

ein Saponin und gibt deshalb hinsichtlich seiner Verwendung als Speiseöl zu Bedenken Anlaß. Auf die Bestimmung der Kennzahlen zahlreicher Öle durch Knorr<sup>178)</sup> sei aufmerksam gemacht, desgleichen auf Untersuchungen von Bolton und Hewer<sup>179)</sup> brasilianischer Ölsaaten. Challinor und Penfold<sup>180)</sup> haben das Öl des australischen Dugong, eines pflanzenfressenden, im Meere lebenden Säugetiers (Seekuh) untersucht.

Sehr interessant sind die Untersuchungen von Chapman<sup>181)</sup> gewisser Fischleberöle, die bis zu 90% einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Spinacen, enthalten. Es ähnelt sehr dem von Tsujimoto<sup>182)</sup> in japanischen Haifischleberölen nachgewiesenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe Squalen und ist damit wahrscheinlich wesensgleich. Mastbaum<sup>183)</sup> scheint als erster Kohlenwasserstoffe in Fischleberölen nachgewiesen zu haben. Chapman bemerkt, daß solche, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in großen Mengen enthaltende Öle bei ihrer technischen Anwendung zum Walken von Wolle zur Selbsterhitzung neigen und deshalb der Wolle gefährlich werden können. Vgl. hierzu Farley und Burrell<sup>184)</sup>.

Sonstige Untersuchungen öhlältiger Samen sind ausgeführt worden von Heiduschka<sup>185)</sup> (Rostkastanie), Rohdich<sup>186)</sup> (Linden-, Tannen- und Kiefern samen) und Alpers<sup>187)</sup> (Steinobst kernöl). Der Ölgehalt der Maiskeime beträgt nach Weis<sup>188)</sup> 18—23% im Mittel. Nach den neuesten Verfahren werden Keime mit 25—28% Öl hergestellt.

de Ruiter<sup>189)</sup> zeigt, daß der Lipoidgehalt in Butter und Margarine nicht an das Fett selbst gebunden ist, sondern an die mit ihm gemischte Caseinlösung, und bespricht einige Versuche, den Lipoidgehalt der Pflanzenbutter zu erhöhen durch Verwertung albuminhaltiger Samen, deren Albumin Lipide gebunden enthält.

(Fortsetzung folgt).

## Das Kalktonerdesulfat als Betonzerstörer.

Von Dr.-Ing. H. NITZSCHE, Frankfurt a. Main.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28./9. 1918 in der Sitzung der Fachgruppe für anorganische Chemie.)

M. H. — Wenn ich zufolge der liebenswürdigen Aufforderung durch Herrn Prof. Dr. Wöhler - Darmstadt in Ihrem Kreise als Bauingenieur, also als Nichtchemiker, das Wort zu nehmen mir erlaube, so geschieht es in der Hoffnung, Ihr förderndes Interesse auf einen Gegenstand zu lenken, der in technischer wie wirtschaftlicher Richtung für den in alle Zweige des Bauwesens eingreifenden Betonbau von weittragender Bedeutung ist und bei dessen noch lückenhafter Durchforschung der wesentlichen Mitarbeit des Chemikers nicht zu entraten ist.

Ich darf Ihnen zunächst in knappen Umrissen einiges über die Entwicklung unserer Kenntnis von dem Kalktonerdesulfat (KTS) vortragen, dessen zerstörende Wirkung auf Zement heute als erwiesen gelten muß.

Es war der Franzose Ca n d l o t , der das KTS zuerst in deutlich erkennbaren Krystallen synthetisch darstellte und es analysierte. Einige Jahre zuvor, 1883, hatte es zwar Michaelis auch schon erzeugt, aber nicht als krystallisierten Körper erkannt, da die entstandenen Krystalle zu klein waren. Erst 1892 erhielt er das Doppelsalz in genügend großen, bis zu 0,5 mm langen und bis 0,05 mm

<sup>178)</sup> Seifensieder-Ztg. **44**, 234 [1917]; Angew. Chem. **30**, II, 274 [1917].

<sup>179)</sup> Analyst **42**, 35 [1917]; Angew. Chem. **30**, II, 227 [1917].

<sup>180)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 192 [1917]; Angew. Chem. **30**, II, 333 [1917].

<sup>181)</sup> J. Chem. Soc. **111**, 56 [1917]; Analyst **42**, 161 [1917]; Angew. Chem. **30**, II, 333, 390 [1917].

