

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 21.

Die geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution von Portlandzement.

Von Eduard Jordis und Erhard H. Kanter.
[Schluss von S. 468.]

III. Das Anmachen des Zementmörtels.

Geht man also vorerst über die, wie gesagt, genauer noch nicht studierten Veränderungen hinweg, welche der Klinker beim Abkühlen, Mahlen und Lagern erleidet, so ist als das dritte Stadium, in dem bedeutende Reaktionen eintreten, das „Anmachen“ des Mörtels zu betrachten, d. h. der Augenblick, in welchem der gemahlene Zement mit reichen Mengen Wasser in Berührung kommt.

Die meisten Forscher werfen dies Stadium mit dem folgenden, dem Abbinden und Erhärten zusammen.

Wie vorher beim Brand, wurde also auch hier wieder Ursache und Folge ungenügend getrennt; ja viele Autoren verfahren noch summarischer und vernachlässigen die Erscheinungen vollständig, die beim Anmachen der durch den Brenn- und Mahlprozeß so reaktionsfähig gemachten Masse auftreten.

Über das Stadium reiner Spekulation ist überhaupt niemand hinausgekommen. Daß eine Zersetzung der im Klinker vorliegenden Verbindungen beim Anmachen vor sich gehen muß, nehmen alle Forscher an, die überhaupt an chemische Verbindungen darin glauben. Fuchs⁹³ 1829, Knauß⁹⁴ 1855, Rivot und Chatoney⁹⁵ 1856, Schulatschenko⁹⁶ 1869, Knapp⁹⁷ 1887, Perrodil⁹⁸ 1885, Le Chatelier⁹⁹ 1885 und Zulkowsky¹⁰⁰ 1901 glauben an eine Hydratation der im Klinker vorliegenden Verbindungen. Die Abscheidung gallertartiger Stoffe nahmen an: Erdmenger¹⁰¹ 1879, Hauenschildt¹⁰² 1881, Rinne¹⁰³ 1889. Die Anhänger des freien Ätzkalkes sind wohl alle der Ansicht, daß der Kalk durch das Anmachen mit Wasser in Lösung geht und so mit der angenommenen Kieselsäure oder dem Silikat reagiere; ausdrücklich freilich wird dies wohl nur von Feichtinger¹⁰⁴ 1858 gesagt. Le Chatelier⁹⁴ 1885 und Meyer¹⁰⁵ 1901 nehmen an, daß übersättigte Lösungen entstehen. Jex¹⁰⁶ 1900 meint, das angenommene Orthosilikat würde in das Metasilikat übergeführt und dieses hydriert.

Michaelis⁷⁹) und Erdmenger⁸⁰) 1878 behaupten, durch das Anmachen würde der schon erwähnte, von ihnen angenommene „Spannungszustand“ aufgehoben.

1880 ist Erdmenger¹⁰⁷) zu der Überzeugung gekommen, daß das Wasser so wie beim Ton nur zum Formgeben aufgenommen werde. Fuchs 1829 meint, das Wasser bewirke nasse Zementation, d. h. Aufschließung der SiO₂ durch Kalk.

In einer Arbeit 1893, deren Resultate Michaelis¹⁰⁸) merkwürdigerweise heute noch (s. Th. Z. 1903 p. 256) für maßgebend zu halten scheint, trotzdem Heldt¹⁰⁹) schon 1865 die Löslichkeit von Calciumsilikat, d. h. die Gegenwart der Säure in der Lösung nachgewiesen hat, was auch unsere eingehenden Versuche neuerdings bestätigen, behauptet genannter Forscher, kieselsaurer Kalk sei absolut wasserunlöslich und Wasser könne daraus nur Kalk in Lösung bringen. Auch diese Behauptung scheint rein spekulativer Natur zu sein, wenigstens werden Versuche zum Beweise nicht angeführt.

Der Fehler, den die genannten Forscher durchgehends machen, besteht darin, daß sie irgend einen Teil der ganzen Frage herausgreifen und mit vorgefaßten, aber ungeprüften Annahmen an die Bearbeitung desselben gehen. Bei einem so ungewöhnlich komplizierten Vorgang, wie er sich gerade hier abspielt, und bei der Fülle von Reaktionen, die durch- und nebeneinander verlaufen, kann man für fast alles, was nicht direkt jedem chemischen Grundsatz ins Gesicht schlägt, dabei Beweisgründe beibringen. Namentlich dann, wenn man technischen Portlandzement zu den Versuchen nimmt! Man kann ruhig das scheinbare Paradoxon aussprechen: „daß man zu Untersuchungen über die Konstitution von Portlandzement keinen Portlandzement nehmen darf.“ Tut man es doch, so zäumt man den Gaul beim Schwanz auf und kommt nie ans Ziel. Man muß vielmehr von möglichst einfachen wohldefinierten Verbindungen ausgehen, deren Verhalten genau studieren, dann Schritt für Schritt zu komplizierteren und endlich zu Gemischen mehrerer dieser ganz genau erforschten Körper vorgehen. Nur so kann man zu bestimmten begründeten Anschauungen kommen. Freilich sind dabei keine billigen Lorbeeren zu pflücken,

sondern jahrelange und durch ihre Gleichartigkeit schließlich ermüdende Arbeiten zu leisten. Einen anderen Weg gibt es aber nicht.

Dabei darf man einen wichtigen Grundsatz nicht vernachlässigen, der sich nach den Theorien über wäßrige Lösungen^{*)}), wie man sie der physikalischen Chemie verdankt, von selbst ergibt. Wenn durch die Gegenwart von Wasser Reaktionen erfolgen, so müssen die reagierenden Stoffe stets gelöst sein. Die Löslichkeit mag eine noch so geringe sein, vorhanden ist sie immer. Es ist also schon theoretisch ausgeschlossen, daß wenn Silikate, z. B. ein kalkreiches Disilikat, zersetzt werden, hier in das Metasilikat oder ein noch saureres, nur die Basis allein „herausgelöst“ wird, die Säure bez. das saurere Salz aber ungelöst bleibt. Es müssen vielmehr, da es sich hierbei um Gleichgewichtszustände handelt, alle Komponenten in der Lösung vorhanden sein, also das ursprüngliche, das neugebildete Silikat und die ev. Zersetzungsprodukte. Die möglicherweise sehr geringe Menge des einen oder anderen Bestandteiles wird es erleichtern, daß sie Forschern entgehen, die sie nicht vermuten. Mit den so scharfen Hilfsmitteln der elektrischen Leitfähigkeit aber muß man ihre Gegenwart nachweisen, vielleicht den Prozeß der Bildung, der sehr wahrscheinlich ziemliche Zeit braucht, verfolgen können.

