

mitteln schädigt den C-Vitamingehalt. Rasches Trocknen, beispielsweise von Milch oder Fruchtsäften, schädigt nach den Versuchen von Heß deren Vitamingehalt wenig oder gar nicht.

Auch gegen oxydierende Einflüsse ist das C-Vitamin recht empfindlich. Vielleicht wirkt die Oxydation am meisten zerstörend bei unseren Nahrungsmitteln, besonders beim Aufbewahren. Sämtliche Büchsenkonserven (Gemüse, Milch) sind ihres C-Vitamingehaltes beraubt. Was die Ausfallserscheinungen bei Skorbut angeht, so werden da besonders die Gefäße befallen, so daß aus denselben Blut in das umgebende Gewebe austritt. Im weiteren Verlauf der Erkrankung treten Knochenveränderungen auf, die nach neueren Untersuchungen einem noch unbekannten Stoff, der verschieden von C-Vitamin ist, zugeschrieben werden. Nicht alle Tierklassen benötigen das antiskorbutische Vitamin, so daß dessen Unentbehrlichkeit nicht so allgemein ist, wie der B-Faktor. Es sei noch bemerkt, daß jugendliche wachsende Organismen schwerer unter dem Mangel an C-Stoffen leiden als ausgewachsene. Während des Weltkrieges konnte bei allen Armeen beobachtet werden, daß skorbutartige Erscheinungen nur bei denjenigen Truppenteilen auftraten, die wenig frische Nahrungsmittel erhielten, sondern in der Hauptsache auf Konserven angewiesen waren. In dem Bericht des Medical Research Committees finden sich sehr interessante Angaben über den Ausbruch der Krankheit.

#### Die Verteilung der drei Ergänzungsfaktoren in den verbreitetsten menschlichen Nahrungsmitteln.

Art des Nahrungsmittels	Fettlöslicher Faktor A oder antirachitischer Faktor	Wasserlöslicher Faktor B (anti-neurit. od. Anti-Beriberi-F.)	Antiskorbutischer Faktor C
<b>Fette und Öle:</b>			
Butter . . . . .	+++	0	
Rahm . . . . .	+++	0	
Lebertran . . . . .	+++	0	
Hammelfett . . . . .	++		
Erdnuß- oder Arachisöl . . . . .	+		
Rinderfett oder -Talg . . . . .	++		
Schweineschmalz . . . . .	0		
Olivenöl . . . . .	0		
Baumwollsaamenöl . . . . .	0		
Kokosnussöl . . . . .	0		
Kokosbutter . . . . .	0		
Leinsameng. . . . .	0		
Fischöl, Walfischtran, Herringöl . . . . .	++		
Gehärtete Fette, tierischen oder pflanzlichen Ursprungs . . . . .	0		
Margarine aus tierischen Fetten, Wert nach Maßgabe des verwendeten Fettes . . . . .	0		
Margarine aus Pflanzenfett . . . . .	0		
Nußbutter . . . . .	+		
<b>Fleisch, Fisch usw.:</b>			
Magerfleisch (Rind, Hammel usw.) . . . . .	+	+	+
Leber . . . . .	++	++	
Nieren . . . . .	++	+	
Herz . . . . .	++	+	
Gehirn . . . . .	+	++	
Bries (Thymusdrüse) . . . . .	+	++	
Fisch, weißes Fleisch . . . . .	0	sehr wenig, wenn überhaupt dgl.	
Dgl. Fett (Lachs, Hering usw.) . . . . .	++		
Dgl. Roggen . . . . .	+	++	
Fleischkonserven in Büchsen . . . . .	?	sehr wenig	0
<b>Milch, Käse usw.:</b>			
Kuhmilch, Vollmilch roh . . . . .	++	+	+
Dgl. abgerahmt . . . . .	0	+	
Dgl. Trockenmilch . . . . .	weniger als + unbestimmt	++	weniger als +
Dgl. Vollmilch gekocht . . . . .		+	dgl.
Dgl. kondensiert mit Zucker . . . . .	+	+	dgl.
Käse aus Vollmilch . . . . .	+		
Dgl. aus Magermilch . . . . .	0		
<b>Eier:</b>			
Frisch . . . . .	++	+++	? 0
Getrocknet . . . . .	++	+++	? 0
<b>Getreidearten, Hülsenfrüchte usw.:</b>			
Weizen, Mais, Reis, Vollkorn . . . . .	+	+	0
Dgl. Keim . . . . .	++	+++	0
Dgl. Kleie . . . . .	0	++	0
Weißes Weizenmehl, Auszug, geschliffener Reis u. a. . . . .	0	0	0

