

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 44.

## Über die Hydratation des Portland-Zements.

Von Privatdozent Dr. Paul Rohland.

Mehrfach schon habe ich darauf hingewiesen, daß bei Hydrationsreaktionen, welchen sich Erhärtungsvorgänge anschließen, die Wirkung katalytischer Substanzen, sobald eine bestimmte, von dem sich hydratisierenden Stoffe und dem betreffenden Katalysator abhängige Grenze in Bezug auf die Konzentration seiner Lösung erreicht ist, das Zeichen wechseln kann und statt der erwarteten Beschleunigung eine wiederum mit wachsender Konzentration der Lösungen steigende Verzögerung und umgekehrt eintritt. Auch katalytische Stoffe, welche in verdünnten Lösungen sich indifferent verhalten, können in stärkerer Konzentration positive oder negative Wirkungen erzielen. Natriumchlorid, welches weder die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates, des Calciumsulfates, des Stückgipses noch die der zweiten anhydridischen Modifikation, des Estrichgipses in verdünnter Lösung beeinflußt, erweist sich, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, bei beiden Hydratationen in größerer Konzentration — etwa von 11-proz. Lösungen an — als intensiver negativer Katalysator.

Eine andere derartige Umkehrung eines positiven Katalysators nach der entgegengesetzten Richtung habe ich bei Hydratation des Portland-Zementes beobachtet<sup>2)</sup>. Auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion übt wechselnden Einfluß — und zwar zuerst beschleunigenden, alsdann verzögernden — Aluminiumchlorid aus. Der Wendepunkt der Beeinflussung dieses Katalysators liegt bei Lösungen des Aluminiumchlorids, deren Prozentgehalt etwas größer als 7 ist, wie aus der Tabelle I hervorgeht.

In der ersten Kolumne der nachstehenden Tabelle ist die Temperatur des verwendeten Portland-Zementes, in der zweiten die des Wassers beziehungsweise der gebrauchten Lösung angegeben; es folgt dann die Wasserwendung, der Prozentgehalt der Lösung, der Prozentgehalt des Portland-Zementes an

dem betreffenden Katalysator; mit  $\vartheta$  ist die Hydrationszeit, in Minuten und Sekunden ausgedrückt, bezeichnet als Mittel mehrerer Beobachtungen; dieselbe wurde mit Hilfe der Vicatschen Nadel bestimmt; unter den Bemerkungen ist die Zimmertemperatur, falls sie die normale, 17°, überschritt oder darunter blieb, notiert.

Tabelle I.  
Versuchsreihe mit Aluminiumchlorid: AlCl<sub>3</sub>.  
Portland-Zement: D.

t <sub>PZ</sub> Grad	t <sub>L</sub> Grad	H <sub>2</sub> O- Ver- wend- ung Proz.	Proz. L	Proz. PZ	$\vartheta$	Be- merkungen Zimmer- temperatur Grad
19,5	19,8	23	0	0	308'	—
21,5	19,8	23	0,497	0,149	284'	—
18,8	18,0	23	1,31	0,390	233'	23
17,7	17,5	23	2,50	0,799	127'	—
19,3	18,4	23	4,00	1,23	91'	18
19,7	18,6	23	5,50	1,70	68'	—
19,5	19,8	23	7,4	2,36	210'	—
18,4	18,8	23	8,5	2,72	229'	22
19,5	19,2	23	9,0	2,91	299'	—

Da die Beeinflussung des Katalysators und der Sinn derselben nicht nur von seiner Konzentration, sondern auch von der Zusammensetzung des sich hydratisierenden Stoffes abhängig ist, so erscheint ein Blick auf das Analysenresultat des angewendeten Portland-Zementes nicht überflüssig, obwohl dieselbe über die in ihm enthaltenen Verbindungen nur Vermutungen zuläßt, keine Gewißheiten ausspricht.

Die Zusammensetzung des Portland-Zementes D. war die folgende:

Glühverlust	0,50
SiO <sub>2</sub>	22,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,15
CaO	63,00
MgO	1,62
SO <sub>3</sub>	1,27

Alkali nicht bestimmt.

Die gleiche Beobachtung, aber im entgegengesetzten Sinne hat E. Candlot<sup>3)</sup> bei dem Calciumchlorid gemacht; verdünnte Lösungen wirken retardierend auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserbindung; das ist eine der Ursachen, daß das Meerwasser als schwacher negativer Katalysator dem

<sup>1)</sup> Zeitschr. Baumaterialienkunde 1902. VII. 13.