Da es sich bei den Vorgängen um Gleichgewichtszustände handelt, kann man ohne weiteres noch eine andere notwendige Folgerung ziehen. Man muß nämlich zu ganz denselben Körpern oder Gemischen solcher gelangen, gleichgültig ob man ein kalkreiches in irgend einer Weise vorher erzeugtes Silikat, z. B. Ba_2SiO_4 , oder ob man die Komponenten, also 2Ba(OH)_2 und reaktionsfähige, z. B. gallertige Kieselsäure getrennt in gleiche Volumina Wasser bringt. Im ersten Falle muß die Zersetzung solange und soweit erfolgen, als im zweiten Falle die Verbindung beider Stoffe vorschreitet; in beiden Fällen muß nachher dieselbe Menge Baryt in der Lösung sein, die im ersten Falle durch Abspaltung entstand, im zweiten Falle unverbunden blieb.

Die nach diesen Grundsätzen ausgeführten Untersuchungen des einen von uns**) haben nun ergeben, daß bei reinen Erdalkalisilikaten

nur das Metasilikat, also z. B. Ba O Si O_3 in Wasser auch bei großem Überschuß des Hydroxydes, hier also Ba(OH)_2 , entsteht und besteht. Sind Alkalien vorhanden, so entstehen Alkali-Erdalkalidoppelsilikate, die sich wahrscheinlich von einem, z. B. Na H Ba Si O_4 ableiten, aber je nach der Verdünnung im Alkaligehalt schwanken; auch sie enthalten aber nur 1 Mol. Erdalkali auf 1 Mol. SiO_2 . Ist nicht das Erdalkali, sondern die Kieselsäure im Überschuß, so entstehen undefinierte Niederschläge, die keine konstante Zusammensetzung zeigen. Die Strontium- und Kalksilikate verhalten sich geradeso, wie die des Baryums.

Da nun im Zement ebenfalls mehr als 1 Mol. Kalk auf 1 Mol. SiO_2 vorliegt, so wird beim Anmachen mit Wasser der über 1 Mol. vorhandene Kalk, entsprechend den vorhandenen Wassermengen und der jeweiligen Löslichkeit, mehr oder weniger vollständig abgespalten werden und als Ca(OH)_2 erscheinen.

Werden die Metasilikate immer wieder mit neuen Mengen Wasser behandelt, so tritt eine weitere Zersetzung ein, bei der sowohl Erdalkali, als auch Kieselsäure gelöst wird. Aber die Löslichkeit des Erdalkalis überwiegt mehr und mehr prozentisch die der Kieselsäure, sodaß der Rückstand immer kieselsäurerer wird. Zugleich sinkt dabei die absolute Löslichkeit; während nämlich das Ba-metasilikat 1,1 g an einen Liter Wasser abgibt, sinkt nach 10-maliger Behandlung dieser Betrag auf $\frac{1}{2}$ g. Im ersten Falle sind aber 58,5 Proz. SiO_2 auf 41,5 Proz. BaO , im letzteren 12,2 Proz. SiO_2 auf 87,2 Proz. BaO darin enthalten. Beim Calciummetasilikat lösen sich unter gleichen Umständen im ersten Liter 0,30 g mit 69,8 Proz. SiO_2 und 30,2 Proz. CaO , im dritten Liter 0,24 g mit 63 Proz. SiO_2 und 37 Proz. CaO und so fort bis 36 Proz. SiO_2 und 64 Proz. CaO , wo die Versuche abgebrochen wurden.

Die Nachrichten in der Literatur, daß man derartige Silikate, wenn auch mit großem Verlust, soweit auswaschen könne, daß schließlich reine Kieselsäure überbleibe, scheinen demnach wahrscheinlich zu sein. Bei den Alkali-Erdalkali-Doppelverbindungen wird zuerst überwiegend das Alkali fortgenommen.

Daß diese Verhältnisse offenbar mit der Beständigkeit der Zementbauten in Wasser aufs innigste zusammenhängen, liegt auf der Hand. Untersuchungen von Betonmassen oder Zementkörpern, die lange in Wasser liegen, müssen ergeben, daß die äußeren Schichten kieselsäurerer sind als die inneren, und in der Tat liegen Nachrichten

*) Die Anschaunung von Herrn P. Rohland (Zeitschr. f. angew. Chemie 16 (1903) 246), daß es sich hier um „Reaktionen zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande“ handele, ist vollkommen unbegründet!

**) Vgl. Jordis und Kanter, Zeitschr. f. anorgan. Chemie Bd. 34 u. 35.

darüber vor*). Da wir unsere Versuche unter Kohlensäureabschluß gemacht haben, so sollen sie nur als erster Anhaltspunkt dienen, weil die Einwirkung der Kohlensäure die Verhältnisse verwickelter macht. Denn alle erhaltenen Laugen werden von ihr leicht zersetzt, folglich wird bei Zementbauten neben der Lösung je nach den Umständen eine Ausfällung von kohlensaurem Kalk eintreten. Nur bei andauernder Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers, welches diesen löst, muß, wie in Leipzig, eine kieselreiche Gallerie auf dem Beton das Resultat sein.

