

## Hochofenschlacke und Portlandzement.

Von THEODOR KLEBE.

(Eingeg. d. 16.4. 1905.)

Zwischen den Herstellern von Portlandzement und Zement aus Hochofenschlacke ist ein Streit darüber entstanden, ob die Schlacke an sich als Portlandzement anzusprechen ist. Da die Schlackenerzeuger ihre Behauptung auf wissenschaftlichen Grundlagen zu stützen suchen, ist wohl hier der Platz, einen Überblick über die Entwicklungsgeschichte des Portlandzementes sowohl als der genannten Streitfrage zu geben.

Der gewöhnliche, aus gelöschtem Kalk und Sand hergestellte Luftmörtel erhärtet unter Wasser nicht, da dieses das Calciumhydrat auslaugt. Es war aber bereits im Altertum bekannt, daß der Zusatz gewisser Stoffe den Luftkalk wasserbeständig mache. Zu diesem Zwecke fanden in Griechenland, Kleinasien und im nördlichen Afrika die vulkanischen Auswürfe der Insel Santorin Verwendung. In Italien fand die ebenfalls vulkanische Puzzolanerde von Puteoli in der Nähe von Neapel als ein gleiche Wirkung hervorbringender Zuschlag Verwendung. Als die Römer ihre Herrschaft im Norden bis zum Rhein ausdehnten, verwerteten sie ihre Kenntnis von der Wirkung derartiger Zuschläge sofort, als sie in dem Trass der Eifel einen der Puzzolanerde ähnlichen Stoff fanden. Alle diese Stoffe wurden in fein gepulvertem Zustande dem Kalkmörtel zugesetzt und kurzweg als „cementum“ oder Zuschlag bezeichnet. Auf dieser Erkenntnisstufe blieb die Bauwissenschaft ohne weiteren Fortschritt Jahrhunderte lang stehen. Der Umstand, daß allen diesen Zuschlägen die lösliche Kieselsäure als einzig wirksamer Bestandteil gemeinsam war, wurde erst in verhältnismäßig später Zeit erkannt.

In Frankreich und der Schweiz erkannte man zunächst, daß gewisse Kalksteine nach dem Brennen im Wasser erhärtenden Mörtel abgaben, ohne daß ihnen weitere Zusätze gemacht wurden. Aber auch hier dauerte es lange, bis man sich darüber klar wurde, welchem Bestandteile dieser Kalke die Fähigkeit, im Wasser zu erhärten, zuzuschreiben ist. Die abenteuerlichsten Auffassungen wechselten miteinander ab; auch hier ging es wie so oft, daß eine annähernd richtige Erklärung zwar bald gegeben, aber wenig oder gar nicht beachtet wurde. Denn bereits im Jahre 1756 schrieb der englische Ingenieur Smeaton die Wassererhärtung solcher Kalke der Anwesenheit von Ton in den Kalksteinen zu. Als aber zufällig

einige Jahre später der Schwede Bergmann in dem von ihm untersuchten hydraulischen Kalkeol von Lena eine geringe Menge Mangan feststellte und die Wassererhärtung auf die Anwesenheit dieses Metalls zurückführte, gewann diese neue Erklärung dank dem großen Rufe Bergmanns als Gelehrter eine solche unbestrittene Anerkennung, daß sie auch dadurch nicht erschüttert werden konnte, daß andere namhafte Forscher in anderen hydraulischen Kalken nicht einmal Spuren von Mangan festzustellen vermochten, wie Sause in jenen der Schweiz. Erst im Jahre 1813 gelang es Collet-Descotils in Paris, überzeugend festzustellen, daß die lösliche Kieselsäure die Wassererhärtung verursacht, eine Behauptung, die im Jahre 1818 durch die unbestrittenen Arbeiten Vicats vollauf bestätigt wurde.

Da das Auftreten von tonhaltigen Kalksteinen, die beim Brennen hydraulische, d. h. im Wasser erhärtende Kalke geben, an bestimmte Örtlichkeiten gebunden ist, so lag der Versuch nahe, durch Brennen einer künstlichen Mischung von gemahlenem, gewöhnlichem Kalkstein und Ton hydraulischen Kalk zu erzeugen. Dies gelang zunächst Vicat in Frankreich und nach langen vergeblichen Versuchen dem englischen Maurermeister Josef Aspdin, der am 21./10. 1824 ein Patent darauf nahm. Auf den Wortlaut dieses Patents stützen zunächst die Schlackenhersteller ihre Behauptung, daß Hochofenschlacke Portlandzement sei.