heit bei den britischen Truppen in Mesopotamien, bei denen in der Zeit vom 1. Juli bis 31. Dezember 1916 11000 schwere Fälle von Skorbut vorkamen. Mit dem Augenblick, wo eine Regelung der Zufuhr von frischem Fleisch, frischem Gemüse und Obst einsetzte, verschwand auch die Epidemie. Auch bei der Epidemie unter den serbischen Soldaten an der Salonikifront bestand die Kost in Fleisch und Brot, ersteres gekochtes Gefrier- oder Büchsenfleisch. Auch hier war offenbar Mangel an C-Stoffen in der Nahrung das ausschlaggebende Moment für die Entstehung der Krankheit.

Freise konnte durch eingehende Untersuchungen den Nachweis erbringen, daß die Möller-Barlowsche Krankheit nichts anderes ist, wie Skorbut der Kinder. Dieselbe wird hervorgerufen bei überwiegender Ernährung mit Kindermehl und Milchpräparaten oder hochsterilisierter Milch. Zu erwähnen wäre noch, daß noch eine Reihe anderer Erkrankungen auf mangelhafte Diät oder auf Fehlen von Vitaminen zurückgeführt werden, z. B. Pellagra, die nach reichlichem Genuß von Mais auftritt. Doch dürfte die Aufzählung derselben zu weit führen, besonders da noch häufig die Frage ungeklärt ist, ob eine Intoxikation oder Infektion oder Vitaminmangel die entscheidenden Faktoren sind.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die bisher bekannten Vitamine im Pflanzenreiche weit verbreitet sind und beim Aufbau des Pflanzenkörpers eine wichtige Rolle spielen. Ob der tierische Organismus die Vitamine selbst zu bilden vermag, ist bisher nicht zu entscheiden. Sicher ist, daß sie für den Ablauf des normalen Stoffwechsels unentbehrlich sind.

Die Untersuchungen über die Vitaminwirkungen sind zurzeit noch zu sehr in Fluß, um sich ein abschließendes Urteil erlauben zu können. So liegen Ergebnisse von Untersuchungen vor, die für einen Einfluß auf die Salzsäuresekretion des Magens sprechen. Abderhalden stellte einen erheblichen Einfluß, z. B. der B-Stoffe, auf den Gaswechsel und die Oxydationsprozesse in den Zellen fest, auch gelang der Nachweis, daß Fermentprozesse durch diese Stoffe wesentlich gesteigert werden. Ebenso finden sich Beobachtungen über Einwirkungen auf die Tätigkeit der endokrinen Drüsen. Von großer Bedeutung ist die Eigenschaft der Vitamine, die Widerstandskraft des tierischen Organismus gegen Infektionen zu erhöhen. Es würde zu weit führen, ausführlich auf alle diese Beobachtungen einzugehen. In der Praxis macht man schon heute weitgehenden Gebrauch von den bisherigen Erfahrungen bei der Ernährung von Mensch und Tier.

Nebenstehend findet sich noch eine kurze Zusammenstellung über die Verteilung der drei Vitamine in den wichtigsten Nahrungsmitteln.

[A. 49.]

#### Beiträge zur Kenntnis der hydraulischen Bindemittel. I.

Von E. BERL und W. URBAN.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 19.3. 1923)

Gelegentlich der Untersuchung von Trassen, über die später berichtet werden soll, schien es von Wichtigkeit, die Reaktionen des Ätzalkals mit den hydraulischen Silikatmineralien im Tuffgestein zuerst an den Modellen der Einfachsysteme: Kalk/Kieselsäure, Kalk/Tonerde, Kieselsäure/Tonerde und anderer Kombinationen zu verfolgen.