Genau so wie Wasser muß nun jede wäßrige Lösung wirken, auch wenn sie mit anderen Körpern gesättigt wäre. Denn es handelt sich hier um Ionenreaktionen, speziell um hydrolytische Spaltungen. Diese können nur dadurch verhindert werden, daß man die Stoffe, welche durch die Hydrolyse entstehen, von vornherein in die Lösung hineinbringt. Dabei kann man aber nicht über die Metasilikate hinauskommen, weil selbst bei einem gegen die vorhandene Kieselsäuremenge 6-fachen Überschuß von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in konz. Barytwasser kein höheres Silikat entsteht. Wohl aber kann man die weitere Zerlegung des Metasilikates verhindern, indem man eine Baryumlösung, z. B. Barytwasser anwendet. Andere im Wasser auch in hoher Konzentration gelöste Stoffe dagegen vermögen das nicht, weil sie keine Baryumionen, die ja durch Hydrolyse entstehen würden, enthalten, also auch deren Auftreten nicht verhindern können. Solche Lösungen wirken bezüglich der Hydrolyse wie reines, höchstens wie verdünntes Wasser, indem sie den Prozeß vielleicht infolge verringriger Löslichkeit etwas weniger deutlich machen, nie aber verhindern werden.

Der Weg, der zu klaren Anschauungen führt, liegt also auch hier vorgezeichnet. Bei seiner Verfolgung werden manche der vorgenannten Arbeiten als wertvolles Material benutzt werden können.

IV. Das Abbinden und Erhärten.

Die erste Folgeerscheinung des Anmachens mit Wasser und der Reaktion zwischen den dabei entstehenden Körpern ist das Abbinden.

Gewöhnlich versteht man wohl darunter das Stadium, in dem die breiige Zementmasse so viel Zusammenhang gewinnt, um nicht mehr freiwillig auseinander zu fließen, aber noch gegen schwachen Druck oder Zug widerstandslos ist.

*) Leipziger Wasser-Reservoir u. s. w.

Die Zeit des Abbindens ist sehr verschieden und das Stadium des Abbindens ist wohl kaum eng gegen das des Erhärtens abzugrenzen; denn schließlich ist die Bestimmung der Abbindezeit recht willkürlich, mag man nun wie in der Praxis den Daumen-nageleindruck und die Vicatsche Nadel oder wie Schoch¹¹⁰⁾ 1895 vorschlug, das Thermometer, das Tetmayer¹¹¹⁾ schon 1883 angewandt hatte, zur Bestimmung dabei benutzen. Man wird kaum fehlgehen, wenn man das Erhärten überhaupt nur als ein fortgesetztes Abbinden betrachtet oder das Abbinden als den Anfang des Erhärtens.

Mag nun ein chemischer oder physikalischer oder ein chemisch-physikalischer Vorgang beim Abbinden und Erhärten vorliegen, oder mögen mehrere Vorgänge nebeneinander hergehen, jeder dieser Vorgänge erfordert zu seiner Durchführung Zeit; solange nicht bewiesen ist, daß Abbinden und Erhärten getrennte Vorgänge sind, was durchaus unwahrscheinlich erscheint, ist es besser, sie als ein Stadium zusammenzufassen, indem man das Erhärten als ein fortgesetztes Abbinden oder das Abbinden als den Anfang des Erhärtens betrachtet. Wenn auch viele Autoren von dem Abbinden und Erhärten getrennt sprechen, so ist doch ein Unterschied nie zu erkennen, weil die Begriffe wie die Vorgänge selbst ohne scharfe Grenze ineinander übergehen. Sehr wenige stellen einen wirklichen Unterschied fest, so Michel¹¹²⁾ 1886 und A. Meyer¹¹³⁾ 1901, die das Abbinden auf die Bildung von Aluminaten, das Erhärten auf das Entstehen von Silikaten zurückführen.

Von den verschiedenen Forschern ist hier wiederum eine große Menge von Verbindungen angenommen worden, die in der folgenden Übersicht zusammengestellt sind:

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Erdmenger¹¹⁴⁾ 1880, Le Chatelier¹¹⁵⁾ 1885; nach ihnen beruht das Erhärten auf der „verfilzenden“ Wirkung des krassifizierenden Ätzalkales.
- $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Le Chatelier¹¹⁵⁾ 1885, Jex¹¹⁶⁾ 1900, A. Meyer¹¹³⁾ 1901 (als Ergebnis der Erhärtung), Zulkowsky¹⁰⁰⁾ 1901.
- $4 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Landrin¹¹⁷⁾ 1883.
- $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Michaelis¹¹⁸⁾ 1867.
- $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Michaelis¹¹⁹⁾ 1896.
- $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Rebuffat¹²⁷⁾ 1899, A. Meyer¹¹³⁾ 1901, Erdmenger¹²⁰⁾ 1893.
- $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Rivot u. Chatoney¹²¹⁾ 1856.
- $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kuhlmann¹²²⁾ 1841.

Man sieht, die Auswahl ist nicht klein! Sie wird noch größer, wenn man all die Autoren hinzunimmt, die kein genau definiertes Silikat angeben.

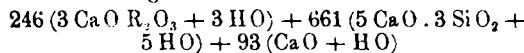
Berthier¹²³⁾ 1882, Fremy¹²⁴⁾ 1865, Lieven¹²⁵⁾ 1864, Michaelis¹²⁶⁾ 1880 nahmen ein Kalkhydrosilikat an.

Heldt¹²⁶⁾ 1865 glaubt an ein buntes Gemisch basischer, neutraler und saurer Silikate. Vicat¹²⁹⁾ und John 1818, Gay-Lussac 1820, Fuchs⁹³⁾ 1829 und 1833, Feichtinger¹⁰⁴⁾ 1858, Winkler³⁴⁾ 1856, Knipp 1865, Fremy 1868 u. a. nahmen einfach eine Silikatbildung an, ohne sich über deren Formel näher zu äußern. Diejenigen, die als Folge des Anmachens eine Hydratation annehmen, betrachten diese auch meistens als Ursache des Abbindens und Erhärten.

Alle diese Arbeiten leiden darunter, daß die Zersetzung der Erdalkalisilikate in Basis und Säure nicht erkannt wurde, also viel komplizierter ist, als die Autoren annahmen.

Wie früher soll auch hier wieder die große Zahl der Aluminate, Silikate, Kalk-, Magnesia- und Alkaliverbindungen, die von den Autoren teils als Füllmaterial, teils als Nebenbestandteile angegeben werden, unberücksichtigt bleiben.