<sup>182)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **8**, 889 [1916]; **9**, 1098 [1917]; Chem. Zentralbl. **1918**, I, 638, 1048.

<sup>183)</sup> Chem.-Ztg. **39**, 889 [1915]; Angew. Chem. **29**, II, 294 [1916].

<sup>184)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 113 [1917]; Angew. Chem. **31**, II, 146 [1918].

<sup>185)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **33**, 446 [1917]; Angew. Chem. **30**, III, 316 [1917].

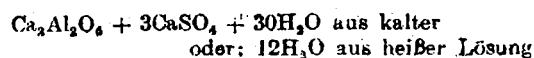
<sup>186)</sup> Chem.-Ztg. **41**, 776 [1917]; Angew. Chem. **31**, II, 128 [1918].

<sup>187)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **34**, 433 [1917]; Angew. Chem. **31**, II, 86 [1918].

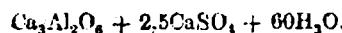
<sup>188)</sup> Seifensieder-Ztg. **44**, 415 [1917]; Angew. Chem. **30**, II, 325, 326 [1917].

<sup>189)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **8**, 1020 [1916]; Chem. Zentralbl. **1918**, I, 667.

breiten Krystallen von nadel- oder stäbchenförmiger Gestalt. Michaelis gab dem Doppelsalz die Formel:



Candlot's Formel lautet:



Er findet also  $\frac{1}{2}$  Molekül Gips weniger und erheblich mehr Krystallwasser, ein Unterschied, der wahrscheinlich auf verschiedenartige Darstellung und Trocknung zurückzuführen ist.

Michaelis bewirkte die synthetische Darstellung durchersetzen einer gesättigten Kalkhydratlösung mit Aluminiumsulfat; der flockig voluminöse Niederschlag besteht aus lauter kleinen Krystallstäbchen, die sich anfänglich sternförmig anordnen, nach Abschluß des Bildungsvorganges, also nach Verbrauch der Komponenten, aber zu einem regellosen Nadelgewirr werden. Die Darstellung des KTS gelingt jedoch nicht nur auf diesem Wege, sondern auch durch andersartige Vereinigung der Komponenten, z. B. durch Mischung von Kalkwasser, Gipswasser und gefällter Tonerde. Passow, der sich gemeinsam mit Michaelis eingehend mit dem KTS beschäftigt hat, ist der Ansicht, daß auf den eben genannten beiden Wegen das KTS entstehe, daß aber, wenn statt Calciumsulfatlösung Natrium- oder Magnesiumsulfat benutzt werde, nicht das KTS, sondern nur ein ihm verwandtes Doppelsalz mit ähnlichen, aber kleineren Krystallen erhalten werde. Analysen gibt er nicht. Es liegt aber nach meinen Untersuchungen auch insofern ein Irrtum vor, als nur der Krystallwassergehalt und damit der Krystallhabitus veränderlich ist, der, wie ich zeigen werde, zwischen kurzen, dicken und langen dünnen Nadeln erheblich wechselt. Es läßt sich nachweisen, daß, wenn Kalkwasser, gefällte Tonerde und irgendein Sulfat zusammengebracht werden, sich stets das KTS bildet, selbst wenn in Wasser fast unlösliche Sulfate gewählt werden, wie z. B. Bleisulfat.

Die gefährliche Bedeutung des KTS für den Zementbetonbau beruht nun darin, daß im Bindemittel Zement ganz der gleiche Bildungsvorgang sich vollzieht, wenn Lösungen schwefelsaurer Salze Zutritt erlangen. Dem Zement werden Kalk und Tonerde entzogen, die sich mit der Schwefelsäure des Sulfatlatters zu KTS umsetzen. Die zerstörende Hauptwirkung ist dabei dem Krystallisationsdruck der hydratwasserreichen Krystalle zuzuschreiben, der den Mörtel sprengt, sobald die Hohlräume zur Aufnahme der Krystalle nicht mehr Raum bieten. Auch die Entziehung von Kalk und Tonerde wirkt zersetzend und entfestigend auf das Bindemittel.

Diese Erkenntnis gewann Michaelis bereits vor 25 Jahren, ihr Nachweis ist jedoch erst der jüngsten Forschungsarbeit geglückt. Bis vor etwa Jahresfrist war es nicht gelungen, das Doppelsalz in Zementmörtel oder Beton nachzuweisen, der dem künstlichen oder natürlichen Einfluß sulfathaltigen Wassers mit dem Erfolg der Zerstörung ausgesetzt gewesen war. Erst im Vorjahr wurde dieser Nachweis fast gleichzeitig durch unabhängige Untersuchungen von Dr. Passow und von mir erbracht durch Feststellung von KTS-Krystallen in angegriffenem Zement und Mörtel.