Das Patent lautet in der Übersetzung:

„Der Schlamm oder Staub von mit Kalkstein gepflasterten Wegen, oder wenn dieses Material nicht in genügender Menge zu haben ist, Kalkstein gebrannt und gelöscht, wird mit einer bestimmten Menge Ton mit Hilfe von Wasser durch Handarbeit oder irgend welche Maschinen zu einem unfühlbaren Brei vermischt, die plastische Masse wird getrocknet, dann in Stücke zerbrochen und in einem Kalkofen gebrannt, bis alle Kohlensäure entwichen ist; das gebrannte Erzeugnis wird durch Mahlen, Kollern oder Stampfen in Pulver verwandelt und ist zum Gebrauch fertig.“

Aus dem Umstande, daß das Gemisch nur so weit erhitzt wird, daß alle Kohlensäure entwichen ist, und der ganzen bisherigen Entwicklung der hydraulischen Bindemittelfrage geht unzweifelhaft hervor, daß Aspdin nichts ferner lag, als die Herstellung eines Erzeugnisses, welches

mit dem heutigen Portlandzement gleichbedeutend ist, das, wie später dargetan wird, durch das Brennen bis zum Erweichen (Sintern) gekennzeichnet ist. Das einzig Gemeinsame des Aspdin'schen Erzeugnisses mit Portlandzement ist Verwendung von Ton und Kalkstein als Rohstoffe. Ohne Zweifel schwebte Aspdin lediglich die Nachbildung jener hydraulischen Kalke vor, welche man heute Romanzement nennt, und welche durch Brennen der in der Natur vorkommenden tonhaltigen Kalksteine bisher erhalten wurden. Aspdin nannte sein Erzeugnis Portlandzement, weil es im abgeordneten Zustande ungefähr Härte und Farbe eines in der Nähe seines Wohnsitzes auftretenden Werksteines, des Portlandstones hatte, welcher in England als Hausstein für Häuserbauten vielfach verwandt wird. Die Wahl dieses Namens ist eine durchaus zufällige, welche weder mit den Rohstoffen, die er verwandte, noch mit der Herstellungsart das geringste zu tun hat, er hätte ebenso gut eine andere Bezeichnung wählen können.

Im Jahre 1852 übertrug Bleibtreu das Aspdin'sche Verfahren, welches indessen in England erheblich verbessert worden war, nach Deutschland. Er errichtete in Züllchow bei Stettin die erste Zementfabrik. Mit gewohnter deutscher Gründlichkeit nahm man sich des neuen Fabrikationszweiges an und gründete es auf genaue chemische Überwachung. So gelang es, nicht nur das englische Vorbild zu erreichen, sondern es bald zu übertreffen. Nicht der Zement Aspdin's, wie er im Jahre 1824 erzeugt wurde, entspricht daher dem heutigen allgemein gültigen Begriff des Wortes „Portlandzement“, sondern einzig und allein jenes Erzeugnis, welches nach den Grundsätzen des Vereins deutscher Portlandzement-Fabrikanten hergestellt ist und den von diesem Verein aufgestellten Normen entspricht. Diese „Normen zur einheitlichen Lieferung und Prüfung von Portlandzement“ wurden zunächst (28./6. 1878) vom Minister der öffentlichen Arbeiten in Preußen eingeführt, später von allen interessierten Behörden anerkannt. Der beste Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung ist unzweifelhaft der, daß man in allen übrigen Kulturländern die Anforderungen an Portlandzement in Bestimmungen festgelegt hat, die sich bewußt den deutschen Normen anlehnen. Sogar in England hat man erst vor kurzer Zeit den Standpunkt des Vereins der Deutschen Portlandzement-Fabrikanten rückhaltslos als richtig anerkannt und ist eifrigst bestrebt, die Ziele

und Ansichten desselben zu den eigenen zu machen.

Es würde hier zu weit führen, den Entwicklungsgang der deutschen Portlandzementnormen wiederzugeben, nur das soll hier festgestellt sein, daß dabei jeder neue Schritt eine Verschärfung der Bestimmungen zum Wohl der Verbraucher darstellt. Wohl selten hat sich eine Industrie trotz aller äußeren Widerwärtigkeiten eine so strenge Selbstzucht auferlegt, wie die deutsche Portlandzementindustrie. Im Jahre 1877 schlossen sich die deutschen Erzeuger zu dem Verein deutscher Portlandzement-Fabrikanten zusammen und gaben, um jeder Unredlichkeit und Fälschung die Spitze abzubreaken, folgende Begriffserklärung von Portlandzement:

„Portlandzement ist ein Produkt, entstanden durch Brennen einer innigen Mischung von kalk- und tonhaltigen Materialien als wesentlichen Bestandteilen bis zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit.“

Diese Erklärung, daß Portlandzement ein bis zur Sinterung gebranntes inniges Gemisch von kalk- und tonhaltigen Stoffen ist, bindet die Mitglieder des Vereins, sie schließt in sich, daß nach dem Brennen oder Mahlen kein Zuschlag mehr gegeben wird. Das so gekennzeichnete Erzeugnis wurde ohne Widerspruch in allen Kreisen als Portlandzement anerkannt. Durch diesen Umstand hat die Bezeichnung „Portland“ im Sprachgebrauch sowohl als rechtlich nach jeder Richtung Anerkennung erlangt und man versteht darunter einen unter genau einzuhaltenden Bestimmungen hergestellten Mörtelstoff. Interessant ist hierbei die Tatsache, daß schon im Jahre 1858, also 29 Jahre vor den preußischen Normen für eine neu zu gründende österreichische Zementfabrik die Bauerlaubnis von dem Nachweis der Sinterung des Erzeugnisses abhängig gemacht wurde. Rechtlich kann daher ein auf anderem Wege hergestelltes Erzeugnis nie als Portlandzement bezeichnet und als solcher in den Handel gebracht werden, ohne daß man sich einer Täuschung schuldig macht.

