kann, so wenige, daß die Finger genügen, sie daran herzuzählen. Gleichzeitig findet man, daß fast alle Fragen, die heute zur Diskussion stehen, schon vor einem Menschenalter umstritten worden sind, fast mit denselben Mitteln und Gründen wie heute; ja viele Untersuchungsmethoden, die heute als neugefunden in die Welt gehen, sind schon damals als unbrauchbar zur Entscheidung der hierher gehörenden Fragen nachgewiesen worden. Dies rührt daher,

daß die Arbeiten in erstaunlich kurzer Zeit wieder vergessen worden sind und ihr Gegenstand daher immer wieder von neuem „entdeckt“ wird. Wenn also im folgenden für ein und dasselbe Thema mehrere Bearbeiter nachgewiesen werden, so gilt im allgemeinen, daß dem jüngeren die Arbeit des älteren nicht bekannt ist.

Wenn sich auch bei der Schwierigkeit für den Techniker, die ältere Literatur zu erhalten, diese Erscheinung erklärt, so ist es andererseits auffallend, daß manchmal sogar ein und derselbe Forscher auf Grund seiner neueren Arbeiten nach Jahren Hypothesen und Behauptungen aufstellt, die seinen früheren schnurstracks zuwiderlaufen, ohne diese früheren zu erwähnen. Infolgedessen ist denn in der Tat heute die Verwirrung auf dem Gebiete der Zementtheorien weit größer als vor 40 Jahren! Trotz schärferer Hilfsmittel ist man weiter denn je davon entfernt, zu einer umfassenden, begründeten und brauchbaren Anschauung zu gelangen.

Es soll daher versucht werden, an der Hand einer historisch-kritischen Studie einerseits zu zeigen, wo Fehler begangen werden, andererseits aber auch die Wege aufzuweisen, die einzig und allein sicher und sogar in verhältnismäßig einfacher Weise zum Ziele führen können.

Ein Hauptfehler, der immer wiederkehrt, ist der, daß man den Begriff „Portlandzement“ nicht scharf genug begrenzt, so daß die verschiedenen Autoren jedesmal andere Dinge darunter verstehen.

Was ist nun eigentlich, wenn man von der Konstitution oder Theorie des Portlandzementes spricht, unter dem Begriff „Portlandzement“ zu verstehen? Ist es schon das Gemenge, das, zu Ziegeln geformt, in die Brennöfen wandert? Ist es der gebrannte Klinker, der sie verläßt? Oder das Mahlgut, das inzwischen mit Feuchtigkeit und Luftkohlenensäure Bekanntschaft gemacht hat? Oder das gelagerte Material, wie es im Handel ist, mit bereits eingetretenen Veränderungen? Ist das, was nach dem Benetzen mit Wasser vorliegt, noch Portlandzement? Und auch noch die abbindende und erhärtende Masse? Wo beginnt und wo endet der Geltungsbereich dieses Begriffes? Und doch ist jede der genannten Phasen von den anderen deutlich zu unterscheiden und in jeder liegt ein anderes Ding vor, als in der vorhergehenden und der folgenden!

Wenn man sich diese Verhältnisse klar macht, so erkennt man alsbald, daß der Begriff „Portlandzement“ überhaupt kein bestimmter, eng umgrenzter ist, sondern nur ein Gattungsname, der mehrere heterogene

Dinge umfaßt. Daher kann es auch gar nicht eine oder gar „die“ Konstitutionstheorie des Portlandzementes geben, sondern nur eine Mehrzahl von Theorien, genau entsprechend den Phasen, in denen sich, wie angedeutet, das Entstehen und die Verwendung des Portlandzementes abspielt.

Betrachtet man nun die einzelnen Abschnitte im Dasein des Zementes, so kann man deren vier aufs schärfste gegeneinander abgrenzen:

1. das Brennen,
2. das Lagern,
3. das Anmachen,
4. das Abbinden und Erhärten.

Dabei soll von den vorbereitenden Operationen bis zur Vollendung des getrockneten, brennfertigen Ziegels abgesehen werden; denn auf diesem Gebiete herrscht so gut wie ausschließlich die Empirie insofern, als die Analysenzahlen von Kalken und Tonen nur erste Anhaltspunkte bieten, niemals aber nach diesen allein vorhergesagt werden kann, ob sich ein Lager zur Zementbereitung eignet oder nicht, oder wie der Zement ausfallen wird.