Gründe, weshalb man während 25 Jahren nicht zu dieser Feststellung zu gelangen vermochte, finden sich auffälligerweise in der Literatur nicht, auch keine Anhalte, daß man sich mit Ergründung der Schwierigkeiten befaßt habe — nur Passow spricht an einer Stelle eine Vernutzung an, auf die ich zurückkomme. Dagegen bekundet Michaelis in seiner ersten Veröffentlichung 1892 seine vollendete Überzeugung von der Entstehung des KTS im Beton und schreibt ihn die sehr starken Zerstörungen zu, welche er an Portlandzementen in gesättigter Gipslösung schon 1882 beobachtete. Da gesättigte Gipslösung ungefähr den gleichen Gehalt an Schwefelsäure hat wie Meerwasser, so hielt sich Michaelis für berechtigt, Besorgnisse für den Bestand von Seebauten auszusprechen. Demzufolge waren es auch ausschließlich die Seewasserschäden, welche zunächst die Aufmerksamkeit der Zementforschung auf die Schädlichkeit von Salzlösungen lenkten und bis in letzte Zeit fesselten, während andere rein sulfathaltige Wässer, wie Grund-, Sieker- und Moorwässer, noch keine weitere Beachtung fanden, obwohl letztere bisweilen bis zur Sättigung Gips in Lösung führen. Mannigfache Verkennung der Ursachen eingetretener Schäden war daher die Folge davon, daß man den Michaelischen Hinweis nicht mit der nötigen Hingabe verfolgte.

Seine Veröffentlichung von 1892 leitet Michaelis mit den Worten ein: „Wie in unserer Zeit kleinste Wesen als Krankheits-

erreger und gefährliche Zerstörer des tierischen Organismus erkannt worden sind, so hat man nun auch ein kleines, aber als Krystall wohlcharakterisiertes Wesen als einen sehr gefährlichen Feind und Zerstörer des Zements aufgefunden und sozusagen in Reinkulturen herzustellen gelernt. Dieser *Bacillus* ist das unter der Einwirkung des Meerwassers oder schwefelsäurehaltiger Salzlösungen, z. B. Gipswasser, sich bildende Doppelsalz, bestehend aus Kalkerde, Tonerde, Schwefelsäure und Krystallwasser". Der Schlussatz lautet: „In einer folgenden Veröffentlichung werde ich zeigen, wie diesem Zementbacillus gegenüber die Hafenbauingenieure sich in Zukunft zu verhalten haben dürfen.“ Man hatte also zunächst nur das Seewasser im Auge, und darauf beziehen sich auch die nun einsetzenden Forschungen, die durch die beunruhigende Hypothese Michaelis' ausgelöst wurden. Die Meinungen waren geteilt; Schott, Schuljatschenko, Candon und Rebuffat widersprachen, während Le Chatelier, Maynard und Mayer die Bildung des KTS im Meerwasser für möglich halten. Für die Bildung des KTS in reinem Sulfatwasser sprechen sich später Candon, Passow, Kühl und andere aus. Die Widersprüche werden hauptsächlich damit begründet, daß der Nachweis des KTS in getriebenem Zement fehle, daß die bei der Synthese des Salzes vorhandenen Versuchsbedingungen im Zementkörper nicht gegeben seien, und insbesondere fehle der Nachweis der von Michaelis' errechneten und als Bildungshauptursache betrachteten hochkalkigen Verbindungen im Zement, und schließlich wird hervorgehoben, daß der Zerstörungsnotwendigkeit vielfach die praktischen Erfahrungen widersprechen. Mit weniger allgemeinen Gründen wendet sich Rebuffat gegen die Bildung des KTS im Meerwasser, indem er zeigt, daß dieses sowie auch verdünnte Lösungen von Mg- und Na-Salzen das KTS schnell zersetzen, und damit bezweifelt Rebuffat die Michaelische Hypothese auch für den Fall, daß das KTS als Treibkörper infolge Wirkung reiner Sulfatlösungen erwiesen werden sollte. Nach meiner Erfahrung verdienen die Rebuffatschen Darlegungen die meiste Beachtung und müssen als zutreffend gelten, was ich kurz erörtern möchte. Bei ihren gemeinschaftlichen Studien am KTS hatten Michaelis und Passow bereits gefunden, daß dieses nur in Kalkwasser beständig ist und schon in gewöhnlichem Wasser zerlegt wird in Gips, Kalkhydrat und Tonerde; erstere gehen dabei teilweise in Lösung, während Tonerde sich als weißer Schleim ausscheidet. — Ich hebe als wichtiges Merkmal hervor, daß dieser weiße Schleim in sulfatzerstörtem Beton stets gefunden wird. — Schneller noch als in gewöhnlichem Wasser erfolgt jene Zersetzung durch salige und saure Lösungen aller Art, also auch durch Seewasser. Es bleibt aber offene Frage, ob im Beton das Meerwasser schon entstandenes KTS zerstört, wie Rebuffat annimmt, oder ob es seine Entstehung überhaupt unterbindet. Ich neige zu letzterer Ansicht und möchte sie durch meine Reinkulturmethode begründen, die ich zuvor kurz schildern will, da sie aus der kürzlichen Veröffentlichung im „Zement“ wohl noch nicht allgemein bekannt ist. Ich wende dies Verfahren an, um möglichst schnell den Aggressivitätsgrad eines vorgelegten Sulfatwassers zu bestimmen. In der Praxis hat man das bislang mit Einlagerung von Mörtel- oder Betonprüfköpfen im zu untersuchenden Wasser durch Laboratoriums- oder Naturversuche besorgt, mußte dabei jedoch stets über lange Zeiträume auf die Ergebnisse warten — je nach Zementart und Angriffsstärke des Wassers bis zu Jahresfrist und länger. Das bedingt entsprechende Bauverzögerungen und wirtschaftliche Verluste.