<sup>2)</sup> Habilitationsschrift: Der Portland-Zement vom physikalisch-chemischen Standpunkte.

Portland-Zement gegenüber sich betätigt; denn die im Meereswasser enthaltenen Salze, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat, setzen sich mit dem im Zement enthaltenen Calciumoxyd bez. -hydrat zu Calciumchlorid und Calciumsulfat um.

Dagegen ist die Beeinflussung konzentrierter Lösungen von Calciumchlorid wiederum eine positive; sie beschleunigen die Hydratationsgeschwindigkeit etwa von 10 Proz. an, wie aus nachfolgenden Versuchen hervorgeht.

*Tabelle II.*  
Versuchsreihe mit Calciumchlorid.  
Zement: D.

$t_Z$ Grad	$t_L$ Grad	H <sub>2</sub> O- Ver- wendung Pros.	Proz. L	Proz. PZ	9	Be- merkungen Zimmer- temperatur Grad
16,8	15,2	23	0	0	570'	15
14,5	15,0	23	11,10	3,33	215'	13
15,5	15,8	23	12,66	3,79	185'	15 - 16
14,7	14,9	23	14,1	4,23	87'	13 - 14
14,5	17,2	23	16,6	4,98	25'	13 - 14
14,8	15,0	23	20,0	6,00	16'	15 - 16
14,4	14,7	23	25,9	7,77	4 - 5'	15 - 16

Die Anordnung der vorstehenden Tabelle ist die gleiche wie die der Tabelle I.

Der Zement D hatte längere Zeit an der Luft gelagert, sodaß seine Hydratationszeit von 307' auf 570' gestiegen war.

Das gleiche Verhalten wie Aluminiumchlorid zeigte wiederum Natriumcarbonat; in verdünnter Lösung etwa bis zu 4 Proz. wirkt es als stark beschleunigende katalytische Substanz; darüber hinaus macht sich eine mit steigender Konzentration wachsende Verzögerung bemerkbar. Doch wird die Lage dieses Wendepunktes je nach der verschiedenen „Konstitution“ der einzelnen Portland-Zemente veränderlich sein müssen; zunächst wurde die katalytische Wirkung des Natroncarbonates an einem „Langsambinder“ geprüft.

Zunächst ergaben einige Vorversuche das folgende Resultat:

*Tabelle III.*  
Versuchsreihe  
mit Natroncarbonat (wasserfrei).  
Zement: M.

$t_Z$ Grad	$t_L$ Grad	H <sub>2</sub> O- Ver- wendung Pros.	Proz. L	Proz. PZ	9	Be- merkungen Zimmer- temperatur Grad
17	19	25,9	0	0	170'	—
18	19	25,9	3,99	1,381	9'	19
17	18	25,9	7,40	2,723	24 - 25'	—
19	17	25,9	10,71	4,030	55'	—
18	19	25,9	fest	1,381	13'	—

Die Konzentration des Katalysators, bei welcher die Änderung des Sinnes der Hydratationsgeschwindigkeit eintritt, dürfte bei dem Portland-Zement M bei etwas über 4-proz. Lösungen liegen; alsdann erfolgt proportional approximativ der steigenden Konzentration des Katalysators eine Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit. Der zuletzt notierte Versuch wurde statt mit Lösungen des Katalysators mit festem Natroncarbonat ausgeführt; es zeigte sich, daß bei Verwendung der gleichen Menge einmal im gelösten Zustande und dann in der festen Formart die katalytische Wirkung nicht die gleiche ist. Vielmehr ist die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit durch den vorher gelösten Katalysator eine größere; es deutet das auf die Ursachen der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit durch katalytische Substanzen hin: Katalysatoren, im festen Aggregatzustand hinzugesetzt, wirken weniger intensiv als gelöste, da sie erst vollständig gelöst sein müssen, um ihre Wirkung zur Geltung zu bringen. So wird bei dem oben stehenden Versuch nur ein Teil, wenn auch der größere, des Natroncarbonats in Lösung gegangen sein, während der kleinere, ungelöste unwirksam bleibt. Je schwerer löslich der betreffende Katalysator ist, um so größer muß die Differenz zwischen seinen Wirkungen sein, wenn er einmal in der gelösten und dann in der festen Formart bei gleicher Konzentration verwendet wird. Da, wie weiter unten ausführlich dargelegt werden wird, als Ursache der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit komplexe Ionenbildung aufgefaßt werden muß, so findet die Tatsache, daß der feste Katalysator schwächer als der gelöste wirksam ist, eine ungezwungene Erklärung. Denn der komplexen Ionenbildung muß die möglichst vollständige Lösung des Katalysators vorausgegangen sein. Die Versuche, welche sich auf das Verhalten eines negativen Katalysators im festen und gelösten Zustande beziehen, sollen demnächst unternommen werden.