Hierzu müßte auch zuerst eine genaue Kenntnis von der Natur der Tone vorliegen, die ja noch vollständig fehlt.

### I. Das Brennen.

Das erste Stadium der eigentlichen Zementbereitung ist demnach das Brennen. Durch die Hitze wird dabei aus dem kohlen-sauren Kalk die Kohlensäure ausgetrieben. Gleichzeitig finden zwischen allen Bestandteilen der Rohmasse Reaktionen statt, also zwischen Kalk, Tonerde, Kieselsäure, Eisen, Alkalien u. s. w. Welche das sind, wie sie ablaufen und wozu sie führen, kann im voraus durchaus nicht angegeben werden, weil dazu alle experimentellen Grundlagen fehlen. Man vermag nur zu sagen, daß es ausschließlich Reaktionen sein können, die unter Wärmeaufnahme verlaufen und der Chemie der hohen Temperaturen angehören. Über diese besitzen wir noch sehr geringe quantitative Kenntnisse, doch ist soviel sicher, daß sich die einschlägigen Reaktionen wesentlich von denen bei gewöhnlicher Temperatur unterscheiden. Ganz allgemein pflegen die dabei entstehenden Körper unter gewöhnlichen Umständen, hier besonders bei der Einwirkung von Wasser oder Kohlensäure, zu zerfallen.

Mit Ausnahme einer einzigen recht verdienstvollen Arbeit des Herrn Dr. Müller-Rüdersdorf<sup>1)</sup> aus dem Jahre 1903, die den Fortgang des Brennprozesses im Drehrohfen

studiert, aber nur ein Tabellenwerk und ein allererster Anfang ist, liegen über diesen so wichtigen Vorgang des Brennens der Klinker gar keine Versuche vor.

Die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft, der Kohlensäure oder schwefligen Säure und all der anderen Gase, die bei dem Brennen eine Rolle spielen können, ist nicht studiert worden, und über den Prozeß des Sinterns und Schmelzens herrscht vollständiges Dunkel.

Hier sind natürlich umfassende Versuche notwendig! Bei verschiedenen, gemessenen Temperaturen ist das Verhalten der in Betracht kommenden Silikate, Aluminate etc. für sich und mit einander gemischt zu studieren, der Einfluß der verschiedenen Gase ist festzustellen und der Vorgang des Sinterns oder Schmelzens genau von Stufe zu Stufe zu verfolgen. Der elektrische Ofen dürfte dabei von großem Nutzen sein.

Kann man also über die Reaktionen selbst vorläufig nichts Sicheres sagen, so ist über den Erfolg derselben vielerlei bekannt.

Schon die ältesten und experimentell besten Arbeiten (Vicat<sup>2)</sup> 1820, Berthier<sup>3)</sup> 1822, Fuchs<sup>4)</sup> 1829, ferner Zulkowsky<sup>5)</sup> 1863, Heldt<sup>6)</sup> 1865, Michaelis<sup>7)</sup> 1867, Erdmenger<sup>8)</sup> 1879 u. a.) beschäftigen sich eingehend mit dieser Frage und kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß beim Brennen die Kieselsäure eine bestimmte Veränderung erleidet, nämlich aufgeschlossen, d. h. in eine Form gebracht wird, in der sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser, bez. wässerigen Lösungen leicht zu reagieren vermag. Dies ist ein sehr wichtiger so oft übersehener Punkt, daß die Reaktionsfähigkeit gerade gegen Wasser erzeugt wird, welche vorher nicht besteht. Ist doch Ton ein wasserbeständiges Produkt einer Zersetzung von Gesteinen durch Wasser, in dem die darin gebundene Kieselsäure also mit Wasser nicht reagiert. Unter dem Einfluß der hohen Temperatur bei Gegenwart von Kalk erlangt sie aber diese Fähigkeit, die ja für sich allein gebrannter Ton nicht besitzt.

Diese also schon von Vicat<sup>2)</sup> 1820 festgestellte Tatsache scheint bisher so ziemlich das einzige zu sein, was vom Klinker unbestritten und sicher feststeht. Denn alles, was weiter gefunden oder vielmehr behauptet wurde, ist eben so oft wieder bestritten worden.