Nachdem nun das KTS als Treibkörper erwiesen ist und man sicher sein kann, daß es durch Eintragung beliebiger Sulfatlösungen in dem Zement entsteht, ist nichts im Wege, die Komponenten Kalk und Tonerde in freiem Zustande mit dem zu untersuchenden Sulfatwasser zusammenzubringen und den Erfolg einer solchen Reinkultur zu beobachten. Ich bin so vorgegangen, daß zu gleichen Mengen des Aggressivwassers möglichst umfassend variierte Mengen von Kalk und Tonerde zugesetzt wurden, und zwar in 30 Einzelkulturen. Es bestätigte sich die Erwartung, daß sich Bildungen mit sehr deutlichen Unterschieden in verschiedenen Sulfatwässern ergeben. Wo im einen Aggressivwasser überhaupt keine Krystalle entstanden, trat im anderen mehr oder weniger intensive Salzbildung auf. Wiederholte erwies sich auch, daß für ein Wassers eigene Bildungskraft nicht sein  $SO_4$ -Gehalt allein ausschlaggebend ist; vor allem aber wurde eine deutliche Übereinstimmung in der Beurteilung eines Aggressivwassers aus den Reinkulturergebnissen und aus den praktischen Erfahrungen erzielt, wie die Bilder zeigen.

Nun lassen sich die Krystallbildungen der Reinkulturen ihrer Stärke nach recht scharf kennzeichnen, ja zahlenmäßig festlegen.

So habe ich z. B. die Bildungen auf Bild 1 mit dem Grade 2, diejenigen auf Bild 2 mit 4 gekennzeichnet. Addiert man über die 30 Proben die Gradziffern, so erhält man Summenzahlen, die sehr wohl als Maßstab für die Bildungskraft der untersuchten Wässer dienen können. Für die praktische Beurteilung eines Wassers gewinnen diese Resultate allerdings erst brauchbaren Wert, wenn eines oder mehrere unter den untersuchten Wässern vorhanden sind, deren Zerstörungsfähigkeit gegenüber Zement genau bekannt ist. Es ist gelungen, auf diesem Wege eine ganze Reihe von Aggressivwässern einwandfrei, d. h. in vollkommen Übereinstimmung mit den Ergebnissen eingehender Natur- und Laboratoriumsdauerversuche zu charakterisieren. Der Hauptwert des Verfahrens liegt darin, daß die Resultate bereits nach wenigen Tagen zu entnehmen sind, also langfristige Tauchversuche entbehrlich werden. Ein interessanter Beleg für die vorhin angedeutete Übereinstimmung zwischen Reinkultur- und Naturversuchsergebnis ist in der Wiederkehr charakteri-