Eine Formel für den abgebundenen Zement gab Michaelis¹¹⁸⁾ 1867!, die rein rechnerisch gefunden ist. Sie lautet:



Einige bemerkenswerte Beobachtungen machte Le Chatelier¹¹⁵⁾ 1885. Er fand nämlich, daß aus verdünntem Kalkwasser mit 0,13 g Ca(OH)₂ im Liter sich allmählich an den Gefäßwänden beim Eindunsten Kalkhydratkristalle fest ansetzten, während aus konzentrierteren Lösungen mit 1,3 g im Liter sich Krusten an der Oberfläche oder am Glase, aber dann nichthaftend, bildeten. Er schließt daraus, daß die Kalkhydrate zur Erhärtung beitragen, indem sie sich aus verdünnter Lösung an die festen vorhandenen Teilchen ansetzen und diese verkitten. So einleuchtend das ist, so wenig ist es durch seinen Versuch gestützt! Denn im angemachten Zement hat man doch sicherlich keine verdünnte, sondern eine konzentrierte Kalklösung anzunehmen und aus dieser scheiden sich ja die nichthaftenden Krusten aus.

Dagegen ist seine Beobachtung, daß ein Baryummetasilikat BaSiO₄ mit 6 Mol. Wasser sich in krystallisiertes BaSiO₄·6H₂O unter Erhärten umwandelt, wichtig, da ein analoger Prozeß beim Kalksilikat CaSiO₃ zu erwarten wäre. Es würde dann die Erhärtung derjenigen des Gipses entsprechen, die ja auch nur auf Hydratation beruht.

Entgegen diesen Autoren, die chemische Prozesse als den Grund des Abbindens ansehen, suchen ihn andere in physikalischen Vorgängen. In Krystallisationen: Wolters¹³⁰⁾ 1874, Le Chatelier¹¹⁵⁾ 1885, Levoir¹³¹⁾

1886, Le Chatelier¹³²⁾ 1892, Erdmenger¹²⁰⁾ 1893, Rebuffat¹²⁷⁾ 1899.

Hauenschild¹³⁴⁾ 1881 sieht in dem Erstarren der Colloide, die beim Anmachen entstanden seien, den Grund des Abbindens und Erhärtens.

Erdmenger meint 1879¹⁰¹⁾: „Das unlösliche und Gallertartige der sich ausscheidenden Substanzen, verbunden mit den durch die vorliegende Dichte des Zementkernes vorgeschriebenen, sehr komprimierend wirkenden engen Raumverhältnissen bewirke das Erhärten.“ 1881¹³³⁾ meint er, der aufquellende Kalk drücke die entstandene Gallerte in alle Poren und bewirke so die Erhärtung.

Heldt¹²⁸⁾ 1865, Erdmenger¹¹⁴⁾ 1880 führen sie auf das Austrocknen zurück.

Winkler¹²⁵⁾ 1865, Le Chatelier¹¹⁵⁾ 1885 meinen, die chemischen Erscheinungen seien die Ursache der physikalischen Erhärtung.

Nicht näher definierte physikalische Vorgänge nehmen Knapp¹³⁶⁾ 1873, Wolters¹³⁰⁾ 1873, Michel¹³⁴⁾ 1886, Jex¹¹⁶⁾ 1900 an.

Von den physikalischen Hypothesen ist wohl die von Michaelis¹³⁸⁾ 1899 aufgestellte Theorie am bekanntesten, die ihre Begründung in den von diesem Forscher angestellten Versuchen hat, bei denen Kieselsäure in Kalkwasser ihr Volumen ungewöhnlich stark vermehrt haben soll. Diese Erscheinung, auf die schon Hauenschild¹³⁴⁾ 1881 hinwies, ist von einzelnen Forschern bestätigt worden, die Mehrzahl aber konnte solche Quellungserscheinungen nicht beobachten. Auch unsere Versuche verliefen bisher negativ. Es ist also ganz klar, daß die Erscheinung nur unter bestimmten Versuchsbedingungen eintritt. Genaue Vorschriften hat Michaelis nicht mitgeteilt, bezw. die Angaben immer wieder geändert. Nun kann man aber daraus entnehmen, daß er die Quellung dann bekam, wenn er 4 g reaktionsfähige Kieselsäure in 1 Liter Kalkwasser == 1,3 g Ca(OH)₂ gab, also einen Überschuß an Kieselsäure hatte; hielt er das Kalkwasser aber dauernd durch eine eingehängte Kalkpatrone gesättigt, so entstanden die von ihm angegebenen Calciumsilikate, von denen er die Quellung nicht direkt behauptet. Ist dem so, dann liegt nur die Erscheinung vor, daß ein festes Gel der Kieselsäure in Wasser gequollen ist, wie es in der Tat geschieht*), denn es sind ja nur geringe Mengen Kalk in Lösung, die alsbald verbraucht werden. Die Silikate aber quellen nicht.

*) van Bemmelen, Zeitschr.f.anorg. Chem. 18 (1896) 233—356.

Le Chatelier¹³⁸⁾ nimmt an, daß die Quellung ähnlich wie bei einem Schwamm vorgehe, nämlich durch Aufblähen infolge des eingesaugten Wassers. Daher steigt auch das Volum des Kalkwassers nicht, wenn man Kieselsäure unter Kalkwasser in eine Röhre gibt. Im Gegenteil, es findet eine Volumverminderung statt.

Jedenfalls muß diese eigenartige Erscheinung noch sehr genau studiert werden.

Die Einwirkung der Kohlensäure und die Bildung kohlensauren Kalkes halten fast alle Autoren für förderlich, um hohe Dichte und Härte zu erreichen; Bauer¹⁴⁰⁾ 1858, Landrin¹⁴¹⁾ 1883 und Kowalewski¹⁴¹⁾ 1889 halten sie sogar für den Hauptfaktor. Auf die Bildung von basisch kohlensaurem Kalk führen das Erhärten zurück Minard 1823, Fuchs⁴⁾ 1829, Villeneuve 1850. Letzterer meint, daß überhaupt alle elektronegativen Körper, die mit Kalk eine wasserunlösliche Verbindung eingingen, hydraulisch erhärteten.