So ziemlich alle Calciumsilikate, die nur möglich sind, hat man im Klinker auch schon angenommen, ja man hat nicht einmal vor den Grenzen der Möglichkeit Halt gemacht! So ist aus den Analysen der Zemente eine Fülle von Silikaten berechnet worden, für deren Bestehen nur das eine ins Feld ge-

<sup>1)</sup> Vgl. die Literaturübersicht am Schlusse!

führt werden kann, daß in den so berechneten Silikaten, Aluminaten, Ferriten etc. die Mengen von Kalk, Kieselsäure, Tonerde u. s. w. mit den Analysenzahlen der Portlandzemente ungefähr übereinstimmen. Gewiß ein Beweis auf schwachen Füßen, wenn man die Fülle der möglichen Kombinationen bedenkt! Daß die einfache Analyse nicht ausreicht, die Konstitution von Zementen aufzuklären, hatten schon die ältesten Autoren: Vicat und Berthier erkannt und deshalb ging man zur Synthese über; Berthier<sup>3)</sup> 1822, Fuchs<sup>4)</sup> 1829, Freymy<sup>5)</sup> 1865, Heldt<sup>6)</sup> 1865, Schulatschenko<sup>10)</sup> 1869, Newberry<sup>11)</sup> 1878, Le Chatelier<sup>12)</sup> 1882, Michel<sup>13)</sup> 1886, Toernebohm<sup>14)</sup> 1899 u. a. haben so die Frage der Konstitution von Portland-Zement zu lösen versucht. Es ist dabei merkwürdig, wie fast alle Autoren, wenn sie Kalk und Kieselsäure irgendwie in äquimolekularen Mengen zusammengeschmolzen haben, sofort von einer Verbindung sprechen, ohne auch nur den Schatten eines Beweises für diese Behauptung zu erbringen.

Erhärtet nun gar ein solches Gemenge von Kalk und Kieselsäure mit Wasser, so kann man sicher sein, daß der Autor es in den meisten Fällen als die im Klinker enthaltene wirksame Verbindung ansprechen wird. So sind denn auch vom Ortho- bis zum Hexasilikat alle Verbindungsformen aufgestellt worden; dabei ist es für die herrschende Verwirrung bezeichnend, daß dieselben Silikate nach dem einen Autor erhärten, nach dem anderen aber ganz und gar nicht.

Die im Klinker angenommenen Verbindungen finden sich mit dem Namen der Entdecker bez. Wiederentdecker und der Jahreszahl in folgender Tabelle zusammengestellt: CaO . SiO<sub>2</sub> Jex<sup>21)</sup> 1900, Le Chatelier<sup>16)</sup> 1884 (Im Schnellbinder).

2 CaO . SiO<sub>2</sub> Erdmenger<sup>17)</sup> 1893, Rebbufat<sup>18)</sup> 1899, Zulkowsky<sup>19)</sup> 1901, Leduc<sup>20)</sup> 1901.

3 CaO . SiO<sub>2</sub> Rivot und Chatoney<sup>21)</sup> 1856, A. Meyer<sup>22)</sup> 1901 u. 1902, Ludwig<sup>23)</sup> 1901, Le Chatelier<sup>24)</sup> 1885, Spencer u. M. B. Newberry<sup>11)</sup> 1885, Kosmann<sup>25)</sup> 1902, Clifford-Richardson<sup>26)</sup> 1902.

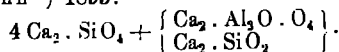
2—3 CaO . SiO<sub>2</sub> Michaelis<sup>27)</sup> 1903 und andere.

3—4 CaO . SiO<sub>2</sub> Winkler<sup>28)</sup> 1856.

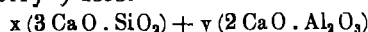
5 CaO 2 SiO<sub>2</sub> Heldt<sup>29)</sup> 1865.

Dabei ist wohl am wenigsten zu begreifen, wie sich die Autoren die Verbindungen 2—3 CaO . SiO<sub>2</sub>, 3—4 CaO . SiO<sub>2</sub> etc. denken, denn derartige Verbindungen widersprechen doch jedem chemischen Grundsatz.