Eine ausführlichere Versuchsreihe mit dem Portland-Zement F brachte die nebenstehenden Ergebnisse.

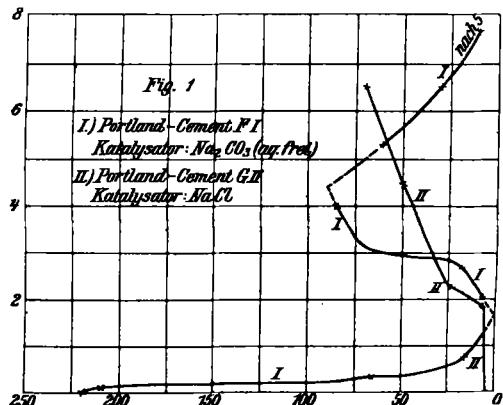
Daraus geht zunächst hervor, daß der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit um den gleichen Wert sinkt, wenn eine 2-proz. oder eine etwa 6-proz. Lösung von Natroncarbonat angewendet wurde; in beiden Fällen würde die Hydratationszeit ca. 16' betragen. Würde ferner diesem Portland-Zement gleich 2-3 Proz. Natroncarbonat zugesetzt werden, so würde der Eindruck gewahrt bleiben, als ob Natroncarbonat ausschließlich als positiver Katalysator wirken würde,

wenn nicht durch die vorausgehenden Versuche erwiesen worden wäre, daß bei einem Zusatz von 2—3 Proz. bereits seine verzögernde Wirkung zum Ausdruck kommt.

*Tabelle IV.*  
Versuchsreihe  
mit Natroncarbonat (wasserfrei).  
Zement: F.

t <sub>Z</sub>	t <sub>L</sub>	H <sub>2</sub> O-Verwendung	Proz. L	Proz. PZ	g	Bemerkungen
Grad	Grad	Proz.				Zimmer-temperatur Grad
17	19	25,9	0	0	220'	19
18	19	25,9	0,397	0,111	210'	—
18	18	25,9	0,793	0,279	65'	—
18	18	25,9	1,993	0,695	15' 30"	—
18	19	25,9	3,990	1,381	5'	19
18	19	25,9	5,66	2,056	7' 30"	—
18	19	25,9	7,40	2,723	19'	—
15	15	25,9	8,42	3,119	70'	—
17	17	25,9	10,71	4,030	85'	—

Zur übersichtlichen Darstellung sind in nebengezeichnetem Koordinatensystem auf den Abszissen die Hydrationszeiten, *g*, in Minuten und Sekunden ausgedrückt, auf den Ordinaten der Prozentgehalt der angewendeten Substanzen in Bezug auf den Portland-Zement abgetragen worden. (Fig. 1.)



Es stand nun zu erwarten, daß bei weiterer Verfolgung dieser Versuche eine mit wachsender Konzentration der verwendeten Natroncarbonatlösungen in angenehmer Proportionalität ansteigende Verzögerung der Hydrationsgeschwindigkeit auch fernerhin eintreten würde, sodaß etwa bei einem Zusatz von 9—10 Proz. der Ausgangspunkt, die Hydrationszeit von 220', wieder erreicht sein würde. Indessen bestätigte sich diese Erwartung nicht: bei Verwendung von Lösungen von über 10 Proz. tritt wiederum eine Beschleunigung der Hydrationsgeschwindigkeit, welche auch hier proportional der zugesetzten Menge zunimmt, ein,

*Tabelle V.*  
Zement: F.

t <sub>Z</sub> Grad	t <sub>L</sub> Grad	H <sub>2</sub> O-Verwendung Proz.	Proz. L	Proz. PZ	g	Bemerkungen Zimmer-temperatur Grad
18	18	26	13,79	5,303	60'	—
15	18	26	16,66	6,542	30'	—
18	19	26	19,35	7,731	10'	—
18	19	26	21,87	8,925	5'	—

Die katalytische Beeinflussung auf die Hydrationsgeschwindigkeit des Portland-Zementes F zeigt demnach in Beziehung auf den Sinn derselben einen doppelten Wechsel; die in dem Koordinatensystem aufgezeichnete Kurve, welche die Beziehungen zwischen den Beträgen der Zusätze und der Hydrationsgeschwindigkeiten ausdrückt, enthält zwei Knicke, einmal bei einem Zusatz von ca. 1,5 Proz. Natroncarbonat, und zweitens bei einem solchen von ca. 4,5 Proz. in Bezug auf den Portland-Zement. Eine etwa 4-proz. Sodalösung übt den gleichen, und zwar beschleunigenden Einfluß aus, wie eine 9-proz.: durch sie sinkt die Hydrationszeit von 220' auf 5'.