Ihnen gegenüber wiesen Vicat 1823 und 1856, Berthier 1823, Rivot u. Chatoney¹²¹⁾ 1856 nach, daß die Bildung basisch kohlensauren Kalkes kein wesentliches Erfordernis der Erhärtung sei, und Schuliatschenko¹⁴²⁾ griff 1872 die Frage wieder auf und entschied sie endgültig.

All diese Spekulationen, die auf der Beobachtung einer einzelnen, dazu in der Mehrzahl der Fälle noch nicht einmal sicher nachgewiesenen Tatsache beruhen, sind mit großer Vorsicht aufzunehmen. Die ablaufenden Prozesse scheinen nämlich ebenso mannigfaltig als verwickelt zu sein; denn da man im allgemeinen berechtigt ist, anzunehmen, daß die Wärmetönungen den ablaufenden Prozessen annähernd entsprechen und Ostwald und Blank in der schon erwähnten Arbeit bei ihren Messungen fanden, daß nach 6 Stunden über $\frac{1}{2}$ der gesamten Wärmemenge aufgetreten waren, dann ein Abfall, nach 5 bis 7 Tagen aber ein neuer Anstieg der Wärmeentwicklung eintrat, so darf man daraus schließen, daß der Hauptprozeß des Abbindens nach 6 Stunden bei dem von ihnen untersuchten Zement beendet war und nun im weiteren Verlaufe des Erhärteins einsetzte. Bei diesem trat dann am 5.—7. Tage irgend eine Veränderung ein, vielleicht begann ein neuer Vorgang. Aus den Versuchen von Meyer-Mahlstatt¹⁴⁴⁾ 1901, welche ergaben, daß im Moment des Abbindens die elektrische Leitfähigkeit der Zementmasse stark zurückgeht, könnte man auf einen plötzlich einsetzenden Vorgang schließen. Das trifft aber wohl nicht in dem Sinne zu. Denn beim Abbinden bildet sich eine starre Verbindung zwischen den einzelnen bisher allseitig von

Flüssigkeit umgebenen kleinsten Teilchen; dadurch aber entsteht gewissermaßen ein Diaphragma mit mehr oder weniger feinen Poren, und somit muß der Widerstand steigen, weil der Querschnitt des Flüssigkeitsleiters plötzlich stark verringert wird.

Auch hier können wiederum als die besten Untersuchungen die mikroskopischen von Erdmenger¹⁴⁴⁾ 1880, Le Chatelier, Törnebohm und Hauenschmidt gelten, soweit die tatsächlichen Feststellungen in Betracht kommen. Sie konnten in erhärteten Zementen und Betons Ca(OH)_2 -Krystalle sicher nachweisen. Daneben fanden sich unzersetzte Teilchen der ursprünglichen Masse, umgeben und verbunden durch amorphe und krystallinische andere Gebilde, die teils durchsichtig, teils trübe, teils gefärbt erschienen. Die Identifizierung dieser Bestandteile gelang nicht; auch fehlt dazu genügendes, namentlich folgerichtig gesammeltes Beobachtungsmaterial. Die Arbeiten leiden darunter, dass sie nicht auf Proben verschiedenster Herkunft, Behandlung, Alterung etc. ausgedehnt worden sind. Dies übersteigt auch wohl die Kräfte des einzelnen; es müßte sich eine Zentralstelle mit guter Ausrüstung viele Jahre systematisch damit befassen.

Die Feststellungen sind trotzdem sehr wichtig, denn aus ihnen würde hervorgehen, daß einige Bestandteile des gebrannten Zementes sich im abgebundenen selbst nach 20 Jahren unverändert wiederfinden und durch amorphe aus den veränderten Teilen entstandene Massen verkittet sind, von denen einige allmählich krystallisieren. Ob diese anfangs amorphe Masse Kieselsäure ist, erscheint sehr fraglich, da noch kein Übergang amorpher Kieselsäure in krystallinische bei gew. Temperatur sicher beobachtet worden ist. Auch die Angaben Daubrées, Experimentalgeologie, S. 138, u. Brauns, Chem. Mineralogie, Leipzig, Tauchnitz (1896), S. 275, erscheinen nicht einwandfrei. In beiden Fällen dürfte irgend ein Silikat vorliegen.

Über die Rolle, die der Zuschlag zum Beton, die Füllmittel, der Kies, die alliages, wie sie John 1818 nennt, beim Erhärten spielen, sind in jüngster Zeit von Michaelis¹⁴⁵⁾ 1896, Schuliatschenko 1897—1903, Schott¹⁴⁶⁾ 1903 wertvolle Versuche angestellt worden. Schon John 1818, Vicat 1820, Berthier 1822 haben darüber gearbeitet. Aber weder von den älteren, noch den jüngeren Autoren ist die Frage endgültig gelöst worden. Namentlich ist nicht entschieden, ob das Füllmaterial oder welcher Teil desselben an der chemischen Umsetzung teilnimmt.

Es erübrigt nun noch von denen zu berichten, die sich über die Schwierigkeit einer

Erklärung der Erhärtungserscheinungen mit einem Vergleich forthelfen. Berthier¹⁴⁷⁾ 1822, Michaelis¹⁴⁸⁾ 1893 vergleichen die Erscheinungen beim Erbären von Portland-Zement mit der Wirkung des Leimes, der Firnisse etc. Auch schöne Wortefehlendan nicht! „Staitochemie“: Schafhäut¹⁴⁸⁾ 1851; „Capillaraffinität“: Fremy¹⁴⁹⁾ 1868; „Verfilzung“, „Verkittung“: Erdmenger¹⁵⁰⁾ 1878; „Flächenadhäsion“: Hauenschildt¹⁵¹⁾ 1881; „Juxtaposition“ und „Flächenattraction“: Michaelis¹⁴⁶⁾ 1893. „Wo eben die Begriffe fehlen, da stellt ein Wort zu rechter Zeit sich ein!“

Von den angeführten Anschauungen, die durch Versuche belegt sind, kann vorerst, weil man eigentlich nur auf Analogieschlüsse angewiesen ist, keine einzige weder als bewiesen angesehen, noch auch direkt verworfen werden. Denn die Erhärtung durch Bildung basischer Salze ist in anderen Fällen wohlbekannt, z. B. bei Bleipasten, ebenso die durch Hydratation, wie bei Gips. Auch eine Verkittung durch Krystallisation, wie sie ja jedes Stück Zucker zeigt, unterstützt noch durch Austrocknung bei Luftbauten, erscheint durchaus plausibel. Und wenn man beobachtet, zu welch festen Stücken gallertige Kiesel säure eintrocknet, so wird man zugeben müssen, daß sie auch indifferente Stoffe sehr fest wird zu vereinigen vermögen.