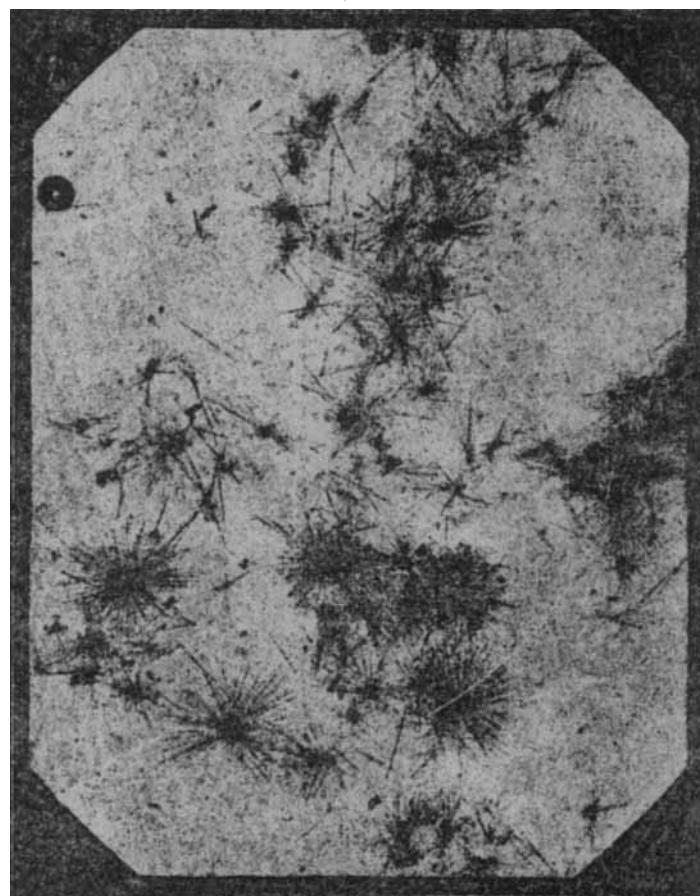


Bild 1.  
„Z. B.“ Reinkultur. (Grad 2).  
Vg. 100.

stischer Krystallformen zu erblicken; ein Beispiel: ein Sulfatwasser wies in der Reinkultur beständig sehr lange und dünne Krystallnadeln auf, ein anderes kurze und dicke. In denselben beiden Wässern wurden auch Mörtelprüfköpfe dem Dauerversuch unterworfen; bei der Untersuchung fanden sich KTS-Krystalle von ganz entsprechendem Habitus.

Die Richtigkeit von Rebuffats Ansicht über die Unmöglichkeit des KTS im Meerwasser kann nun mittels des Reinkulturfahrens nachgewiesen werden; in keiner von sehr zahlreichen Prüfreihen konnte ich KTS-Krystalle finden, weder bei der Verwendung von natürlichem noch von künstlichem Seewasser. Ebensowenig konnten solche in Mörtelköpfen festgestellt werden, die lange Zeit in Seewasser dem Tauchversuch unterworfen waren. Betonzerstörungen im Meerwasser sind also auf andere Wirkungen zurückzuführen, und damit ist der Michaelischen Hypothese bezüglich des Meerwassers die Bedeutung abzusprechen, nicht aber bezüglich solcher Schäden an Betonbauten, die von der Einwirkung reiner oder fast reiner Sulfatwässer herrühren. Solche Schäden durch Grund-, Moor-, Sieker- und Abwässer, sowie durch schwefelsalz-

haltige Bodenarten kommen im Bauwesen viel häufiger vor, als allgemein bekannt wird, und ihrer Verhütung muß unbedingt eine viel regere Aufmerksamkeit geschenkt werden, als bislang mangels unzulänglicher Kenntnis von der Zerstörungsursache geschehen ist.

In der weitaus größten Zahl derjenigen Beton- und Mörtelproben aus Bauwerken, die Sulfatwasser ausgesetzt waren und aus Versuchstreichen konnte ich bei der Untersuchung das KTS feststellen; in einem Falle zeigte sich auch Gipsbildung als Vorläufer des KTS, ohne aber, wie es unter gegebenen Bedingungen der Fall sein kann, Zerstörungsursache gewesen zu sein. Was nun das Aufsuchen des KTS im Mörtel anlangt, so hat sich dies als überraschend einfach herausgestellt, so daß man sich wundern muß, daß dies innerhalb von 25 Jahren nicht glückte. Es ist nur nötig, den betreffenden Mörtel oder Beton in handliche Stückchen zu zerlegen, die unter das Mikroskop genommen werden können, und diese trocknen zu lassen.



Bild 2.  
„Z. B.“ Reinkultur. (Grad 4).  
Vg. 100.