Ich erkenne die Ursache dieses anomalen Verhaltens konzentrierter Natroncarbonatlösungen in ihrer hydrolytischen Spaltung, welche nach dem Schema:



erfolgt. Wenn dieselbe auch schon in verdünnten Lösungen eintritt, so ist doch die Konzentration des dadurch gebildeten Natronhydroxyds zu gering, als daß eine Einwirkung auf die Hydrationsgeschwindigkeit stattfinden könnte. Sie tritt erst ein, wenn die Konzentration des Natronhydroxyds einen höheren Wert erreicht hat, und zwar im beschleunigenden Sinne, denn Natronhydroxyd wirkt für sich allein als positiver Katalysator, und zwar als stärkerer als Natroncarbonat in konzentrierter Lösung, sodaß der Einfluß der letzteren größtenteils überdeckt wird.

Da bisher nur auf „Langsambinder“ der Einfluß positiver Katalysatoren geprüft worden war, so schien es weiterhin von Interesse, in welcher Weise letztere auf „Raschbinder“ einwirken. Als positiver Katalysator wurde wiederum Natroncarbonat gewählt.

Wiederum entschieden zunächst Versuche diese Frage in dem Sinne, daß Natroncarbonat als positiver Katalysator auch bei „raschbindenden“ Zementen in größerer Konzentration negative Wirkungen erzielt:

Tabelle VI.  
Versuchsreihe  
mit Natroncarbonat (wasserfrei).  
Zement: U.

$t_Z$ Grad	$t_L$ Grad	H <sub>2</sub> O- Ver- wendung Proz.	Proz. L	Proz. PZ	$\vartheta$	Be- merkungen Zimmer- temperatur Grad
18	19	25,9	0	0	7—8'	—
17	17	25,9	3,99	1,381	10—11'	—
18	19	25,9	7,40	2,723	220'	19

Zunächst fällt bei diesen Versuchen auf, daß gar keine beschleunigende Wirkung des Natroncarbonates erkennbar ist; es sieht in der Tat so aus, als ob dieses Salz, statt eine beschleunigende katalytische Wirkung hervorzurufen, in diesem Falle ausschließlich die Hydratationsgeschwindigkeit zu verzögern im stande wäre. Indessen liegt dieses Verhalten, wie durch anderweitige Versuche konstatiert wurde, daran, daß die Konzentration des Katalysators gleich eine sehr hohe, nämlich 3,99, war; bei geringerer Konzentration würde auch hier zunächst der beschleunigende Einfluß des Natroncarbonates zum Ausdruck gekommen sein. So kommt es, daß bei diesem Portland-Zement ein Wechsel in der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Natroncarbonat nicht bemerkbar ist; doch würde er auch hier bei Verwendung von Lösungen von geringerer Konzentration aufgefunden werden.

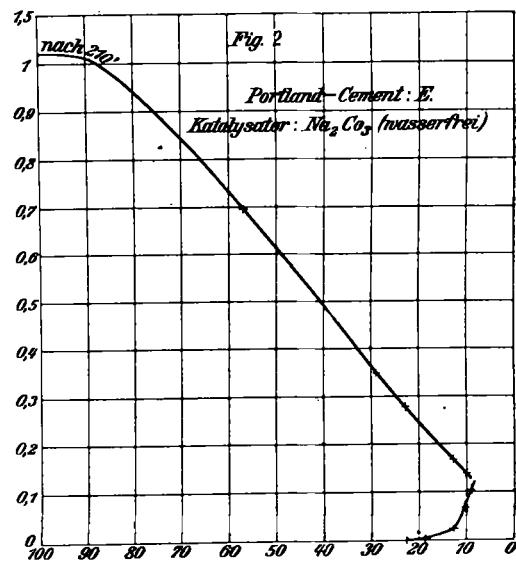
Die nachstehenden, ausführlicheren Versuche lassen das nunmehr in der Tat erkennen:

Tabelle VII.  
Versuchsreihe  
mit Natroncarbonat (wasserfrei).  
Zement: E.