Leider hat die wissenschaftliche Forschung über die Natur des Portlandzementes nicht ganz Schritt mit der Entwicklung der Industrie gehalten. Noch heute wissen wir nicht mit voller Bestimmtheit, auf welchen Vorgängen die Erhärtung des Portlandzementes beruht. In dieser Hinsicht wurden die einander widersprechendsten Ansichten auf-

gestellt. So viel dürfte feststehen, daß mehrbasische Kalksilikate eine große Rolle spielen, doch wird in allerletzter Zeit auch diese Behauptung bestritten, indem in dem gesinterten Portlandzement nicht eine chemische Verbindung von Kalk und Kieselsäure, sondern nur eine feste Lösung des ersteren in letzterer vorausgesetzt wird. Es würde zu weit führen, hier auf diese Frage näher einzugehen. Im Verein mit den deutschen Portlandzement-Fabrikanten hat der preußische Staat einen namhaften Preis für jene beste Arbeit ausgeschrieben, welche die Abbinde- und Erhärtungsverhältnisse des Portlandzementes endlich klar legt.

Die Vielgestaltigkeit der Silikatverbindungen, ihre Unbeständigkeit in Berührung mit Wasser und das Dunkel, welches noch über dem Bestehen der Aluminate und Ferrate schwebt, dürften die Hauptgründe sein, warum trotz eifrigster Forschung noch keine volle Klarheit über den chemischen Begriff des Portlandzementes herrscht. Guten Portlandzement herzustellen, ist daher ausschließlich eine Sache langjähriger Erfahrung. Jeder Rohstoff bietet andere Schwierigkeiten. Die Frage der besten Mahleinrichtungen, der vorteilhaftesten Öfen, der Vorgänge bei der Lagerung, ja sogar die der Mischungsverhältnisse der einzelnen Rohstoffe ist noch keineswegs in der Weise geklärt, daß die Herstellung von Portlandzement ohne große persönliche Erfahrung in Angriff genommen werden sollte.

Die entscheidende Forderung, die an Portlandzement gestellt werden muß, ist seine Erhärtung mit Wasser innerhalb kurzer Zeit aus sich selbst heraus. Die erlangte Härte darf weder unter Wasser, noch in Luft geringer werden, vielmehr muß sie mit der Zeit bis zu gewissen, noch nicht festgelegten Grenzen, stetig zunehmen.

Da die Herstellung des Portlandzementes einen bedeutenden Aufwand von Erfahrung, Zeit und Geld erfordert, so ist es vollkommen gerechtfertigt, wenn der Portlandzement auch das teuerste aller hydraulischen Bindemittel ist. Leider sind es aber immer die teuersten Erzeugnisse, an welche sich die Fälschung heranmacht. Auch der Portlandzement teilt dieses Schicksal alles Guten. Die Fälschungsmittel waren die verschiedensten. In England wurde Kalkstein darunter gemahlen, in Deutschland und auch anderswo verfälschte man den Portlandzement durch Zusammenmahlen mit granulierter Hochofenschlacke, die früher als wertloser Abfallstoff der Eisenhüttenwerke galt. Als man erkannte, daß die granulierte Schlacke im feingemahlenden Zustande auf

Kalk dieselbe Wirkung ausübe wie die puzzolanartigen Zuschläge der Alten, entwickelte sich die Schlackenzementindustrie. Man trocknet zu diesem Zweck granulierte Hochofenschlacke, um sie von dem anhaftenden Wasser zu befreien, und mischt sie in bestimmten Verhältnissen mit trocken gelöschtem Kalke. Es entsteht dadurch sogenannter Puzzolanzement, dessen Wert für bestimmte Verwendungsarten, insbesondere für solche unter Wasser, noch nicht genügend anerkannt wird. Mit dieser erneuten Wertsteigerung der Hochofenschlacke gab man sich aber nicht zufrieden. Man ging 1887 zur unmittelbaren Fälschung des Portlandzementes über, indem man gemahlene Schlacke dem Portlandzement setzte. Diesen verkaufte man trotzdem zu demselben Preise wie den reinen Portlandzement, obwohl die wertvollen Eigenschaften des Portlandzementes herabgesetzt, und infolge des geringeren Wertes der Hochofenschlacke die Herstellungskosten eines derart gefälschten Zementes erheblich geringer wurden. Dieses unlautere Verfahren veranlaßte den Verein Deutscher Portlandzement-Fabrikanten, seine Mitglieder durch Unterschrift zu verpflichten, unter dem Namen Portlandzement nur ein Erzeugnis zu verkaufen, welches nach der Begriffserklärung der Normen hergestellt, dem also nach dem Brennen nichts zugesetzt ist.