Das Absuchen erfolgt bei nicht zu starker, etwa 50—100 facher Vergrößerung.

Ein Umstand ist jedoch von Wichtigkeit, aus dessen Nichtbeachtung sich auch der bisherige Mißerfolg begründen läßt; P a s s o w hatte das, wie ich vorhin schon bemerkte, bereits hervorgehoben: Man darf nämlich die KTS-Kristalle nicht in völlig oder stark zerstörtem Material finden wollen — dort aber suchte man bisher hartnäckig, aber vergeblich, weil an solchen Stellen die Kristalle bereits zersetzt sind; ich erinnere daran, daß schon gewöhnliches Wasser das KTS zersetzt. In den zerstörten Teilen des Betons ist aber der freie und der Aluminatkalk des Zements für die Krystallbildung aufgebraucht, und es ist dort entweder gewöhnliches oder Sulfatwasser vorhanden und keine Kalkhydratlösung, in der allein das KTS beständig sein würde. Ich deutete schon an, daß der beim Zerfall entstehende Tonerdeschleim den Beweis für vorgängige Anwesenheit von KTS ergibt. Auf Bild 3 (S. 24) ist diese weiße Zerfallsmasse zu sehen und ferner Treibrisse, welche die Zerstörung kennzeichnen. Will man also Erfolg haben, so muß man in Mörtelteilen suchen, in denen der Bildungsvorgang noch besteht.

Hinsichtlich der praktischen Bedeutung der Zerstörungsfrage muß man sich auf den der allgemeinen Auffassung widersprechenden Standpunkt stellen, daß nicht nur stark sulfathaltige Wässer zu fürchten sind, sondern auch solche geringer Konzentration, die keinesfalls völlig harmlos, sondern nur bedingungsweise weniger gefährlich sind. Es folgt daraus, daß wir bei Grundbauten gehalten sind, vorhandene Wässer einer viel sorgfältigeren Beachtung zu würdigen, als es bisher zu geschehen pflegte. In den letzten Jahren sind ziemlich oft Fälle eingetreten, in denen recht überraschende Zerstörungen an Betonmauern, Kanälen usw. durch Wässer erfolgten, die man für harmlos hielt oder zu verdächtigen keinen Anlaß zu haben glaubte. Zweifellos ist in vielen dieser Fälle das KTS der Treibkörper gewesen. Sicherlich wird ein stark konzentriertes Sulfatwasser die Zerstörung schneller und durchgreifender bewirken als ein schwaches; letzten Endes wird aber dieses ebenso bedeutende Schäden hervorrufen, wenn nur die Voraussetzung erfüllt ist, daß der Betonmasse stetig neues Sulfatwasser infiltriert wird, und wenn der Zement die nötigen Bildungsstoffe in solchen Mengen abzugeben vermag, daß die Salzkristalle die Hohlräume überfüllen.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß bei der Beurteilung der Untergrundverhältnisse man sich nicht immer auf die Untersuchung des Wassers beschränken darf, vielmehr ist auch den umgebenden Bodenschichten die rechte Aufmerksamkeit zu widmen und festzustellen, ob diese lösliche Schwefelverbindungen enthalten, die durch Sicker- oder sonstiges Wasser erfaßt und in Lösung an den Beton herangeführt werden können. Solche Fälle sind häufig; ich erinnere nur an die bekannten starken Betonzerstörungen an den Osnabrücker Kanälen, die 1898 Aufsehen erregten, und verweise auf Mitteilungen des Stadtbaudirektors Bredtschneider in Charlottenburg im Zentralblatt der Bauverwaltung 1917, der von erheblichen Schäden an Betonkanälen und Hafenmauern berichtet, die auf Schwefelverbindungen im umgebenden Erdreich zurückzuführen waren. Auch in einem kürzlichen Falle meiner eigenen Praxis, bei dem Bau einer großen Strombrücke, konnte ich den vom Bauherrn übersehenen Umstand nachweisen, daß die bei weitem größere Gefährdung des Grundwerks von den umlagernden Bodenschichten zu erwarten war statt von dem Grundwasser selbst.

Es erhebt sich nun als wichtigste Frage die, auf welchen Wegen der Betonbau der bestehenden Gefahr zu entgehen vermöge.

Die in Frage zu ziehenden Gegenmittel sind in zwei Hauptgruppen zu gliedern: in solche, vermöge deren dem Aggressivwasser der Zutritt zum Innern des Bauwerks gewehrt wird, die also vorwiegend baukonstruktiver und nur teilweise materialtechnischer Natur sind, und in solche, die rein materialtechnischer Art als widerstandsfähige Bindemittel zu kennzeichnen sind.