$t_Z$ Grad	$t_L$ Grad	H <sub>2</sub> O- Verwen- dung Proz.	Proz. L	Proz. PZ	$\vartheta$	Be- merkungen Zimmer- temperatur Grad
19	18	25,9	0	0	22—23'	—
19	19	25,9	0,0034	0,00174	18—19'	—
16	16	25,9	0,0497	0,01747	13—14'	—
19	18	25,9	0,1996	0,0695	10—11'	16
19	19	25,9	0,299	0,1049	9'	—
19	18	25,9	0,399	0,1398	10'	—
19	18	25,9	0,497	0,1747	13—14'	—
16	17	25,9	0,793	0,2792	23'	16
18	19	25,9	0,990	0,348	29'	—
17	18	25,9	1,996	0,695	57'	18
19	18	25,9	2,991	1,049	95'	—
19	19	25,9	3,990	1,381	210'	—

Durch eine graphische Darstellung (Fig. 2), welche in der gleichen Weise wie in Fig. 1 angeordnet ist, wird die Übersicht über den Einfluß dieses positiven Katalysators auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Zementes E erleichtert werden können.

Vergleicht man die katalytischen Wirkungen des Natroncarbonates auf einen „Langsambinder“ und einen „Raschbinder“, so erkennt man, daß zwar auch bei letzterem die anfangs positive Wirkung negativ wird, aber dieser Umschlag bei viel geringerer Konzentration der katalytischen Lösung, nämlich schon bei ca. 0,4—0,45 Proz. eintritt, während derselbe bei dem Langsambinder erst bei zehnmal größerer Konzentration der Lösung, bei ca. 4 Proz., zu erkennen war.



Demnach ist der Sinn der katalytischen Wirkung nicht nur von der Konzentration des betreffenden Katalysators, sondern auch von dem Wert der Hydratationsgeschwindigkeit des Portland-Zementes an und für sich abhängig. Es erscheint wahrscheinlich, ist aber noch durch weitere Versuche zu erhärten, daß je geringer der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit an und für sich schon ist, um so größer die Konzentration der katalytischen Lösung bez. die verwendete Menge des Katalysators sein muß, damit der gewünschte Umschlag eintreten kann. So läßt sich approximativ vorausberechnen, daß ein Portland-Zement, dessen Hydratationszeit 500' beträgt, erst bei einem Zusatz von ungefähr 3 Proz. Natroncarbonat beginnen würde, sich wieder in einen „Langsambinder“ zu verwandeln. Die einfachste Erklärung für die vorher angeführten Versuche würde aber dahin lauten, daß der untersuchte „Raschbinder“ bereits soviel Natroncarbonat oder Alkali in einer anderen Form enthält, daß eine sehr geringe Konzentration der zugesetzten katalytischen Lösung notwendig ist, um die Grenze zu erreichen, jenseits welcher eine Verzögerung der Hydratations-

geschwindigkeit eintritt. Bemerkenswert ist noch die Beobachtung, daß die Steigerung der zugesetzten Mengen des betreffenden Katalysators nur sehr gering zu sein braucht, damit der Beginn der Umwandlung erkennbar wird.

Bisher also waren Fälle gefunden worden, bei denen anfänglich positive Katalysatoren von einer bestimmten Konzentration an negative Wirkungen auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Portland-Zementes auszuüben beginnen, und ein anderer, bei welchem gerade die umgekehrte Tatsache beobachtet worden ist, und zwar beides bei langsam bindenden Zementen. Während ferner auch konstatiert wurde, daß bei Raschbindern ein anfangs positiver Katalysator negativ wurde, konnte das umgekehrte Verhalten bisher bei keinem Stoffe aufgefunden werden. Dagegen ergab sich, daß ein Stoff, welcher sich der Hydratationsgeschwindigkeit des Portland-Zementes gegenüber ganz indifferent in geringer Konzentration verhält, bei größerer sie beeinflußt, und zwar verzögert. Diese Substanz ist Chlornatrium. Wenn dieses Resultat auch nicht von technischem Interesse ist — denn die Konzentrationen, bei welchen Chlornatrium wirksam zu werden beginnt, sind ziemlich hoch —, so ist es doch von hohem wissenschaftlichem Werte. Denn es zeigt wiederum die bemerkenswerte Tatsache, daß der Lösungsdruck eines Stoffes von der Konzentration eines elektrolytischen Lösungsmittels abhängig sein kann. Die entsprechenden Versuche gaben folgende Ergebnisse:

Tabelle VIII.

Versuchsreihe mit Natriumchlorid.  
Zement: G.