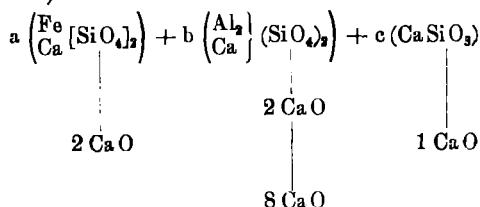
Einige Autoren gehen über die Bestimmung des wirksamen Silikates noch hinaus und geben eine genaue chemische Formel für die Zusammensetzung des Klinkers, so Kosmann<sup>30)</sup> 1895:



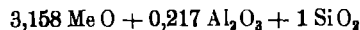
Newberry<sup>11)</sup> 1898:



Jex<sup>21)</sup> 1900:



Am weitesten aber ist Ludwig<sup>23)</sup> in der genauen Erkennung der Verhältnisse vorgegangen, der 1901 eine bis auf die dritte Dezimale genau berechnete Formel angibt: 3,033 CaO + 0,125 MeO + 0,217 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1 SiO<sub>2</sub>, oder



Von den zahlreich aufgestellten Formeln, die das Verhältnis der Bestandteile des Zementes für die Praxis empirisch ausdrücken, wollen wir hier absehen.

Während so ein Teil der Autoren die Verbindungen im Klinker genau bestimmen zu können glaubt, bestreitet ein anderer, daß der Kalk oder wenigstens aller Kalk gebunden sei. So entstand der große Streit über den sogenannten „freien“ Ätzkalk im Zementklinker, der zuerst zwischen Winkler und Feichtinger 1856 entbrannte und bis heute seiner Entscheidung kaum einen Schritt näher gebracht ist.

Und das liegt neben anderem vor allem daran, daß man über freien Ätzkalk streitet, ohne auch hier den Begriff des freien Kalkes genau definiert zu haben.

Ist „freier Kalk“ all der Kalk im Klinker, der reaktionsfähig ist? oder der Teil, der mit Wasser eine Erwärmung gibt?

Ist es nur der Kalk, der nicht mit einer Säure verbunden vorliegt?

Und ist dann auch der Kalk „frei“, der sich vielleicht in einer Schmelze als feste Lösung befindet?

Darüber herrscht noch vollkommene Unklarheit und ein drastisches Beispiel zeigt das sehr hübsch:

Michaelis<sup>32)</sup> behauptete i. J. 1900 gegenüber Hart, es handele sich nicht um freien, sondern um lose gebundenen, leicht abspaltbaren Kalk; sofort erwiderte Hart<sup>33)</sup> darauf: Wenn der Kalk so lose gebunden sei, sei er eben frei.

Man darf also nicht schlechtweg von freiem Kalk reden, sondern muß vorher den Begriff genau definieren!

Hauptsächlich zum Nachweis des freien Ätzkalkes, dann aber auch zur Erkennung der Konstitution des Klinkers überhaupt, haben die verschiedensten Autoren eine große Zahl von Reagentien auf Klinker wirken

lassen; immer wieder sind alte, längst schon als unbrauchbar erkannte Mittel wieder entdeckt worden. Daher möge, um weitere fruchtlose Versuche zu verhindern, hier ein Verzeichnis der genannten Reagentien folgen.

#### A. Wässerige Lösungen.

1. Wasser: Winkler<sup>34)</sup> 1858. Le Chatelier<sup>16)</sup> 1884. Levoir<sup>35)</sup> 1886. Zulkowsky<sup>19)</sup> 1902.
2. Wasser mit Kohlensäure: Feichtinger<sup>36)</sup> 1864. Winkler<sup>34)</sup> 1865. Levoir<sup>35)</sup> 1886.
3. Verdünnte Säuren: Fremy<sup>38)</sup> 1868. Schott<sup>39)</sup> 1871. Landrin<sup>40)</sup> 1883. Hauenschild<sup>41)</sup> 1895. Zulkowsky<sup>12)</sup> 1898.
4. Kalkwasser: Landrin<sup>40)</sup> 1883. Le Chatelier<sup>16)</sup> 1884.
5.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : Feichtinger<sup>43)</sup> 1858. Schott<sup>39)</sup> 1871.
6.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : Oddo und Manselle<sup>44)</sup> 1895. Feichtinger<sup>43)</sup> 1858.
7.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ : Feichtinger<sup>43)</sup> 1858.
8.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : Knapp<sup>45)</sup> 1887. Tomei<sup>46)</sup> 1895. Hauenschild<sup>41)</sup> 1895. Wormser<sup>17)</sup> 1900.
9.  $\text{NaOH}$ : Hart<sup>48)</sup> 1900. (In wasserhaltigem Glycerin, also in Wasser.)
10.  $\text{NH}_4\text{OH}$ : Tomei<sup>46)</sup> 1895.
11.  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$ : Tomei<sup>46)</sup> 1895.
12. Oxalsäures Ammon: Wormser<sup>17)</sup> 1900.
13. Wasserglas: Heldt<sup>6)</sup> 1865.
14. Zuckerlösung: Heldt<sup>6)</sup> 1865. Levoir<sup>35)</sup> 1886. Parsons<sup>19)</sup> 1888. Mason<sup>50)</sup> 1894. Rebbufat<sup>51)</sup> 1899.
15. Glycerin: Hart<sup>48)</sup> 1900.
16.  $\text{MgCl}_2$ : Knapp<sup>45)</sup> 1887.
17.  $\text{CaCl}_2$ : Levoir<sup>35)</sup> 1885. Candlot<sup>52)</sup> 1892.