Indessen bewiesen ist noch keine dieser Vorstellungen, von denen vermutlich mehrere nebeneinander wirken werden, und noch weniger ist festgestellt, welche Körper als erhärtend, welche nur als Ballast, als Zuschlag ähnlich wie Sand oder Kies, also als wesentlich indifferent zu betrachten sind.

Auch hier können nur systematische Untersuchungen, bei denen aber nicht unternommen werden darf, auch alle Voraussetzungen zuerst sorgfältig zu prüfen, zu einer Entscheidung führen. Denn das ist ja der immer wieder gemachte Fehler, daß irgend welche Annahmen über Konstitution oder Reaktion gemacht und daraus irgend welche einseitige Schlüsse über Wasseraufnahme oder Verhalten gegen Reagentien etc. gezogen werden, ohne die Stichhaltigkeit der gemachten Annahme nachzuweisen. Die Reaktionen können nebenher auch noch in ganz anderer Weise verlaufen, als angenommen, und dann sind eben alle Schlüsse hinfällig.

Das Gesamtresultat unserer Ausführungen ist also, was die Möglichkeit betrifft, in wirklich wissenschaftlich einwandfreier Weise die Vorgänge bei Darstellung und Verarbeitung von Portlandzement schon heute wiederzugeben, ein durchaus negatives. Das bisher vorliegende Material gestattet noch in keiner

Weise die Aufstellung einer umfassenden Zementtheorie.

Was aber das Trostreiche an diesem eigentlich betrübenden Resultat ist: wir kennen für jedes Stadium die Mittel und Wege, auf denen gesicherte Ergebnisse gewonnen werden können; ferner liegen doch zahlreiche sicher festgestellte Tatsachen vor, die gestatten, auf vereinzelte Fragen bestimmte Antwort zu geben. Es ist also nur eine Frage der Zeit und der vorhandenen Hilfskräfte und Mittel, zu völliger Klarheit über alle Fragen zu gelangen.

Ein wesentliches Mittel hierzu ist auch schon die Kenntnis der falschen Wege und Methoden, auf welche wir daher mit Nachdruck hingewiesen haben. Deutn viele der Arbeiten, in welchen aus ungenügend oder ohne ausreichende Kenntnis ev. Nebenreaktionen angestellten Versuchen die weitgehendsten Schlüsse gezogen werden, treten in einem solch bestechenden Gewande und mit dem Anschein tiefster Gelehrsamkeit auf, daß es demjenigen, der ungeübt oder weniger imstande ist, umfassende und eindringende Kritik zu üben, gar nicht möglich ist, die tatsächlichen Unrichtigkeiten zu erkennen. Abgesehen davon, daß so irrtümliche Anschauungen verbreitet werden, bedeutet die jetzige Art der Forschung eine Zersplitterung der Kräfte und eine Verschwendung von Arbeit, die, auf dem richtigen Wege und nach einheitlichem Plane vorgehend, in wenig Jahren äußerst ersprißliche Resultate würden zeitigen können. Hierzu die Anregung zu geben, war der Zweck dieser Arbeit. Der Rahmen einer Zeitschrift verbot es, auf die einzelnen angeführten Arbeiten genauer einzugehen und die Mittel und Wege, auf denen die verschiedenen Autoren ihre Resultate erhielten, auch im einzelnen einer genauen Kritik zu unterwerfen. Aus demselben Grunde haben wir Arbeiten, die für die Entscheidung der Konstitutionsfrage nur Nebensächliches bringen, hier nicht angeführt und kein ausführliches Literaturverzeichnis gegeben. Wir behalten uns vor in einer späteren Buchausgabe weitere Einzelheiten zu bringen.

Wenn wir im Lauf dieser Arbeit nachweisen mußten, daß die Resultate vieler verdienter Forscher vor der strengen wissenschaftlichen Kritik nicht bestehen können, so muß wohl beachtet werden, daß diesen Forschern selbst daraus kein Vorwurf gemacht werden darf. Auf anorganisch chemischen Gebieten giebt es keine alterproven und genau studierten Forschungsmethoden und -Reaktionen, wie sie dem Organiker zahlreich zu Gebote stehen; auch fehlt der Leitfaden, den eine sichere und einfach zu hand-

habende Theorie bietet. So muß für jede Schwierigkeit erst die Methode gefunden und erprobt werden, durch die man sie überwinden kann. Die theoretischen Anschauungen, welche gerade hier besonders in Betracht kommen, sind aber erst in neuerer Zeit gefunden worden, und sie beginnen erst in allerjüngster Zeit in die Kreise der Technik Eingang zu finden. Diese Anschauungen werden die Weiterarbeit wesentlich erleichtern. Das Feld aber überhaupt urbar gemacht und eine Menge Beobachtungsmaterial gesammelt zu haben, bleibt immer das Verdienst der früheren Forscher, mögen wir heute auch genötigt sein, die Wege anders zu ziehen und das erarbeitete Material anders zu erklären.

Nachschrift. Während vorstehende Arbeit schon im Druck war, erschien eine Veröffentlichung des Herrn Cifford Richardson (Tonindustrie-Zeitung 27 (1903) 941—944, No. 58) über außerordentlich wertvolle, groß angelegte und systematisch durchgeföhrte Untersuchungen an reinen und gemischten Silikaten, Aluminaten etc. im Schmelzfluß mit Hilfe des Mikroskopes nach Vorgang von Le Chatelier und Törnebohm. Die Arbeit bewegt sich genau in den Bahnen, die wir vorstehend für Klinkeruntersuchungen vorschlugen und in den letzten Tagen ebenfalls experimentell beschritten hatten. Die genannten Arbeiten und die unseren (vgl. Zeitschrift f. anorgan. Chem. Bd. 34 und 35, 1903) ergänzen sich aufs beste, indem diejenigen des Herrn Richardson die Entstehung der im Zement vorhandenen Silikate etc., die unseren deren Zersetzung durch Wasser u. s. w. studieren.