$t_Z$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	Proz. L	Proz. PZ	$\vartheta$	Be-merkungen
Grad	Grad	Proz.				Zimmer-temperatur Grad
18	18	25,9	0	0	4—5'	—
15	15	25,9	3,84	1,830	6'	19
16	16	25,9	6,25	2,277	25'	—
18	18	25,9	11,16	4,440	50'	—
18	18	25,9	16,16	6,542	70'	—

Die verzögernde Wirkung des Chlornatriums beginnt demnach erst mit ca. 4-proz. Lösungen, bez. einem Zusatz von 2 Proz. zum Portland-Zement.

Die graphische Darstellung dieser Versuche enthält Fig. 1.

Es war das ein überraschendes, keineswegs vorauszusehendes Resultat, da bei keiner anderen Hydratationsreaktion ein derartiges Verhalten von katalytischen Substanzen beobachtet worden war.

Endlich ergaben Versuche mit Kaliumsulfat an einem Raschbinder folgende Resultate:

Tabelle IX.  
Versuchsreihe mit Kaliumsulfat.  
Zement: U.

$t_Z$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	Proz. L	Proz. PZ	$\vartheta$	Be-merkungen
Grad	Grad	Proz.				Zimmer-temperatur Grad
17	18	25,9	0	0	7—8'	15
18	19	25,9	1,371	0,477	4' 30"	18
19	18	25,9	3,990	1,381	3'	19
17	17	25,9	b. Z.-T. ge-sättigte Lsg.		10—11'	19

Bisher schien man der Ansicht zu sein, daß alle schwefelsauren Salze bei allen Portland-Zementen eine verzögernde katalytische Wirkung geltend machen; ich habe schon darauf hingewiesen, daß Aluminiumsulfat als positiver Katalysator angesehen werden muß. Was Kaliumsulfat in diesem Falle anbetrifft, so scheint es in geringer Konzentration sogar eine beschleunigende Wirkung zu erzielen, während erst durch eine dem Sättigungspunkt nahestehende Lösung eine Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit sich bemerkbar macht.

In der folgenden Tabelle X sind die einzelnen katalytischen Stoffe in ihrer Wirkung auf „Langsam- und Raschbinder“ vergleichend zusammengestellt:

Tabelle X.

Langsam- binden	$\text{AlCl}_3$	→	←	→
	$\text{CaCl}_2$	←	→	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (wasserfrei)	→	←	
Rasch- binden	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (wasserfrei)	→	←	→
	$\text{NaCl}$	0	←	
	$\text{K}_2\text{SO}_4$	→	—	

Der Pfeil nach rechts deutet die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigende, der Pfeil nach links die dieselbe verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes, eine Null seine Wirkungslosigkeit an; in der ersten Kolumne ist die Wirkung des Katalysators in geringer, in der zweiten in großer, in der dritten in sehr großer Konzentration notiert. Außer diesen bisher untersuchten und den zahlreichen Fällen, in welchen Elektrolyte weder in verdünnter, noch in konzentrierter Lösung die Hydratationsgeschwindigkeit beeinflussen, und den anderen, in welchen positive Katalysatoren in jeglicher Konzentration positiv, negative Katalysatoren negativ bleiben, würden noch folgende Möglichkeiten vorhanden sein. Ein anfangs indifferenter Stoff könnte in größerer Konzen-

tration eine positive katalytische Eigenschaft entwickeln, also ein dem Natriumchlorid entgegengesetztes Verhalten aufweisen. Schließlich könnten Katalysatoren, die bei geringer Konzentration positives oder negatives Vorzeichen haben, bei größerer Konzentration vollständig wirkungslos sich verhalten. Der sich hydratisierende Portland-Zement kann also in bestimmten elektrolytischen Salzlösungen einen sehr variablen Lösungsdruck, der in den Einzelfällen noch von der Konzentration derselben abhängig ist, besitzen, wie weiter unten noch ausführlicher dargelegt werden wird.

Die quantitativen Beziehungen, welche zwischen der Konzentration der verwendeten Lösungen, beziehungsweise der Menge der zugesetzten Stoffe und ihrer Wirkung auf die Hydratationsgeschwindigkeit bestehen, lassen sich auch hier dahin zusammenfassen, daß zwischen beiden eine sich allerdings nur in den äußersten Grenzen haltende Proportionalität stattfindet, und zwar sowohl wenn der betreffende Katalysator eine Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit hervorruft, als auch wenn er nach Überschreitung einer bestimmten Grenze seiner Konzentration eine Verzögerung bewirkt. Selbst in dem Falle des Natroncarbonats, durch welches bei noch größerer Konzentration wiederum eine Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit veranlaßt wird, ist deutlich erkennbar, daß angenähert der Konzentration des Katalysators proportional — welcher hier infolge der hydrolytischen Spaltung des Natroncarbonats in dem neugebildeten Natronhydroxyd gesucht werden muß — die Beeinflussung der Hydratation erfolgt.