#### B. Alkoholische Lösungen.

1.  $\text{HCl}$ : Feichtinger<sup>43)</sup> 1864. Winkler<sup>37)</sup> 1865.
2.  $\text{J}_2$  u.  $\text{Br}_2$ : Hart<sup>53)</sup> 1898.
3.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : Winkler<sup>37)</sup> 1865.
4.  $\text{MgNO}_3$ : Zulkowsky<sup>5)</sup> 1863.
5.  $\text{AlCl}_3$ : Wormser und Spanjer<sup>56)</sup> 1899.
6.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : Michel<sup>57)</sup> 1886.

#### C. Sonstige Mittel.

1.  $\text{H}_2\text{S}$ : Steuer<sup>58)</sup> 1899.
2. Ochsenblut: Mason<sup>50)</sup> 1894.
3. Leitfähigkeitsmessungen: Meyer-Mahlstatt<sup>59)</sup> 1901.
4. Schlämmen: Törnebohm<sup>60)</sup> 1897. Ljamins<sup>61)</sup> 1898. Fresenius<sup>62)</sup> 1900.
5. Kalorimetrische Messungen: Ostwald und Blank<sup>63)</sup> 1883. Hart und Meyer<sup>64)</sup> 1895.

Ein Viertelhundert Reagentien enthält dies Verzeichnis, ohne doch auf Vollständigkeit Anspruch machen zu können. Denn solcherlei im Betriebe von irgend einem Chemiker oder Nichtchemiker nebenbei gemachte Versuche finden sich noch vielfach in kleinen Zeitschriften, die kurz nach ihrem Entstehen wieder eingegangen sind, und an anderen wenig zugänglichen Stellen.

Schon 1865 hatte Winkler<sup>37)</sup> erkannt, daß all diese Reagentien ungeeignet zur Erforschung der Konstitution des Portlandzementes seien; später haben Zulkowsky<sup>65)</sup>

1889 und Michaelis<sup>66)</sup> 1900, Ludwig<sup>23)</sup> 1901 wieder darauf hingewiesen. Denn die unter A und B genannten Reagentien wirken unbedingt zersetzend auf die Körper, die man im Zement vermuten kann, namentlich auf etwaige Kalksilikate, wobei  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entstehen muß. Infolge dessen sind sie auch untauglich, die Frage nach dem Bestehen oder Nichtbestehen freien Kalkes oder überhaupt die Frage nach der Konstitution des Klinkers zu entscheiden, weil eben im Moment, wo sie einwirken, Kalk frei wird, also auch dann gefunden werden muß, wenn er vorher gebunden gewesen war.

Eine Beobachtung Feichtingers<sup>67)</sup> 1858 ist nicht ohne Interesse. Er läßt nämlich Lösungen von Soda oder kohlensaurem Ammon auf Zement einwirken und schlemmt dann. Dabei erhält er eine feine Fraktion, die hauptsächlich aus Calciumcarbonat besteht und eine gröbere, in der nur ca. 12 Proz.  $\text{CaO}$  sind. Letztere erhärtet mit Kalkhydrat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nur dann, wenn sie aus der Soda-, nicht aber, wenn sie aus der Ammoniumcarbonatlösung stammt.

Nun haben in neuester Zeit Fr. W. Clarke und George Steiger<sup>\*)</sup> natürliche alkalihaltige Silikate z. B.  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  mit Chlorammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  geglüht und dabei ganz allgemein gefunden, daß beim Auslaugen mit Wasser Kochsalz fortgeht und das Ammonsilikat  $\text{NH}_4\text{AlSi}_2\text{O}_6$  zurückbleibt; dieses ist also wasserbeständig und muß auch in Lösungen aus den Komponenten entstehen. Hieraus erklärt sich die Beobachtung Feichtingers. Mit Soda entsteht irgend ein Natriumdoppelsilikat und diese zersetzen sich leicht mit Wasser; mit Ammoniumcarbonat aber bildet sich ein nach Clarke und Steiger wasserbeständiges Ammondoppelsilikat. Im ersteren Falle kann daher Ätzkalk leicht in das Silikat an Stelle von Natrium eintreten, im zweiten aber nicht, weil das Ammonium seinen Platz behauptet.