Für lange Zeit war hiermit der Mischzement vom Markt verschwunden. Der hohe Preis, der für Portlandzement gezahlt wurde, verlockte jedoch manches Eisenwerk, das gern für Schlacke den Zementpreis einheimsen wollte, das Mischen und Verdünnen des Portlandzementes wieder aufzunehmen. Diese verstiegen sich deshalb zu der kühnen Behauptung, daß Schlacke an sich schon Portlandzement wäre. Und es fanden sich goldbegierige Chemiker, die versuchten, dieses Unterfangen durch gesuchte wissenschaftliche Erklärungen gutzuheißen. Es wurde kurzweg Hochofenschlacke als „kalkarmer Portlandzement“ hingestellt.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die chemische Zusammensetzung des Portlandzementes innerhalb enger Grenzen schwankt<sup>1)</sup>. Diese Grenzen werden bedingt durch das Verhältnis, in welchem der Kalk zur Summe der Kieselsäure, des Eisenoxys und der Tonerde stehen muß, damit der Klinker noch den Bedingungen entspricht, welche an das aus ihm bereitete Mehl, den Portlandzement, gestellt werden können. Ob ein sonst richtig hergestellter Portlandzement 65% Kalk enthält oder nur 59%, hängt im wesentlichen von der Art der übrigen Stoffe

ab. Man kann also ganz gut vergleichsweise von kalkarmen Portlandzementen sprechen. Dieselben müssen aber immer das kennzeichnende Merkmal der Portlandzemente besitzen, welches in der Klinkerung der Mischung und der Erhärtung mit Wasser innerhalb kurzer Zeit aus sich selbst heraus bis mindestens zur Normenfestigkeit besteht. Es mag hier nur beiläufig erwähnt werden, daß man heutzutage kalkarme Portlandzemente von ungefähr 57% CaO ohne zwingende Gründe nicht mehr herstellt. Die großen Fortschritte in der Hartzerkleinerung und die vielen Erfahrungen, welche heutzutage bei der Herstellung von Portlandzement vorliegen, ermöglichen es, mit dem Kalkgehalt ziemlich nahe an die höchst zulässige Grenze zu gehen, wodurch gerade die wertvollste Eigenschaft des Portlandzementes, seine hohe Eigenfestigkeit, in günstigster Weise gefördert wird.

Gegenüber den Behauptungen der Schlackenhersteller machen die Portlandzementherzeuger geltend, daß auch die kalkreichste Hochofenschlacke unter keinen Umständen ohne weiteren Zusatz von Kalk aus sich selbst heraus mit Wasser in so kurzer Zeit wie Portlandzement zu erhärten vermag. Es sind wohl dieselben chemischen Elemente, welche an der Zusammensetzung des Portlandzementklinkers und der Hochofenschlacke teilnehmen, aber maßgebend sei ausschließlich das Verhältnis, in welchem diese Elemente zueinander stehen, und ihre Verbindungsform. Ebenso wenig wie irgend ein anderes Kalksilikat mit Wasser in kurzer Zeit erhärtet, tut dies die Hochofenschlacke.

Mag die Schlacke nun wassergranuliert, luftgranuliert, bei irgend welcher Temperatur wieder und wieder gegläht sein, niemals wird sie aus sich selbst heraus in kurzer Zeit mit Wasser erhärten. Niemals wird sie ein wenn auch nur „kalk-

armer“ Portlandzement sein. Der CaO-Gehalt keiner Schlacke reicht an den kalkärmsten Portlandzement heran, schon aus rein technischen Gründen — denn sie würde bei so hohem Kalkgehalte im Hochofen nicht zum Schmelzen kommen.

Es ist eine absichtliche Begriffsverwirrung, welche von den Schlackenfreunden durch die Bezeichnung „kalkarmer Portlandzement“ in den jetzt entbrannten Streit hereingetragen wird. „Begriffswort“ ist und bleibt Portlandzement, womit die Eigenschaft der Selbsterhärtung untrennbar verbunden ist. Der Zusatz „kalkarm“ ist ein einschränkender und sagt nur, daß innerhalb des zulässigen Spielraumes sich der Kalkgehalt des betreffenden Portlandzementes der unteren erlaubten Grenze nähert. Sinkt er so weit, daß die in kurzer Zeit in Wirkung tretende Eigenerhärtung aufhört, so liegt eben kein Portlandzement mehr vor.