Wenngleich dieser Gedankengang bei der Erforschung der künstlichen Zemente durch die Untersuchung der Schmelzflüsssynthesen<sup>1)</sup> bereits verfolgt wurde, so handelte es sich dabei stets infolge der Diffusion der flüssigen Komponenten um homogene Systeme. Die so erhaltenen Produkte, teils langsam abgekühlt, teils durch einen Granulationsprozeß in ihrem Hochtemperaturgleichgewicht stabilisiert, wurden auf ihre hydraulischen Eigenschaften hin geprüft<sup>2)</sup>.

Im vorliegenden Falle erstreckte sich die Untersuchung auf die heterogenen Systeme, die bei niedrigen Temperaturen durch die Einwirkung von Kalk auf Kieselsäure und auf Tonerde resultieren. Zu diesem Zweck wurden die Komponenten im amorphen Zustand, demnach in ihrer oberflächenreichsten und reaktionsfähigsten Form, zur Erreichung einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit angewandt, und der jeweilige Verlauf der Erhärtung durch die

<sup>1)</sup> Vgl. besonders Zulkowsky: Erhärtungstheorie d. hydraul. Bindemittel, Berlin 1901; Le Chatelier: Mortiers hydrauliques, Paris 1904; C. Schott: Kalksilikate u. Kalkaluminat in ihrer Beziehung zum Portlandzement, Heidelberg 1906.

<sup>2)</sup> Passow, Hochfenzement, Berlin 1913; Meißner, Zement 8, 296, [1919]; Endell, Zement 3 283, [1914]; 7 306, [1918]; 8 319, [1919]; Shepard-Rankin-Wright, Ztschr. f. anorgan. Chem. 71, 19 [1911]; Bates, Zement 2 76 [1913]; Mervin, Journ. Amer. Chem. Soc. 38 568 [1916]; Amer. Journ. Science 45 301 [1918] Olav Andersen, Norges Geologiske Undersokelse 101, Kristiania 1922.

Materialprüfung der aus diesen Mischungen hergestellten Druckwürfel beobachtet.

Die Kieselsäure wurde hierzu aus einer Wasserglaslösung mit Salzsäure ausgeflockt, vom gebildeten Kochsalz durch öfteres Waschen gereinigt und durch Trocknen bis auf einen Wassergehalt von etwa 49 % in eine leicht pulverisierbare Form gebracht. Die Tonerde wurde als gefälltes Tonerdehydrat mit etwa 35% Wassergehalt ebenfalls als Pulver angewandt. Kalk wurde in Form von Kalkhydratpulver genommen. Auf solche Art konnte eine innige Vermengung in pulverförmigen Zustand und damit eine Gleichmäßigkeit der Mörtelmischungen gewährleistet werden.

### I. Kalk/amorphe Kieselsäure.

In molekularen Mischungsverhältnissen, berechnet auf wasserfreie Kieselsäure,  $\text{SiO}_2$ , und Calciumoxyd,  $\text{CaO}$ , wurden nach zunächst trockener Durchmischung nach dem nötigen Wasserzusatz bis zur jeweiligen Erdfeuchte Mono-, Bi- und Tricalciumsilikatwürfel nach Art der normenmäßigen Zement- oder Traßprüfung hergestellt.

Der eine Teil der so verarbeiteten Würfel wurde einer kombinierten Luft-Wasserlagerung, der andere einer Druckhärtung im Autoklaven bei etwa 15 Atm. unterworfen.

Wenn diesen an sich nicht besonders druckfesten Reinsystemen als inneres Festigkeitsgerüst eine nicht unerhebliche Menge Quarzsand oder zur Ausschaltung der bei der höheren Temperatur erfolgenden Kalksandsteinbildung die gleiche Volumenmenge Stahlsand zugemischt wurde, dann ergaben diese Untersuchungen annähernd gleichsinnige Resultate.