Gegenüber den verschiedenen Meinungen über die etwa möglichen Verbindungen im Zementklinker hatte schon Winkler<sup>37)</sup> 1858 darauf hingewiesen, daß vielleicht überhaupt keine definierten Verbindungen darin vorliegen, sondern nur ein Gemisch in Gestalt einer Schmelze. Diese Behauptung, für die ein eigentlicher Beweis nie erbracht wurde, taucht immer wieder auf; Erdmenger<sup>68)</sup> spricht 1879 von einem Kalkwasserglas, 1882 von einem Glase, Hart<sup>69)</sup> 1900 von einer festen Lösung. In ähnlicher Form nahmen Winkler<sup>37)</sup> 1858, Schönaich-

\*) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23** (1900) 135 bis 145; **29** (1902) 338—352.

Carolath<sup>70)</sup> 1866, Schott<sup>39)</sup> 1871, Zsigmondy<sup>71)</sup> 1894, Meyer-Mahlstatt<sup>59)</sup> 1901 im Klinker eine Schmelze, ein Glas oder eine feste Lösung an.

Andere Autoren bestreiten, daß die Silikate die wichtigsten Bestandteile der Klinker seien. Fremy<sup>72)</sup> 1865, Landrin<sup>40)</sup> 1882. Sie halten die Aluminate für den wesentlichen Bestandteil des Klinkers und Foy<sup>73)</sup> nimmt 1887 ein Calciumaluminiumsilikat an. Schönaich-Carolath<sup>70)</sup> 1867, Le Chatelier<sup>24)</sup> 1885, Ludwig<sup>74)</sup> 1901 dagegen halten die Aluminate nur für Schmelzmittel.

Als Nebenbestandteile werden natürlich noch von vielen anderen Calciumaluminate, Calciumaluminiumsilikate, Calciumferrate, Eisenaluminate, Magnesium und Manganverbindungen etc. etc. angeführt.

Es würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten, wollte man auch all diese verschiedenen Verbindungen und deren Rolle ausführlich besprechen.

Über die Rolle der Alkalien, die von allen Forschern als Nebenbestandteile betrachtet werden, herrscht auch noch große Unklarheit. Fuchs<sup>4)</sup> 1829, Heldt<sup>6)</sup> 1865, Kuhlmann<sup>75)</sup> 1841, Erdmenger<sup>76)</sup> 1876, betrachten sie als Schmelzmittel, während unter anderem Michel<sup>57)</sup> 1886 und Newberry<sup>11)</sup> 1898 sie nur als Füllmaterial ansehen.

Andere meinen wieder, der Brand bewirke überhaupt keine Verbindung der verschiedenen Bestandteile im Klinker. So nimmt Knipp<sup>77)</sup> 1865 an, daß nur die „Kohärenz“ der Kieselsäure zerstört werde; Mann<sup>78)</sup> 1877 behauptet umgekehrt, der Brand nähere die kleinsten Teile einander. Michaelis<sup>79)</sup> 1867 nimmt an, der Brand bewirke einen „physikalischen Spannungszustand der Moleküle“, und Erdmenger<sup>80)</sup> 1878 meint, dieser „Spannungszustand“ sei auch „chemisch“.

Über das in der Praxis so häufig beobachtete Zerrieseln der Klinker ist zwar viel geschrieben und spekuliert worden. Zu einem Resultate kam man aber nicht. Nur die wichtigsten Arbeiten seien angeführt! Le Chatelier<sup>81)</sup> 1892 und Kosmann<sup>30)</sup> 1893 führen das Zerrieseln auf das Entstehen der Verbindung  $2\text{CaOSiO}_2$ , Erdmenger<sup>82)</sup> 1894 auf Überhitzung zurück und Zsigmondy<sup>71)</sup> endlich auf Entglasung eines entstandenen Glases.