Der Hinderung des Wasserzutritts kommt vielfach die Natur entgegen, indem sie die Poren der Betonaßenflächen mit Schlamm, pflanzlichen und mikroorganischen Massen verstopft; auch die Carbonisierung des Zementkalkes in den Außenflächen, soweit sie möglich ist, wirkt sichernd, da kohlensaurer Kalk durch Sulfatwasser nicht verändert wird. Wirkt Mg-Sulfat, so ergibt sich eine weitere gewisse Sicherung dadurch, daß Mg-Hydrat entsteht, das als feine wasserunlösliche Masse gleichfalls porenfüllend wirkt.

Im übrigen können wasserabweisende bauliche Maßnahmen durch Umhüllung der Bauteile mit wasserdichten Schichten aus bituminösen Stoffen getroffen werden, oder man setzt dem Betonkern Schalen aus beständigen Natur- oder Kunststeinen in Asphaltmörtel vor. Derartige Mittel sind bei guter Ausführung zwar sicher wirksam aber meist recht teuer. Bei Verwendung widerstandsfähiger Bindemittel treten erhöhte Kosten dagegen nicht auf, so daß diesem Mittel der Vorzug gebührt, sofern die Wirkung gesichert ist.

Die widerstandsfähigen Bindemittel lassen sich nun unterscheiden in solche, welche eine der zur Bildung des KTS erforderlichen Komponenten nicht oder nur in ungefährlich geringer Menge enthalten, und in solche, bei welchen die in Überschuß vorhandene Menge der Komponente Kalk durch Zusätze in durch Sulfate nicht veränderbare Verbindungen übergeführt wird.

Zur ersten Gruppe gehört der von Michaelis bereits angegebene Erzzement, in dem die Tonerde fehlt und durch Eisenoxyd als Hydraulikfaktor ersetzt ist. Dieser Zement hat sich jedoch im Bauwesen nicht allgemein einzuführen vermocht. Ferner gehören zur ersten Gruppe die Hochfenzemente, die von Haus aus kalkarm sind und für die Zwecke der Betonsicherung gegen Schäden durch sulfathaltige Wässer mit besonders geringem Kalkgehalt als Spezialzemente gefertigt werden; sie verursachen gegenüber anderen hydraulischen Bindemitteln keine Mehrkosten und bieten m. E. heute das beste Sicherungsmittel dar.

Zur zweiten Gruppe sind solche Bindemittel zu zählen, die an verbindungsähniger Kieselsäure reiche Zuschläge erhalten; diese binden den überschüssigen Kalk des Zements zu Kalksilikat. Ein solches Zuschlagsmittel ist für uns in erster Linie der Traß, ferner andere Puzzolanen, wie Ziegelmehl, granulierte Hochofenschlacke, Santorinerde usw. Diese Mittel wirken zugleich in vorteilhafter Weise porendichtend, jedoch muß ihre Wirksamkeit dadurch gesichert sein, daß die Kalkbindung in ausreichendem Maße gesichert



Bild 3.  
Zerfallsmasse, Treibrisse.  
Vg. 60.

ist, ehe das Aggressivwasser an den Beton herangelangt. Bekanntlich vollzieht sich aber die Silikatbildung sehr langsam, so daß die Anwendung dieses Mittels nicht in allen Fällen geeignet erscheint.

In der anschließenden Besprechung führte Direktor R. Grimm, Göschwitz, aus: „1. Die vom Vortragenden als kennzeichnend für die Betonzersetzung durch den Zementbacillus angegebenen schleimigen Tonerdemassen treten in ganz ähnlicher Form auch auf, wenn kohlensäurehaltige Quellwässer frischen Beton durchrieseln, wie dies bei Brunnenbauten öfters vorkommt. Ich habe selbst einen solchen Fall erlebt, wo eine zentimeterdicke weißschleimige Masse, größtenteils aus Tonerde bestehend, auf der Innenseite des Mauerwerkes abgeschieden war.“

2. Der vom Vortragenden betonte Vorzug der unter Verwendung von Hochofenschlacke hergestellten Zemente für die Dichthalung von Beton gegenüber der zersetzen Wirkung des Meerwassers dürfte nicht ganz berechtigt sein. Ein guter Portlandzement gibt bei sachgemäßer richtiger und dichter Verarbeitung ebenfalls einen gegen Meerwasser durchaus beständigen Beton.“

[A. 113.]