Die Mischungen waren dabei:

für Reinsystem: 5 g-Mol amorphe  $\text{SiO}_2$   
für Reinsystem: 5 g-Mol  $\text{CaO}$  (oder 10 und 15 g-Mol  $\text{CaO}$ )  
mit Sandgerüst: etwa 30 g-Mol Quarzkieselsäurezusatz  
mit Stahlsand: Zusatz des gleichen Volumens Stahlsand.

An Druckfestigkeiten ausgedrückt in  $\text{kg}/\text{cm}^2$  wurden für die einzelnen Serien gefunden:

	Mischungen	Reinsystem	Sandgerüst	Stahlsandgerüst
Nach 28 Tagen bei kombinierter Luft-Wasser-lagerung	(1 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{SiO}_2$	68 $\text{kg}/\text{cm}^2$	110 $\text{kg}/\text{cm}^2$	95 $\text{kg}/\text{cm}^2$
	(2 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{SiO}_2$	57 "	95 "	90 "
	(3 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{SiO}_2$	34 "	87 "	79 "
Nach 3 Tagen bei Druckhärtung 15 Atm./8 Std.	(1 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{SiO}_2$	73 "	138 "	111 "
	(2 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{SiO}_2$	51 "	63 "	zeigt feine Sprünge
	(3 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{SiO}_2$	zerfällt	zerfällt	zerfällt

Aus diesen Festigkeitswerten läßt sich ersehen, daß sowohl bei der normalen Wasserlagerung als auch bei der Druckhärtung, der Mischung entsprechend dem Monocalciumsilikat die besten Erhärzungsfähigkeiten zuzusprechen sind. Die Mischungen für Bi- und Tricalciumsilikat zeigen wegen überschüssigem Kalk Treiberscheinungen, die zunächst beim Bicalciumsilikat sich nur in einer Abnahme der Festigkeit äußern, bei der Tricalciumsilikatmischung jedoch zu einer vollständigen Zertrümmerung der Würfelform führen. Da die Druckhärtung schon nach 3 Tagen diesen Zerfall zeigt, der bei der Wasserlagerung sich vorerst nur in einer Abnahme der Festigkeit bemerkbar macht und erst nach Monaten vollständig zur Auswirkung kommt, so gestatten die Ergebnisse der Druckbehandlung, das Verhalten der Mischungen in kurzer Beobachtungszeit eindeutig festzulegen.

Wenn zwischen den Festigkeitszahlen der Reinsysteme und denen der Systeme mit Sandzusatz bei normaler Wasserlagerung immerhin ganz beträchtliche Unterschiede bestehen, so ist dies auf das nunmehr gebildete Sandgerüst zurückzuführen, da infolge der Lagerung mit Sand oder Stahlsand bedeutend weniger Volumen durch die amorphe Kieselsäure-Kalkmischung auszufüllen ist, die für sich allein sonst infolge der voluminösen, quellfähigen Kieselsäure leicht eine Formveränderung bei der Druckbelastung erleidet.

Der recht bedeutende Festigkeitsunterschied bei der Druckhärtung des Kalk/Kieselsäuresystems ohne Zusatz, gegenüber dem System mit Quarzsand, besonders beim  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , muß durch die überdeckende Kalksandsteinbildung<sup>3)</sup>, die durch Einwirkung des Kalkes auf die Quarzkieselsäure erfolgt, erklärt werden.

Die Unterschiede in den Festigkeitszahlen zwischen den gehärteten Monocalciumsilikatwürfeln mit Quarzsandzusatz und denen mit Stahlsand sind ebenfalls auf diese Kalksandsteinbildung zurückzuführen. Ferner macht sich die beim Härteten angewandte hohe Temperatur von

<sup>3)</sup> Vgl. Leduc, Kalksandstein, s. auch Lunge-Berl., Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden 1922, S. 816; T. R. Ernest, „Zur Chemie d. Kalksandsteins“, Tonindustrieztg. 1912, II, 49.

etwa 215° durch stärkere Ausdehnung der Stahlkörper und deren nachträgliche Kontraktion bemerkbar, wodurch eine Hohlräumbildung, die druckniedrigend wirkt, stattfindet.