Jetzt wurde behauptet, die Schlacken-zementfabriken stellten einen besonders hochkalkigen Klinker dar, der mit kalkarmer Schlacke zusammengemahlen ein Mischerzeugnis von der richtigen Pauschalzusammensetzung des Portlandzementes liefere. Diese Behauptung hat sich als nicht richtig herausgestellt. Aber wenn sie auch richtig wäre, würde doch das Erzeugnis keinen Anspruch auf den Namen „Portlandzement“ machen können, denn dazu gehört unbedingt die Verbindung der ihn zusammensetzenden Stoffe in feurig flüssigem Zustande während der Sinterung.

Hochofenschlacke kann zur Herstellung von Portlandzement im Einklang mit der Begriffserklärung Verwendung finden, wenn man dieselbe mit einer angemessenen Menge Kalkstein mischt und mahlt und das so gewonnene Rohmehl genau so behandelt, wie es bei der Herstellung von Portlandzement üblich ist. Wenn dieser Weg eingeschlagen wird, bietet sich der Verwertung der Hoch-

1) Die chemische Zusammensetzung des Portlandzementes schwankt innerhalb der unter A angegebenen Grenzen, während unter B die Analyse zweier granulierter Schlacken aufgeführt ist.

A	B <sub>1</sub>	Weißer Schlacke	B <sub>2</sub>	Gelbliche Schlacke
	Unlösliches: . . . . .	3,95		1,25
	davon SiO <sub>2</sub> 3,45		0,93	
	„ R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,45		0,32	
	Lösliches: . . . . .			
SiO <sub>2</sub> . . . . . 18—26	SiO <sub>2</sub> . . . . .	29,87		35,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 4—10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,72		10,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 2—4	FeO . . . . .	0,82		0,76
CaO . . . . . 57—66	CaO . . . . .	46,88		47,25
MgO . . . . . — 5	MgO . . . . .	2,85		2,83
SO <sub>3</sub> . . . . . — 2	SO <sub>3</sub> . . . . .	Spur		0,12
Glühverlust . . . . —2,5	S . . . . .	2,74		2,49
	Glühverlust . . . . .	1,89		1,23
		101,72		101,34
	Abzüglich 1/2 S	1,37		1,24
		100,35		100,10

ofenschlacke ein weites Feld, wenn auch die unleugbare Ungleichmäßigkeit der Hochofenschlacke in bezug auf die chemische Zusammensetzung große Schwierigkeiten bereitet. Niemand wird es einfallen, gegen eine solche Ausnutzung der Hochofenschlacke Einspruch zu erheben, im Gegenteil, es gehört sogar ein Werk, das nach dieser Weise arbeitet dem Verein Deutscher Portlandzement-Fabrikanten an. Wer glaubt, auf diese Weise seine Hochofenschlacke nicht wirtschaftlich genug auszubeuten, der mag sich auf die Herstellung von Schlackenzement aus granulierter Schlacke und gelöschtem Kalk beschränken, und wer auch das nicht will, dem steht es frei, seine Schlacke zu mahlen und als Zusatzmittel auf der Baustelle anzupreisen, das ist ehrlich, und jeder Käufer eines solchen Erzeugnisses weiß, was er bekommt. Man könnte sogar noch einen Schritt weiter gehen und gestatten, Portlandzementklinker mit Schlacke zusammenzumahlen und zu verkaufen, aber nur unter der Voraussetzung, daß dem Käufer in unzweideutiger Weise gesagt wird, daß er ein Gemisch aus Zement und Schlacke erhält, und welches Mischungsverhältnis vorliegt. Bei den großen Preisunterschieden von Portlandzement und Schlacke aber läuft hierbei der Käufer Gefahr, von unredlichen Leuten übervorteilt zu werden, da es ihm im allgemeinen kaum möglich sein wird, festzustellen, ob der für die Mischung gezahlte Preis im Einklange steht mit dem Gehalt an dem ungleich wertvolleren Portlandzement. Welchen Weg die Hüttenwerke auch einschlagen wollen, um ihre Schlacke als hydraulisches Bindemittel zu verwerten, niemals kann ihnen von den Portlandzementherzeugern das Recht zugestanden werden, ihre Schlacke schlechthin mit dem Namen Portlandzement zu bezeichnen. Gerade so könnte man Butter mit Margarine gemischt schlechthin als Butter verkaufen. Das ist aber nach dem Nahrungsmittelgesetz verboten. Ist der Schlackenzement ebenso gut als der Portlandzement, dann ist die Namensentlehnung überhaupt unnötig; daß man zu einer solchen seine Zuflucht nimmt, beweist nur das Gegenteil. Erweiterungen, wie „Eisenportlandzement“, machen die Täuschung nur noch verwerflicher, denn das Wort Eisenportlandzement sagt nicht, daß ein Mischprodukt vorliegt.