Noch mannigfacher sind die Theorien über den Grund des Totbrennens von Portlandzement. Auch hier können wieder nur die wichtigsten Arbeiten angeführt werden. Fremy, Pettenkofer, Schönaich-Carolath<sup>70)</sup> 1865 suchen den Grund in einer

Silikatbildung; Vicat<sup>83)</sup> 1820 und viele andere im Entstehen eines Schmelzflusses, eine Ansicht, die Michaelis<sup>81)</sup> 1892 durch Versuche widerlegte; Schuliatschenko<sup>85)</sup> 1869 begründet die Erscheinung auf physikalische Ursachen, Hewitt<sup>86)</sup> 1893 sieht im totgebrannten Zement eine allotrope Modifikation des normalen, und Höglom sucht den Grund des Totbrennens in dem Entstehen von Melilithkrystallen.

Die zahlreichen, bisher angeführten Arbeiten haben nur sehr wenig Aufklärung gebracht, weil keiner der Autoren eine sichere Untersuchungsmethode fand. Bessere Resultate zeitigte erst die Anwendung physikalischer Hilfsmittel.

So hat der berühmte Leipziger Forscher W. Ostwald<sup>63)</sup> in einer Jugendarbeit 1883 versucht, aus den Wärmetönungen bei der Erhärtung von Portlandzement einen Schluß auf die Konstitution der Klinker zu ziehen. Leider blieb diese Ostwaldsche Arbeit vereinzelt; auch sind, trotz der vorzüglichen Beobachtungen, die gezogenen Schlüsse nicht ganz einwandfrei; denn da beim Anmachen mit Wasser Zersetzungen neben Neubildungen einhergehen, sind die Wärmetönungen viel komplizierter, als Ostwald annahm. 1895 haben Hart und Meyer<sup>64)</sup>, 1901 Hart<sup>87)</sup> die von Ostwald zuerst angewandte Methode neu aufgefunden; aber die mit geringer Sorgfalt und wenig Sachkenntnis ausgeführten Versuche führten erst recht zu keinem Resultate.

Ein anderes vorzügliches Hilfsmittel ist die mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen. Sie wurde zuerst von Winkler<sup>28)</sup> 1856 benutzt; Le Chatelier<sup>88)</sup> 1882, Hauenschild<sup>41)</sup> 1895 und Törnebohm<sup>60)</sup> 1897 haben dann sehr wertvolle Arbeiten darüber geliefert. Ihre Feststellungen, daß sich in Dünnschliffen von gebrannten Klinkern deutliche Krystalle verschiedener Art neben einer geschmolzenen, gefärbten Grundmasse nachweisen lassen, sind von größter Wichtigkeit. Ihre Schlüsse aber über die Konstitution dieser Massen und Kristalle, welche Törnebohm als Alit, Belit, Celit, Felit bezeichnet, sind noch nicht beweiskräftig, denn keinem gelang eine sichere Trennung der einzelnen Individuen. Ohne diese kann aber nichts gesagt werden, weil man mit dem Mikroskop isomorphe Körper, die, wie wir nachweisen konnten, gerade bei den verschiedenen Erdalkalisilikaten mit Vorliebe auftreten, nicht unterscheiden kann. Törnebohm versuchte durch Schlämmen oder durch spezifisch schwere Flüssigkeiten Scheidungen zu erzielen; indessen gibt er selber ausdrücklich an, daß sich nach dieser Methode, die bei

ihrer Wiederentdeckung durch Ljamin<sup>61)</sup> 1898 mit großer Überschwänglichkeit begrüßt wurde, keine brauchbaren Resultate erzielen lassen.

Unsere Kenntnisse über die durch den Brand erzeugten Verbindungen sind also noch sehr gering. Ein großes experimentelles Material liegt zwar vor, aber eine Deutung, die der wissenschaftlichen Kritik standzuhalten vermöchte, ist unmöglich.

Indessen ist doch der Weg vorgezeichnet, auf dem man zum Ziele gelangen kann. In systematischen Versuchen müssen Körper genau bestimmter, anfangs einfacher, später komplizierterer Zusammensetzung wechseln, aber gemessenen Temperaturen ausgesetzt werden. Die entstehenden Produkte sind mikroskopisch genau zu bestimmen und auf ihr Verhalten gegen Wasser, Kohlensäure und andere Reagentien zu untersuchen. Dann wird man imstande sein, Rückschlüsse zu ziehen, auf die Natur der in Klinkern gefundenen Krystalle etc., um diese Vermutungen mit geeigneten Reagentien zu prüfen.