Weitere Versuche mit anderen Füllstoffen, wie Asbestwolle und Asbestpulver, ergaben infolge der schlechten Verarbeitungsmöglichkeit keine bemerkenswerten Resultate.

### II. Kalk/amorphe Tonerde.

Dieses System wurde unter den gleichen Gesichtspunkten untersucht, wobei gleichfalls 5 g-Mole Kalk (oder 10 und 15 g-Mole  $\text{CaO}$ ) mit 5 g-Molen Tonerde und denselben Zusätzen verarbeitet wurden. Es resultierten dabei an Mittelwerten:

	Mischungen	Reinsystem	Sandgerüst	Stahlsandgerüst
Nach 28 Tagen bei kombinierter Luft-Wasser-lagerung	(1 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	32 $\text{kg}/\text{cm}^2$	36 $\text{kg}/\text{cm}^2$	18 $\text{kg}/\text{cm}^2$
	(2 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	39 "	42 "	28 "
	(3 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	40 "	45 "	32 "
Nach 3 Tagen bei Druckhärtung	(1 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	78 "	143 "	126 "
	(2 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	86 "	163 "	151 "
	(3 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	109 "	218 "	zeigt feine Sprünge

Das Ergebnis der Untersuchung dieser Mischungen wäre demnach die Beständigkeit eines Tricalciumaluminats mit relativ guten Erhärzungsfähigkeiten, wenn nicht das Stahlsandsystem bei der Druckhärtung feine Haarrisse erkennen ließe, die bei der Wiederholung des Versuchs im selben Maße aufraten. Wenn auch bei der Druckhärtung des Systems (3  $\text{CaO}$ ) $\cdot$  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Sandzusatz der überschüssige Kalk durch eine Kalksandsteinbildung kein Treiben mehr verursachen konnte, so scheint für die Serie mit Stahlsand das Kalkverhältnis 3  $\text{CaO}$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$  doch zu reichlich.

Eine Versuchsreihe mit einem Mischungsverhältnis 2,5  $\text{CaO}$  $\cdot$  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergab auch für das Stahlsandgerüst eine gute Festigkeit.

(2,5 $\text{CaO}$ ) $\cdot$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	Reinsystem	Sandgerüst	Stahlsandgerüst
Normale Lagerung . . . . .	39 $\text{kg}/\text{cm}^2$	43 $\text{kg}/\text{cm}^2$	27 $\text{kg}/\text{cm}^2$
Härtung . . . . .	106 "	198 "	169 "

### III. Kieselsäure/Tonerde.

zeigte beim Molverhältnis 1:1 überhaupt keine Festigkeitsäußerung. Bei einer Druckserie, die in einem Behälter lagerte, der von früheren Versuchen her noch alkalisches Wasser enthielt, zeigte sich infolge Kalkabsorption eine ganz geringe Festigkeit. Die amorphe Tonerde scheint demnach keine Verbindung mit der Kieselsäure einzugehen.

$\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Reinsystem	Mit Sandgerüst
Lagerung in frischem Wasser . . . . .	7 $\text{kg}/\text{cm}^2$	3 $\text{kg}/\text{cm}^2$
Lagerung in alkalischem Wasser . . . . .	10 "	14 "
Druckhärtung . . . . .	7 "	6 "

### IV. Kalk/Kieselsäure/Tonerde.

Es resultierten dabei folgende Mittelwerte der Kombination  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 2,5 \text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ :

	Reinsystem	Sandgerüst	Stahlsandgerüst
Bei normaler Lagerung . . . . .	73 $\text{kg}/\text{cm}^2$	85 $\text{kg}/\text{cm}^2$	84 $\text{kg}/\text{cm}^2$
Bei Druckhärtung . . . . .	125 "	260 "	199 "

Aus den Ergebnissen der Festigkeitsversuche ist zu entnehmen, daß sich die bei den einfachen Systemen ergebenden Festigkeiten beim kombinierten ternären System zu bedeutend besseren Erhärzungsfähigkeiten verdichten, so daß die Vermutung nahe liegt, daß Kalk und Kieselsäure oder Kalk und Tonerde allein nicht besonders stark hydraulisch reagiert, sondern weit besser im kombinierten System.