## Beiträge zur Gewichtsanalyse IX<sup>1)</sup>.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 26.11. 1918.)

### XI. Bestimmung des Calciums neben Phosphorsäure, Arsensäure und Borsäure.

Die Darstellung der zu den Versuchen benutzten Calciumchloridlösung erfolgte durch Lösen von reinstem Calcit in Salzsäure (vgl. Abschnitt VIII, 1); auf 1000 ccm Lösung wurden 5,0779 g Calcit genommen. Von dieser Lösung gelangten 50 ccm zur Abmessung, die mit je 2,0 g Ammoniumchlorid, ferner der Reihe nach noch mit 0,1, 0,5 und 1,0 g Natriumphosphat, Natriumarsenat und Natriumborat versetzt wurden. Die niederschlaghaltige Flüssigkeit wurde dann mit 10 ccm 10%iger Salzsäure angesäuert, zur klaren Lösung 1—2 Tropfen Methylorangelslösung hinzugegeben, endlich so viel Ammoniak hinzugebrüngt, bis sich die Flüssigkeit eben gelb gefärbt hatte. Nach dem Verdünnen auf 100 ccm und Hinzufügen der nötigen Menge Essigsäure wurde das Fällen des Calciums in der schon früher beschriebenen Weise vorgenommen. Das Sammeln des Niederschlags auf dem Wattebausch erfolgte am anderen Tage. Die berechnete Menge  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beträgt 370,64 mg. Die Versuche führten zu diesen Zahlen, welche bereits durch —2,0 mg verbessert sind:

|   | 0,1 g    | 0,5 g    | 1,0 g    |
|---|----------|----------|----------|
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$         | 370,5 mg | 371,3 mg | 372,2 mg |
| $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$        | 370,7 mg | 371,0 mg | 372,8 mg |
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ | 370,9 mg | 370,7 mg | 370,4 mg |

Es zeigte sich also, daß unter angegebenen Verhältnissen Borsäure so gut als wirkungslös ist. Phosphorsäure und Arsensäure vergrößern nur dann das Gewicht des getrockneten Niederschlags merklich, wenn sie reichlich zugegen sind. — Die Bestimmung des Calciums neben Phosphor-, Arsen- oder Borsäure wird also zweckmäßig wie folgt vorgenommen:

Die etwa 50 ccm betragende, mit Salzsäure bereitete Untersuchungslösung, die nicht mehr als 0,1 g Calcium enthält, wird tropfenweise mit so viel Ammoniak versetzt, bis sie eben merkbar alkalisch geworden ist. In der klaren, auf 100 ccm verdünnten Flüssigkeit wird so viel Ammoniumchlorid gelöst, daß dessen Gewicht im ganzen etwa 3,0 g beträgt. Man säuert mit 10 ccm n-Essigsäure an und verfährt auch im übrigen ganz so, wie bei der Untersuchung reiner Calciumsalzlösungen; als Verbesserungswerte werden die für reine Calciumsalzlösungen gültigen Zahlen benutzt.

In Gegenwart reicher Mengen Phosphorsäure oder Arsensäure kommt ein zweimaliges Fällen zur Anwendung. Nach dem ersten Fällen in Gegenwart von Ammoniumchlorid und Essigsäure wird am anderen Tage der Niederschlag auf einem Papierfilter gesammelt und mit ammoniumoxalathaltigem Wasser ausgewaschen, das Filter „naß“ verbrannt und der Glührückstand in Salzsäure gelöst, um die Bestimmung in der eben beschriebenen Weise zu beenden.

Bei dieser Gelegenheit möge ergänzend erwähnt werden, daß bei der Bestimmung des Calciums als  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  man an dem freien Rand des „Keletrichters“, welcher den ausgewaschenen Niederschlag enthält, zweckmäßig 1—2 ccm reinen Methyl- oder Äthylalkohol herabfließen läßt, wodurch die Seitenwände des Trichters völlig rein gespült werden. Auch aus dem Becherglas lassen sich die letzten Spuren des Niederschlags mit Benutzung von wenig Alkohol sehr leicht vollständig entfernen.

### Zusammenfassung.

Neben Phosphorsäure, Arsensäure oder Borsäure läßt sich die Bestimmung des Calciums als  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  recht genau ausführen, wenn man das Fällen aus heißer Lösung in Gegenwart von Essigsäure und Ammoniumchlorid vornimmt.

[A. 171.]

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46, 80, 101, 187, 211 u. 214 [1918].