Nun hatte ich durch entsprechende Versuche in Erfahrung gebracht, daß bei einem anderen sich hydratisierenden und erhärtenden Stoffe, dem Hemihydrat des Calciumsulfates, dem Stückgips und seiner zweiten anhydridischen Modifikation — dem Estrichgips — ein Parallelismus zwischen Vergrößerung und Verkleinerung des Lösungsdruckes und Beschleunigung und Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch elektrolytische Stoffe, welche als positive und negative Katalysatoren sich betätigen, besteht. Weiterhin war die Vergrößerung der Lösungstension des sich hydratisierenden Calciumsulfates in der Bildung komplexer Ionen als Ursache gefunden, die Verringerung der Löslichkeit in einer Kontraktion des Lösungsmittels vermutet worden.

Viel verwickelter allerdings als bei der Hydratation des Gipses sind die Beziehungen, welche zwischen Löslichkeit, Vermehrung und Verminderung und der Beschleunigung und

Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit der Portland-Zemente bestehen; schon aus dem Grunde, weil bis jetzt noch nicht mit vollster Sicherheit die Verbindungen, welche hier der Hydratations- und Erhärtungsreaktion unterliegen, angegeben werden können<sup>4)</sup>. Aller Voraussicht nach kommen das nicht gebundene beziehungsweise in fester Lösung befindliche Calciumoxyd bez. -hydroxyd, ferner die Calciumsilicate in Betracht.

Auf Grund dieser Annahme müssen diejenigen Portland-Zemente, welche als „Raschbinder“ bezeichnet werden, Verbindungen mit größerem Lösungsdruck enthalten, während das Umgekehrte bei den sogenannten „Langsambindern“ der Fall ist. Tatsächlich liefern auch die tonreicheren Rohmaterialien leichter rasch bindenden, die kiesel-säurereicher, weil sie schwerer lösliche Verbindungen im Portland-Zement entstehen lassen, langsam bindenden Zement<sup>5)</sup>). Ferner finden hierdurch auch die Beeinflussungen der Temperatur, des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft u. s. w.<sup>6)</sup> eine zutreffende und ausreichende Erklärung. Endlich ist der Umstand, daß der Grad der Feinung des Portland-Zementes seine Hydratationsgeschwindigkeit im beschleunigenden Sinne beeinflußt, darauf zurückzuführen, daß überhaupt jedem großer verteilten Stoffe ein geringerer Lösungsdruck zukommt als demjenigen, welcher sich in feinerer Zerteilung befindet.

Das technischerseits verwendete Dihydrat des Calciumsulfates, um die Hydratationsgeschwindigkeit zu verzögern, vermindert auch die Löslichkeit des Portland-Zementes. Die gleichen Ursachen liegen auch den Beeinflussungen der jetzt untersuchten positiven und negativen Katalysatoren zu Grunde. Ändert sich die Richtung des Einflusses auf die Hydratationsgeschwindigkeit, so muß auch eine Verschiebung im Betrage der Lösungstension eintreten. Wenn verdünnte Lösungen von Aluminiumchlorid und Natroncarbonat die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigen, so ist Vergrößerung der Löslichkeit, wenn sie in konzentrierteren Lösungen Verzögerung hervorrufen, Verringerung der ersten die Ursache. Gerade in umgekehrter Weise muß Calciumchlorid bei variabler Konzentration die Löslichkeitsverhältnisse tangieren. Bei dem Natriumchlorid muß das besonders in die Augen springende Faktum konstatiert werden können, daß Lösungen von geringer Konzentration die Löslichkeit überhaupt nicht

<sup>4)</sup> Conf. Zeitschr. Baumaterialien, 6 (1901), 20.

<sup>5)</sup> Büsing und Schumann, Der Portland-Zement und seine Anwendungen.