In der Fig. 1 sind im Gibbsschen Dreieck die Werte für die Systeme  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , ferner 2,5  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und 3,5  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  eingetragen. Das letztangeführte ternäre System, das bei den Festigkeitsversuchen die günstigsten Ergebnisse gezeigt hat, liegt abseits des Zementfeldes<sup>4)</sup> und unterscheidet sich durch einen vermehrten

<sup>4)</sup> Vgl. Endell, in Lunge-Berl., Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, II, 847 [1922].

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt und verminderter  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von der Zusammensetzung dieser hydraulischen Bindemittel.

Aus der Überlegung heraus, daß die ternären Systeme höhere Festigkeiten ergeben als die binären, wurde ein amorpher Kieselsäure-Tonerde-Komplex zu weiteren Studien gesucht, um daran das Verhalten gegen Kalk beobachten zu können. Als typischer Vertreter solcher Komplexe ist der als Wasserenthärtungsmittel bekannte Zeolith, das Permutit von Gans<sup>5)</sup> angewandt worden.

Versuche mit einem solchen wasserhaltigen Natrium-aluminumsilikat ergaben eine gute Austauschfähigkeit des Natriums gegenüber Calcium aus Calciumsalzen und aus Kalkwasser, wogegen bei Einwirkung von Ätzkalk in höherer Konzentration die Austauschfähigkeit verloren ging. Indessen zeigten die letztgenannten Gemische bei längerer Lagerung eine Erhärtingsfähigkeit.

Das Permutitmateriale der chemischen Zusammensetzung:



wurde nach Vortrocknung gepulvert, mit Quarzsand oder Stahlsand gemischt, und mit steigenden Mengen Ätzkalk vermengt. Dabei wurde eine recht magere Mischung von 1 Gewichtsteil Permutit mit 8 Teilen Quarzsand oder Stahlsand gewählt und entsprechend für je ein  $\text{Na}_2\text{O}$  ein oder zwei usw. Mol  $\text{CaO}$  zugesetzt.

Die Festigkeitsergebnisse waren dabei folgende (vgl. Fig. 2):

	mit Sandgerüst: nach 28 Tagen		mit Stahlgerüst: nach 8 Tagen	
	Wasser-lagerung:	Druck-härtung:	Wasser-lagerung:	Druck-härtung:
1 $\text{CaO} : 1$ Permutit . . .	111 kg/cm <sup>2</sup>	69 kg/cm <sup>2</sup>	102 kg/cm <sup>2</sup>	71 "
2 $\text{CaO} : 1$ Permutit . . .	176 "	257 "	165 "	104 "
3 $\text{CaO} : 1$ Permutit . . .	192 "	280 "	172 "	185 "
4 $\text{CaO} : 1$ Permutit . . .	214 "	817 "	200 "	zerfällt
5 $\text{CaO} : 1$ Permutit . . .	zerfällt	zerfällt	zerfällt	zerfällt

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die obere Kalkgrenze mit 3 bis 4 Mol  $\text{CaO}$  auf 1 Mol Permutit erreicht ist. Bei einem Kalkzusatz