Von dem Verein Deutscher Portlandzement-Fabrikanten wurde bei dem Königl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde bei Berlin die Prüfung der Behauptungen der Schlackemischer auf ihre Stichhaltig-

keit beantragt. Das Prüfungsamt stellte fest<sup>2)</sup>, daß der Hochofenschlacke, welcher Behandlung dieselbe auch nach der Granulation unterworfen worden war, jede Eigenerhärtung abgeht. Ihre Bezeichnung als „kalkarmer Portlandzement“ ist daher unzutreffend. Ferner wurde ermittelt, daß ein Gemenge von Portlandzement und gemahlener Schlacke durch Lagern an Wert einbüßt, so daß ein Zusammenmahlen von Portlandzement und Hochofenschlacke unwirtschaftlich ist. Die granulierten Schlacke hält nämlich mit besonderer Hartnäckigkeit das eingeschlossene Wasser fest, so daß es große Schwierigkeiten bereitet, die letzten Reste des Wassers durch Trocknen oder selbst Glühen zu entfernen. Mahlt man aber granulierten Schlacke mit Portlandzement zusammen, so zieht dieser begierig das der Schlacke noch anhaftende Wasser an sich, wodurch er naturgemäß an Bindefähigkeit einbüßt. Zeigt sich ein Zusatz von Schlacke zu Portlandzement aus irgendwelchen Gründen vorteilhaft, so empfiehlt die Königl. Versuchsanstalt, diesen Zusatz auf der Baustelle zu machen; durch Versuche hat sie festgestellt, daß die Mischung auf der Baustelle ebenso gut gemacht werden kann, als in der Zementfabrik. Der Verbraucher kauft also zweckmäßig nicht das fertige Gemenge, sondern unverfälschten Portlandzement und gemahlene Schlacke und mischt diese beiden Stoffe in dem gewünschten Verhältnis, wie er z. B. trocken gelöschten Kalk und gemahlene Traß auf der Baustelle zusammen gibt. Durch solches Vorgehen schützt er sich nicht nur gegen Übervorteilungen, sondern er entgeht auch der Entwertung des Gemisches durch das Ablagern. Die Ermittlungen des Prüfungsamtes, welche von Herrn Prof. M. Gary veröffentlicht wurden, veranlaßten Herrn Dr. Passow, den Leiter des Vereinslaboratoriums der Mischzementfabrikanten, welche sich in ihrem Verdienst geschädigt sahen, zum Widerspruch.

In einem offenen Briefe griff er Gary in maßloser und unwürdiger Weise an, indem er ihn Parteilichkeit und Leichtfertigkeit vorwarf. Ohne auf persönliche Meinungsverschiedenheiten einzugehen, sei hier in kurzen Worten der Inhalt der Streitschrift wiedergegeben. Zunächst sucht Passow die Ermittlung Garys, daß die Eigenschaften der untersuchten Schlacke als Bindemittel durch Glühen nicht verbessert, sondern eher verschlechtert würden, durch eine Reihe von Versuchen zu widerlegen.

<sup>2)</sup> Mitt. aus d. Königl. technischen Versuchsanstalten zu Berlin 1903, 159.

Ferner behauptet P a s s o w, daß aus einem G e m e n g e zweier verschiedener Schlacken, die für sich a l l e i n nicht hydraulisch sind, ein Gemisch entstehe, welches nicht nur hydraulisch sei, sondern auch den besten Portlandzementen zum mindesten gleich käme und daher mit vollem Rechte als Portlandzement zu bezeichnen sei. Es handle sich dabei um g l a s i g e Schlacke und um e n t g l a s t e Schlacke, welche durch entsprechendes Glühen gewöhnlicher Schlacke zum Entglasen gebracht wurde. P a s s o w behauptet, daß dabei die Temperatur eine große Rolle spiele, bei welcher das Glühen der Schlacke nach der Granulation stattgefunden hat, wobei er jedoch jede genauere Angabe, welche ein Nachprüfen gestattet, vermeidet<sup>3)</sup>. Der sogenannte Hansazement, dessen Herstellungsverfahren angeblich für viele Millionen nach Amerika verkauft ist, soll nach Angabe P a s s o w s nichts weiter sein, als eine derartige Mischung glasiger und entglaster Schlacke. Lediglich zur Regelung der Abbindeverhältnisse wurden demselben bis zu 10% Portlandzement zugesetzt. Ganz abgesehen davon, daß letztere Behauptung erwiesenermaßen falsch ist, indem Hansazement nichts mehr und nichts weniger ist, als gewöhnlicher Schlackenzement, über dessen Herstellungsart unsere Leser aus dem vorhergegangenen bereits unterrichtet sind, dürfen die von Dr. P a s s o w angeführten Festigkeitszahlen keinen Anspruch auf wissenschaftlichen Wert erheben, solange Herr Dr. P a s s o w nicht offen Farbe bekennt, bei welcher Temperatur die gewünschte Entglasung vor sich geht, und bevor er den Beweis liefert, daß es vollständig in der Hand des Fabrikanten liegt, die Entglasung in dem Maße herbeizuführen, als dieselbe für die Erzielung eines hydraulischen Bindemittels von stets gleichbleibendem Werte notwendig erscheint. Auf Seite 7 seines offenen Briefes gibt P a s s o w übrigens zu, daß man vom kalkärmsten Portlandzement eine bessere Erhärtungsfähigkeit verlangen könne, als von einer ohne „alkalische Lösungen“, also unrichtig angemachten glasigen Schlacke. Bei der richtig entglasten Schlacke soll nun die alkalische Lösung durch den bei der Entglasung ausgeschiedenen Kalk ersetzt werden. Die Menge der anzuwendenden alkalischen Lösung steht nach P a s s o w im unmittelbaren Verhältnis zu der vorhandenen Menge glasiger Schlacke. Je mehr entglaste Schlacke vorliegt, um so weniger alkalische Lösung ist nötig, da in