<sup>6)</sup> I. c.

beeinflussen, während erst ziemlich stark konzentrierte Lösungen eine Verminderung des Lösungsdruckes bewirken. Analoge Resultate hatten auch die Untersuchungen des Gipses in elektrolytischen Lösungen ergeben. Beispielsweise steigt die Löslichkeit des Gipses in verdünnten Lösungen von Chlor-natrium bis zu einem Maximum an — parallelaufend mit einer Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit —, um dann in Korrespondenz mit einer Verzögerung der ersten allmählich zu sinken. Als Ursache der Löslichkeitsvermehrung ist für die Fälle, welche der Theorie nicht entsprechen bei dem Gippe die Bildung komplexer Ionen erkannt worden; es ist zu vermuten, daß auch bei dem Portland-Zement komplexe Ionenbildung dieselbe bewirkt, obwohl sich einem Nachweis derselben etwa mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit Schwierigkeiten in den Weg stellen würden. Was die Löslichkeitsverminderung anbetrifft, so haben F. Cameron und A. Seidell<sup>1)</sup> in Bezug auf den Gips eine Kontraktion oder Kondensation des Lösungsmittels als Hypothese aufgestellt, welche auch für die Verringerung des Lösungsdruckes des Portland-Zementes angenommen werden könnte. Indessen könnten hierbei auch noch andere Vermutungen, welche auf rein chemischem Gebiete liegen, zur Erklärung herangezogen werden.

In der entgegengesetzten Richtung aber kann vielleicht mit Hilfe der so gewonnenen Erkenntnisse über den Parallelismus zwischen Löslichkeitsvermehrung und -verringerung einerseits und Beschleunigung und Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit andererseits ein Weg gefunden werden, um zu dem lang gewünschten Ziele zu gelangen, die „Konstitution“ oder die Verbindungen sowohl der Portland-Zement-Klinker wie auch des erhärtenden und erhärteten Portland-Zementes mit zweifelsfreier Sicherheit zu erkennen, um dann auf Grund dieser Kenntnis den eigentlichen Verlauf des Erhärtungsvorganges einem neuen eingehenden Studium zu unterziehen. Es dürfte wohl als vereinzelter Fall dastehen, daß, während auf empirischem Wege die schönsten technischen Erfolge erzielt worden sind, die wissenschaftliche Erforschung weit hinter derselben bisher zurückgeblieben ist und wohl noch mancher mühevollen und intensiven Untersuchungen bedarf, um endlich das schwierige anorganische Problem der Hydratation und Erhärtung in befriedigender Weise zu lösen.

<sup>1)</sup> Journ. Phys. Chem. 5, 556, 643 (1901).

### Über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung der Sande und den daraus hergestellten Chamotte-Steinen. (Achte Mitteilung über den Ton von St. Louis.) Von Dr. Otto Mühlhaeuser.

In meiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die aus reinen Klassen hergestellten Chamotte-Steine Dichtigkeitsverhältnisse aufweisen, die untereinander nur wenig differieren. Die Steine besitzen ungefähr die gleiche Porosität und dasselbe Raumgewicht, sie zeigen jedoch in der Wasserdurchlässigkeit die weitgehendsten Unterschiede.

Umsomehr erschien es interessant, in dieser Richtung das Verhalten bestimmt und methodisch aufgebauter Sande, der sogenannten dichtesten Mischungen<sup>2)</sup>, kennen zu lernen und auszufinden, welchen Einfluß die Zusammensetzung des Magermittels auf das Raumgewicht, die Porosität bez. die innere Struktur der daraus hergestellten Steine ausübt, um zu erfahren, ob der Charakter bez. die Eigenschaften dieser Mischungen im erbrannten Scherben im wesentlichen noch erhalten sind.

Ich habe in dieser Richtung sowohl das Verhalten der zwei- wie mehrklassigen Mischungen geprüft. In erster Linie die aus No. 6 und den feineren Klassen erhaltbaren zweiklassigen, dann die aus No. 10 und den daraus durch successive Abtönung herstellbaren zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechs- und siebenklassigen dichtesten Sandgemenge.

Behufs Herstellung der Steinchen wurden die Mischungen mit Ton im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Die Herstellung der Massen und Steine<sup>3)</sup> geschah in der früher ausführlich beschriebenen Weise und unter Einhaltung der dabei erwähnten Vorsichtsmaßregeln.

#### I. Verhalten der Steine, die aus zweiklassigen Sanden hergestellt werden.

Aus Korn 6 und den niederen Klassen kann man die nachstehenden zweiklassigen dichtesten Mischungen<sup>4)</sup> herstellen:

	Misch-Verhältnis				Raum-Gewicht	
	Grobes Korn		Feines Korn			
	Proz.	No.	Proz.	No.		
6 u. 8	80	6	20	8	108,2	
6 10	75	6	25	10	109,4	
6 14	60	6	40	14	115,6	
6 18	60	6	40	18	120,6	
6 20	60	6	40	20	128,2	
6 40	55	6	45	40	135,7	
6 60	60	6	40	60	137,6	
6 80	60	6	40	80	139,5	
6 100	60	6	40	100	144,3	

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 761.