Die zitierte Veröffentlichung geht in den Schlußfolgerungen allerdings über die experimentellen Feststellungen hinaus und ist da in Einzelheiten anfechtbar. In diesen Punkten werden aber die eigenen weiteren Experimente des Herrn Richardson selbst die nötigen Einschränkungen ergeben.

Litteratur.

T.-Z. heißt Tonindustrie-Zeitung.

C. r. - Comptes rendus.

J. - Jahresbericht (Vieweg & Sohn).

I.

1. Müller, Rüdersdorf T.-Z. 1903.
2. Vicat, Ann. de chim. et phys. 1820, S. 365.
3. Berthier, Ann. de chim. et phys. 1822, S. 62.
4. Fuchs, Gesammelte Schriften. München. S. 113.
5. Zulkowsky, Zeitschrift des niederösterr. Ingenieur-Ver. 1863.
6. Heldt, J. pr. Ch. 94, S. 129.
7. Michaelis, J. pr. Ch. 100, S. 257—303.

8. Erdmenger, T.-Z. 1879, No. 1, 19, 20, 49.
9. Fremy, C. r. 60, S. 993.
10. Schuliatschenko, Dingl. Journ. 194, S. 355.
11. Newberry, T.-Z. 1898, S. 879.
12. Le Chatelier, C. r. 94, S. 867.
13. Michel, J. pr. Chem. 33, S. 548.
14. Törnebohm, Kongreß des intern. Verb. f. Materialprüfung, Stockholm 1897.
15. Jex, T.-Z. 1900, S. 1856 u. f.
16. Le Chatelier, Bul. de la soc. chim. 41, S. 377.
17. Erdmenger, Chemiker-Ztg. 1893, S. 982.
18. Rebuffat, Gazetta Chim. ital. 28, Teil II.
19. Zulkowsky, Chem. Ind. 1901, S. 290 und Broschüre 1901.
20. Sur la dissociation des produits hydrauliques. Sept. 1901.
21. Rivot und Chatoney, C. r. 153, S. 302 und 785.
22. A. Meyer, Bulletin Boucarest 1901, No. 6. T.-Z. 1902, S. 1895.
23. Ludwig, T.-Z. 1901, S. 2084.
24. Le Chatelier, Bul. de la soc. chim. 42, S. 82.
25. Kosmann, T.-Z. 1902, S. 1895.
26. Clifford-Richardson, T.-Z. 1902, S. 1928.
27. Michaelis-Versammlung des Ver. deutsch. Portl.-Zem.-Fabr. 1903.
28. Winkler, Journ. f. pr. Chem. 67, S. 444.
29. Heldt, J. pr. Chem. 94, S. 202—237.
30. Kosmann, J. 1895, S. 237.
31. Jex, T.-Z. 1900, S. 1856, 1886, 1919.
32. Michaelis, T.-Z. 1900, S. 860.
33. Hart, T.-Z. 1900, S. 1674.
34. Winkler, Chem. Zentralblatt 1858, S. 482.
35. Levoir, Rec. des trav. chim. des Pays Bas 1886, S. 59.
36. Feichtinger, Dingl. Journ. 174, S. 437.
37. Winkler, Dingl. Journ. 175, S. 208.
38. Fremy, C. r. 67, S. 1205.
39. Schott, Dingl. polyt. Journ. 202, S. 434.
40. Landrin, Compt. rend. 96, S. 156, 379, 841, 1229.
41. Hauenschildt, T.-Z. 1895, S. 239.
42. Zulkowsky, T.-Z. 1898, S. 285.
43. Feichtinger, Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1858, S. 69.
44. Oddo und Manselle, Gaz. ital. 25, S. 101.
45. Knapp, Dingl. polyt. Journ. 265, S. 184.
46. Tomei, T.-Z. 1895, S. 177.
47. Wormser, T.-Z. 1900.
48. Hart, T.-Z. 1900, S. 1674.
49. Parsons, Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1888, S. 585.
50. Mason, J. Americ. Chem. Soc. 16, S. 733 bis 735.
51. Rebuffat, T.-Z. 1899, S. 782, 823, 883, 900.
52. Candlot, T.-Z. 1892, p. 890.
53. Levoir, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 1885, S. 55.
54. Feichtinger, Dingl. polyt. Journ. 174, S. 437.
55. Hart, T.-Z. 1898, S. 659.
56. Wormser und Spanjer, T.-Z. 1899, S. 1785.
57. Michel, J. pr. Chem. 33, S. 548.
58. Steuer, T.-Z. 1899, S. 1604.
59. Meyer-Mahlstatt, Prot. des Ver. deutsch. P. C. F. 1901.
60. Törnebohm, Kongreß des intern. Verb. für Materialprüfung, Stockholm 1897.
61. Ljamin, Prot. des Ver. deutsch. P. C. F. 1898, S. 52.

62. Fresenius, Prot. des Ver. deutsch P. C. F. 1900.
 63. Ostwald, Rigaische Industriezeitung 1883.
 64. Hart und Meyer, T.-Z. 1895.
 65. Zulkowsky, Ber. d. österr. chem. Ges. 1889, S. 57.
 66. Michaelis, T.-Z. 1900, S. 861.
 67. Feichtinger, Über die chem. Eigen-
schaften mehrerer bayer. hydr. Kalke im Verhlt. zu
Portl. Zem. München 1858.
 68. Erdmenger, T.-Z. 1879 No. 1, 14, 20, 49.
 69. Hart, T.-Z. 1900.
 70. Schönaich-Carolath, Chem. Centr. 1866,
S. 1062.
 71. Zsigmondy, Chem. Centr. 94, S. 1064.
 72. Fremy, C. r. 60, S. 993.
 73. Foy, Ann. ind. 1887, S. 90.
 74. Ludwig, T.-Z. 1901, S. 2084.
 75. Kuhlmann, C. r. Mai 1841.
 76. Erdmenger, Dingl. Journ. 218, S. 507.
 77. Knipp, Östr. Zeitschrift für Berg- und
Hüttenwesen 1865, No. 40 und 41.
 78. Mann, T.-Z. 1877, No. 26 und 30.
 79. Michaelis, Journ. f. prakt. Chem. 100,
S. 257—303.
 80. Erdmenger, T.-Z. 1878, S. 232, 250,
259, 378.
 81. Le Chatelier, T.-Z. 1892, S. 1032.
 82. Erdmenger, Chem.-Zeit. 1894, S. 1064.
 83. Vicat, Ann. de chim. et phys. 1820.
 84. Michaelis, T.-Z. 1892, S. 403 und 124.
 85. Schuliatschenko, Chemic. News 1869,
S. 190.
 86. Hewitt, T.-Z. 1893, S. 211.
 87. Hart, T.-Z. 1901, S. 1157.
 88. Le Chatelier, C. r. 94, S. 867.