dieser ja freier Kalk zur Verfügung steht. Ist es schon ungemein schwierig, von den Hüttenwerken überhaupt eine Schlacke zu bekommen, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung auch nur annähernd für längere Zeit gleich bleibt, so tritt durch den Vorgang der Entglasung noch ein weiterer Umstand in die Fabrikation ein, der von dem Willen des Fabrikanten vollkommen unabhängig ist. Eine Betriebsüberwachung vom Standpunkte des Chemikers aus, wie sie beim Portlandzement notwendig, aber auch in jeder Hinsicht möglich ist, fällt aus diesem Grunde beim Schlackenzement, immer vorausgesetzt, daß eine Mischung von entglaster und glasiger Schlacke überhaupt hydraulische Eigenschaften besitzt, weg. Mit anderen Worten, Schlackenzement nach der Meinung P a s s o w s ist ein Zufallserzeugnis, das einmal gut und einmal schlecht ausfallen kann, ohne daß man sich darüber klar ist, warum, und ohne daß man es infolgedessen in der Hand hat, helfend einzugreifen. Endlich warf P a s s o w G a r y vor, daß er die Versuche ganz falsch ausgeführt habe, denn einerseits habe er die gepulverte Schlacke geglüht, wodurch die Wirkung der Hitze eine ganz andere sei, als wenn ungepulverte granulierten Schlacke dem Trocken- bzw. Glühverfahren ausgesetzt würde, andererseits habe er aber die Schlacke bei der Prüfung auf Eigenerhärtung viel gröber gemahlen, als dies gewöhnlich bei Portlandzement der Fall sei, wodurch die Versuchsergebnisse der Schlackenprüfung notwendigerweise aufs ungünstigste beeinflusst worden seien.

Prof. G a r y antwortete auf S. 123 der Mitteilungen aus den Königl. technischen Versuchsanstalten, Jahrg. 1904, in rein sachlicher Weise auf die Angriffe P a s s o w s. Er weist nach, daß Hochofenschlacke, man mag sie Glühen bei welcher Temperatur man will, gemischt mit ungeglühter Schlacke oder nur getrockneter Schlacke, niemals zu einem kalkarmen Portlandzement wird. Das Prüfungsamt hat die Schlacke von verschiedenen Schlackenzementfabriken bezogen und, soweit dies möglich war, genau demselben Glühprozeß unterworfen, wie dies auf den betreffenden Werken zu geschehen pflegte. Mit diesen Schlacken wurden unter genauer Berücksichtigung der von P a s s o w gekennzeichneten Fehlerquellen, Versuche angestellt. Es wurden Ermittlungen angestellt mit granulierten Hochofenschlacken im feinsten Mahlzustande, welche sowohl bei 400—500°, als bei 800—820° geglüht waren. Trotzdem bei diesen Versuchen keine Mühe gespart wurde, dieselben in allen Einzelheiten den in dem

<sup>3)</sup> G a r y hatte sich nach den von den Hütten selbst genannten Temperaturen gerichtet. Mitt. S. 161.

offenen Brief oft nur sehr verschleiert andeuteten Passowschen Arbeitsbedingungen anzupassen, eine Aufgabe, die beiden ungenauen und daher irreführenden Äußerungen Passows gewiß keine leichte war, kam Gary zu der Schlußfolgerung, daß seine ersten Veröffentlichungen keiner Einschränkung bedürfen, und daß vielmehr auch die weiter ausgedehnten Versuche bestätigt haben, daß der Schlacke ein für allemal die Eigenschaften der Selbsterhärtung in demselben Maße abgehen, wie diese mit dem Begriffe des Portlandzementes untrennbar verbunden sind. Ebenso wenig vermochte Gary von der Behauptung abzugehen, daß ein Gemisch von Portlandzement und Hochofenschlacke beim Lagern durch den bereits geschilderten schädlichen Einfluß des der Schlacke anhaftenden Wassers in seiner Bindekraft Einbuße erleidet. Passow war es übrigens nicht gelungen, den Beweis für das Gegenteil zu erbringen, während Gary seine Behauptungen durch umfangreiche Versuche zu belegen imstande ist.