### Druckfestigkeiten von Permutit mit steigendem Kalkzusatz.

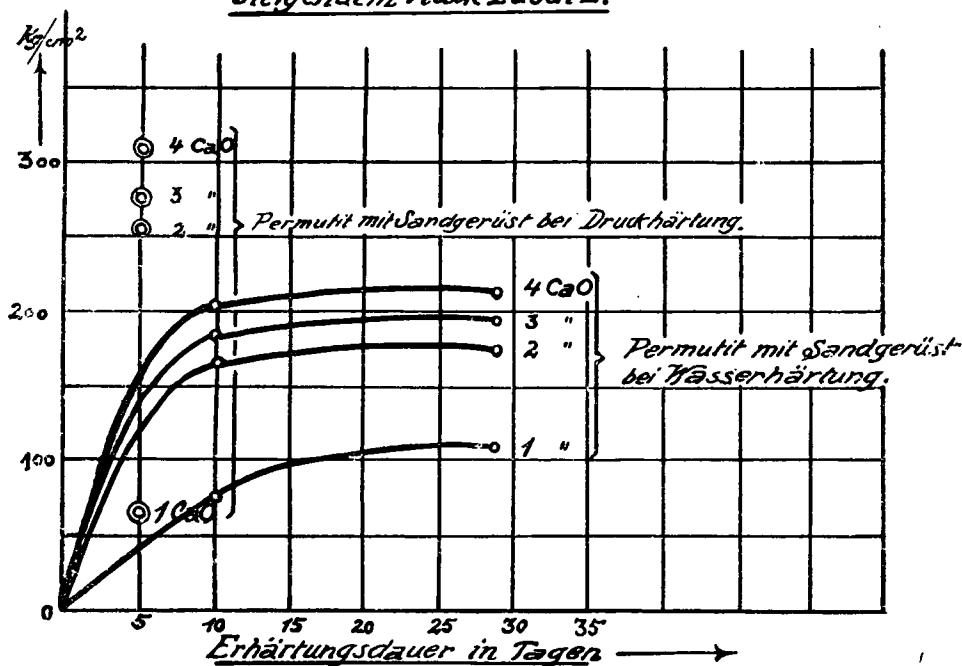


Fig. 2.

<sup>5)</sup> Gans: Jahrbuch d. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt 26, 179 [1905]; 34, 11, 242 [1913]; Günther-Schulze: Ztschr. phys. Chem. 89, 168 [1915]; Ztschr. f. anorg. Chem. 116, 16 [1921]; Ztschr. f. Elektrochemie 27, 402 [1921]; Ramann u. Spengel: Ztschr. f. anorgan. Chem. 93, 115 [1916]; Siedler: Ztschr. f. angew. Chem. 22, 1019 [1909].

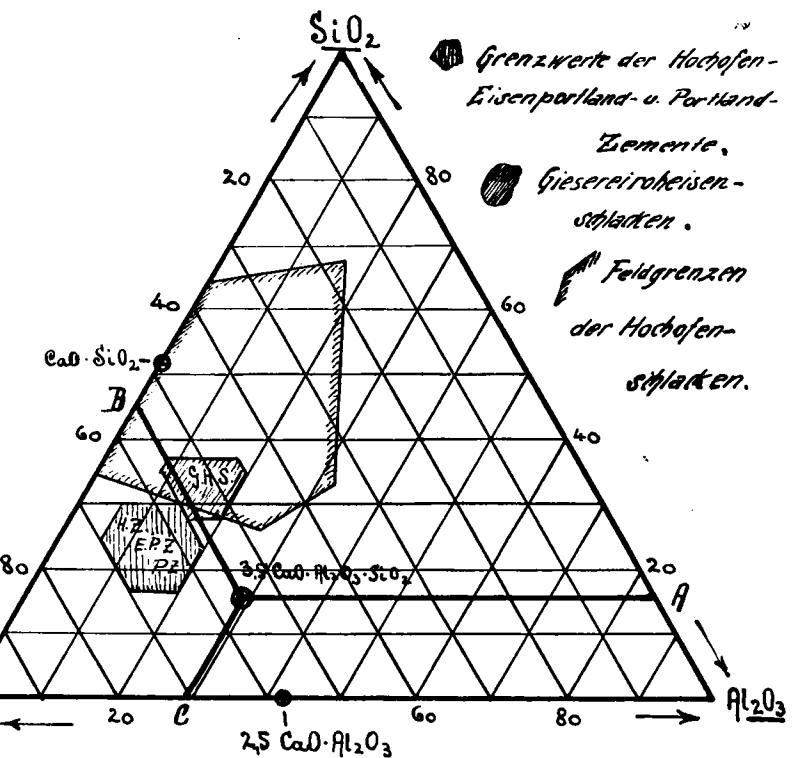


Fig. 1.

von 4 Mol macht sich bei der Härtung der Stahlsandserie bereits ein Kalktreiben bemerkbar.