Dabei müssen dann aber nicht nur an einem beliebigen Klinker, sondern, was merkwürdigerweise bisher ganz übersehen wurde, an zahlreichen, von verschiedenster Herkunft vergleichende Beobachtungen erfolgen, da es gar nicht wahrscheinlich ist, daß z. B. ein Stettiner- und ein Heidelberger- oder Schweizerklinker dasselbe mikroskopische Bild ergeben werden. Haben ja auch Le Chatelier, Hauenschild und Törnebohm ganz verschiedene Dinge gesehen.

## II. Das Lagern.

Wir kommen nun zu den Veränderungen, die der Klinker durch den Mahl- und Lagerprozeß, das heißt durch die Berührung mit der Atmosphäre, erleidet.

Daß die Kohlensäure und das Wasser der Luft auf den Klinker einwirken, ist allen Autoren zwar bekannt, doch die wenigsten bedenken, welche tiefgehende Veränderungen dadurch entstehen müssen. Daher finden wir auch nur einige wenige Arbeiten, die den Einfluß der Atmosphärenstudien. Die Wichtigkeit der Vorgänge ist aber auch bei diesen verkannt worden.

Erdmenger<sup>62)</sup> 1875 behandelt diese Frage zuerst. Heintzel<sup>60)</sup> 1878 beschäftigt sich mit dem Einfluß des Lichtes auf abge bundenen und nicht abge bundenen Zement; Tomei<sup>61)</sup> 1880 studiert den Einfluß der einzelnen Bestandteile der Luft auf Portlandzement; aber allein Levoir<sup>62)</sup> 1886 schreibt der Luft einen großen und für den späteren Prozeß der Erhärtung wesentlichen Einfluß zu. Er meint, beim Lagern spaltet sich das

Zementkorn und nimmt Wasser und Kohlensäure auf, wobei amorphe  $\text{SiO}_2$  entsteht. Roland 1902 studierte das Umschlagen der Abbindezeit beim Lagern.

Hier sind natürlich wieder eingehende Studien notwendig, bei denen man mikroskopisch wie analytisch den Einfluß der Atmosphäre auf die verschiedenen Silikate beobachten und allmählich von den einfachsten Körpern synthetisch zum Portlandzement übergehen muß.

[Schluß folgt.]

## Über Indikatoren zur maßanalytischen Bestimmung der Chinaalkaloide.

Von Dr. J. Messner.

[Schluß von S. 450.]

In wässriger Lösung lassen sich die Chinaalkaloide mit dem reinen Lackmoid nur ungenau titrieren, da die Farbenübergänge zu langsam vor sich gehen, dagegen dürfte in rein alkoholischer Lösung das Lackmoid allen bekannten Indikatoren bei weitem vorzuziehen sein. In alkoholischer Lösung ist der Umschlag von Rot in Blau und umgekehrt so scharf, daß er bei der Bestimmung der Chinabasen kaum einen Zweifel aufkommen läßt, besonders wenn man auf rein Rot titriert. Die blaue Färbung des Indikators ist in alkoholischer Lösung rein blau, während sie in wässriger Lösung mehr oder weniger rotstichig ist. Versetzt man z. B. 50 ccm Alkohol mit 5 Tropfen Lackmoidlösung, so erhält man eine Flüssigkeit von rein blauer Farbe, die mit 1 Tröpfchen  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure feurig gelbrot wird; versetzt man dagegen 50 ccm Wasser mit 5 Tropfen Lackmoidlösung<sup>14)</sup>, so erhält man eine mehr oder weniger violettrote oder rötlichblaue Flüssigkeit, die wohl mit 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure rein rot wird, die aber mit mehreren Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Kalilauge allmählich in Violettblau übergeht und auch nach Zusatz einiger Kubikzentimeter derselben Lauge nicht die schöne blaue Färbung erreicht, die eine alkoholische Lösung aufzuweisen hat.

Bei der maßanalytischen Bestimmung der Chinaalkaloide in alkoholischer Lösung mit Hilfe von Lackmoid ist immer eine genügende Menge Alkohol zu verwenden, damit die alkoholische Flüssigkeit durch die nötige  $\frac{1}{10}$  N.-Lösung nicht zu sehr verdünnt wird. Je höher beim Ende der Titration der Alkoholgehalt der zu titrierenden Flüssigkeit

<sup>14)</sup> Als Indikatorflüssigkeit benützt man eine Lösung von 0,2 g reinem Lackmoid in 100 ccm Alkohol (90 Proz.). Diese Lösung ist rot.