Zur weiteren Klärung der Schlackemischfrage ist vom Minister eine Kommission, bestehend aus Sachverständigen des Ministeriums und Vertretern beider Fabrikantengruppen, berufen. Vorläufig hatten die Bemühungen des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten den Erfolg, daß der Herr Minister der öffentl. Arbeiten folgendes verfügte (21./11. 1902): „Aus Anlaß eines Einzelfalls weise ich darauf hin, daß für die Lieferung von Portlandzement der Erlaß vom 28./7. 1887 maßgebend ist. Danach sollen die als Portlandzemente angebotenen und gelieferten Zemente in allen Teilen den Normen für die einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandzement entsprechen, und ist es unstatthaft, an Stelle von Portlandzement Mischzemente, denen nach dem Brennen weitere Bestandteile beigemischt sind, zur Anlieferung zu bringen. Falls daher bei der Ausschreibung Portlandzement verlangt ist, sind auch die sogenannten Eisen-Portlandzemente nicht als bedingungsgemäß anzusehen“.

## Beitrag zur Analyse des Salpeters.

VON R. BENSEMANN.

(Eingeg. d. 4. 4. 1905.)

Anlehnend an meine erste Mitteilung in dieser Z. 18, 816, will ich, nachdem ich nachträglich noch gefunden habe, daß Chlorat sich gegen Oxalsäure ebenso verhält wie Chlorid und Nitrat, Einzelheiten und Nebensächlichkeiten übergehend, ein Verfahren für die Analyse des Chilesalpeters beschrei-

ben, welches ich versuchsweise zusammengestellt habe. Es umfaßt die Bestimmungen von NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{KClO}_3$ .

I. Man löst 80 g Salpeter in Wasser zu 1000 ccm Lösung. a) Man verdünnt 50 ccm Lösung I mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene AgCl, mit 10,192 multipliziert, gibt die Prozente NaCl. — b) Ebenso verdünnt man 50 ccm Lösung I, säuert mit Salzsäure an und setzt siedend heiß Baryumchlorid hinzu. Das erhaltene  $\text{BaSO}_4$ , mit 15,236 multipliziert, gibt die Prozente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

II. Man dampft in Porzellan auf dem Dampfbade 100 ccm Lösung I nach Zusatz von 16 g kristallisierte Oxalsäure zur Trockne ein, befeuchtet die trockene Masse mit Wasser und trocknet sie von neuem. Dies wiederholt man fünfmal. Dann erhitzt man die trockene Masse in Platina (vielleicht auch Nickel oder Eisen) zuerst schwach, dann stärker bis zur Rotglut, so lange, bis dieselbe sich nicht mehr aufbläht oder sonst irgend eine Veränderung nicht mehr zeigt; 15 Minuten Rotglut werden meist genügen. Die geglühte Masse löst man in Wasser zu 250 ccm Lösung.

c) Man verdünnt 125 ccm Lösung II mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene AgCl, mit 24,146 multipliziert, gibt die Prozente  $\text{KClO}_4$ .

d) Man titriert 100 ccm Lösung II mit Säure (1000 ccm = 80 g  $\text{SO}_3$  oder 108 g  $\text{N}_2\text{O}_5$  oder 73 g HCl). Die verbrauchte Säure, abzüglich 0,2735 ccm für jedes Prozent NaCl (I. a) und 0,1305 ccm für jedes Prozent  $\text{KClO}_3$  (III. e), mit 3,375 multipliziert, gibt die Prozente  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

III. Der Gilbertschen Vorschrift folgend mischt man 20 g des Salpeters mit Pyrolusit und etwas Natriumcarbonatlösung, trocknet das Gemisch, schmilzt und glüht es. Die geglühte Masse löst man in Wasser zu 1000 ccm Lösung.

e) Man säuert 200 ccm Lösung III mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene AgCl, abzüglich des bei I. a) und II. c) enthaltenen, mit 21,359 multipliziert, gibt die Prozente  $\text{KClO}_3$ .

In den meisten Fällen werden diese fünf Bestimmungen für die Beurteilung des Salpeters genügen; handelt es sich darum, den Gehalt an  $\text{KNO}_3$  und an  $\text{NaNO}_3$  noch besonders zu kennen, so wird noch die Bestimmung von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  hinzuzufügen sein.

Ein Urteil über Zuverlässigkeit und Genauigkeit dieses Verfahrens wird sich natürlich erst aus weiteren Erfahrungen ergeben können.

Im Interesse derer, die das Verfahren vielleicht einer Prüfung an „reinen“ Salzen unterwerfen wollen, kann ich nicht verschweigen, daß ich selbst hierbei auf ganz unerwartete Schwierigkeiten gestoßen bin. Die als „rein“ bezeichneten Salze sind oft sehr „unrein“. In reinem Natriumnitrat fand ich Chlorverbindungen und Kaliumnitrat in sehr bedeutender Menge; in reinem Kaliumnitrat fand ich Chlorverbindungen, wahrscheinlich Chlorat oder Perchlorat; in reinem Kaliumchlorat war Natriumchlorat; reines Kaliumperchlorat schien Kaliumchlorat zu enthalten.