II.

89. Erdmenger, Dingl. pol. Journ. 215,
S. 578.
 90. Heintzel, T.-Z. 1898, S. 80.
 91. Tomei, Protokoll des Ver. deutsch. P.-Z. F.
1880.
 92. Levoir, Recueil des trav. chim. des Pays-
Bas 1886, S. 59.

III.

93. Fuchs, Gesammelte Schriften. München
1829, S. 113.
 94. Knauss, Württembergisches Gewerbeblatt
1855, No. 4.
 95. Rivot und Chatoney, C. r. 153, S. 302
und 785.
 96. Schuliatschenko, Chemic. News 1869,
S. 190.
 97. Knapp, Dingl. Journ. 265, S. 184.
 98. Perodill, Dingl. Journ. 255, S. 76.
 99. Le Chatelier, Bull. de la soc. chim. 42,
S. 82.
 100. Zulkowsky, Erhärtungstheorie der nat.
und künstl. hydr. Bindemittel. Broschüre 1901.
 101. Erdmenger, T.-Z. 1879, No. 1, 19,
20, 49.
 102. Hauenschildt, Wochenschr. d. nieder-
östr. Gew. Ver. 1881, S. 271.
 103. Rinne, T.-Z. 1889, S. 408.
 104. Feichtinger, Bayer. Kunst- u. Gewerbe-
blatt 1858, S. 69.
 105. Meyer-Mahlstatt, Protokoll des Ver.
deut. P. C. F. 1901.
 106. Jex, T.-Z. 1900, S. 1856, 1886, 1919.
 107. Erdmenger, T.-Z. 1880.
 108. Michaelis, Chem. Zeit. 1893, S. 1243.
 109. Heldt, J. pr. Ch. 1894, S. 129 u. 202
bis 237.

IV.

110. Schoch, T.-Z. 1895, S. 46.
 111. Tetmayer, Deutsche Töpfer- u. Ziegler-
Zeit. 1883, S. 234.
 112. Michel, Journ. f. prakt. Chem. 33, S. 548.
 113. A. Meyer, Bulletin Boucarest 1901, No. 6.
 114. Erdmenger, T.-Z. 1880, No. 1—42.
 115. Le Chatelier, Bull. de la soc. chim.
42, p. 82.
 116. Jex, T.-Z. 1900, S. 1856—1919.
 117. Landrin, Compt. rend. 96, p. 156, 379,
841, 1229.
 118. Michaelis, Journ. prakt. Chem. 100,
S. 257—303.
 119. Michaelis, Verhandlungen des Ver. zur
Beförderung des Gewerbesleßes 1896, S. 317.
 120. Erdmenger, Chemiker Zeit. 1893, S. 982.
 121. Rivot u. Chatoney, Compt. rend. 153,
p. 302 u. 785.
 122. Kuhlmann, Compt. rend. Mai 1841.
 123. Berthier, Ann. de chim. et phys. 22,
p. 62.
 124. Fremy, Compt. rend. 60, p. 993.
 125. Lieven, Archiv für die Naturkunde von
Livland, Estland u. Kurland IV, S. 45.
 126. Michaelis, Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1880.
S. 194.
 127. Rebuffat, T.-Z. 1899, S. 782, 823,
853, 900.
 128. Heldt, Journ. f. prakt. Chem. 94, S. 124
bis 161.
 129. Vicat, Ann. de chim. et phys. 5, S. 387.
 130. Wolters, Dingl. Journ. 214, S. 392.
 131. Levoir, Rec. des trav. chim. des Pays-
Bas 1886, p. 59.
 132. Le Chatelier, T.-Z. 1892, S. 1032.
 133. Erdmenger, T.-Z. 1881, S. 782, 823,
883, 900.
 134. Hauenschild, Wochenschr. d. nieder-
östr. Gew.-Ver. 1881, S. 271.
 135. Winkler, Dingl. Journ. 175, S. 208.
 136. Knapp, Aut. Bericht der Wiener Welt-
ausstellung 1873, III, Abt. I, p. 566—595.
 137. Michel, Journ. f. prakt. Chem. 33, S. 548.
 138. Michaelis, Bericht des internat. Verb.
1898 u. Protokoll des Ver. d. P.-Z. F. 1899.
 139. Le Chatelier, T.-Z. 1900, S. 1144.
 140. Bauer, Wien. akad. Ber. 30, S. 226.
 141. Kowalewsky, T.-Z. 1887, S. 728.
 142. Villeneuve, Compt. rend. 31, 55 u. 68,
S. 389.
 143. Schuliatschenko, Dingl. Journ. 205,
S. 335.
 144. Meyer-Mahlstatt, Protokoll des Ver.
d. P. C. F. 1901.
 145. Schott, Versammlung des Ver. d. P.-Z. F.
1903.
 146. Michaelis, Chem.-Zeit. 1893, S. 982.
 147. Berthier, Ann. de chim. et phys. 22,
p. 62.
 148. Schafhäutl, Dingl. Journ. 122.
 149. Fremy, Compt. rend. 67 u. 1203.
 150. Erdmenger, T.-Z. 1878, S. 232, 250,
259, 378.

Zwischenreaktionen.

Von F. Riedel.

Die Idee des beweglichen Gleichgewichts
gehört zu denjenigen Irrtümern der Chemie,
die noch nicht allseitig als solche erkannt
sind. Vom atomistischen Standpunkte erklärt