Ein reversibler Basenaustausch im Sinne des Ersatzes von Calcium gegen Natrium nach der Einwirkung von Ätzkalk findet gemäß nachfolgenden Versuchen nicht mehr statt.

Um eine rasche Durchtränkung der Probekörper mit der Lagerungsfüssigkeit: Wasser (I) oder Kochsalzlösung (II) zu gewährleisten, wurden die Körper in Stäbchenform hergestellt und nach 28 Tagen auf ihre Bruchfestigkeit geprüft. Es kam bei diesen Versuchen nicht auf absolute Druckwerte an, sondern auf vergleichende Festigkeiten bei Lagerung in verschiedenen Flüssigkeiten.

Um eine bessere, dichtere Mischung zu erhalten, wurden die beiden Serien mit 1 oder 2 g-Mol Kalkzusatz im Verhältnis 1:1 mit Sand (Korngröße 0,45 mm Durchm.) hergestellt.

Es resultierte dabei für:

I nach 28 Tagen Lagerung in $\text{H}_2\text{O}$	II nach 28 Tagen Lagerung in konzentrierter NaCl-Lösung
1 $\text{CaO} : \text{Permutit}$	5,4 kg/cm <sup>2</sup>
2 $\text{CaO} : \text{Permutit}$	10,0 " " 10,6 " "

Wenn ein Basenaustausch stattgefunden hätte, so hätte ein Festigkeitsverlust bei der Serie II bemerkbar sein müssen. Wenn statt dessen bei der Lagerung in der konzentrierten (eisen- und magnesiasalzfreien) Kochsalzlösung sogar eine etwas höhere Festigkeitsziffer gefunden wurde, so mag das daran liegen, daß bei der Serie I jener Anteil Kalk in Lösung ging, der für die Erhärtingsreaktion nicht mehr in Frage kommen konnte. In der gesättigten NaCl-Lösung ging Kalk nicht in Lösung.

Daraus erhellt, daß der Permutitkomplex mit seiner, für ihn typischen Basenaustauschfähigkeit nicht mehr besteht, sondern durch den Ätzkalkaufschluß eine Lockereitung oder Zerstörung des Gefüges eingetreten ist. Die entstehenden Spaltungsprodukte reagieren mit weiteren Kalkmengen unter Erhärtingserscheinungen infolge Bildung von Calcium-Silikaten und -Aluminaten, analog den eingangs erwähnten Versuchen.

Anschließend an die bereits früher mitgeteilten Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Kieselsäuren<sup>6)</sup> wurde in ähnlicher Weise auch die Bewässerung von Kalk und kalkhaltigen Kieselsäure-Tonerde-Verbindungen durchgeführt.

<sup>6)</sup> Berl und Urban, Ztschr. f. angew. Chem. 36, 57 [1923].

Marmor wurde zu diesem Zwecke gebrannt, und der CaO-Gehalt von 95,4 % auf eine Substanz von 100 % CaO umgerechnet.

Die Wasseraufnahmefähigkeit von CaO ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle und dem Kurvenbild Fig. 2.

Proz.-Gehalt der $H_2SO_4$ -Vorlage	Wasserdampftension in mm Hg bei 20°	Wasseraufnahme des Kalks in Gew.-Proz.	Wasseraufnahme des Kalks in Mol. $H_2O$ auf 1 Mol. Kalk	Chemische Zusammensetzung
96,00	0,05	1,23	0,098	
65,77	1,8	9,05	0,28	
62,07	2,6	35,00	1,08	$Ca(OH)_2$
49,60	6,8	86,70	1,14	
40,00	10,2	87,40	1,16	
27,23	13,8	38,70	1,20	
10,76	16,6	46,20	1,43	
Wasser	17,5	62,50	1,95	$Ca(OH)_2 \cdot H_2O$

### Bewässerungskurven von Kalk u. Kalk:Kieselsäure-Tonerde-Verbindg.

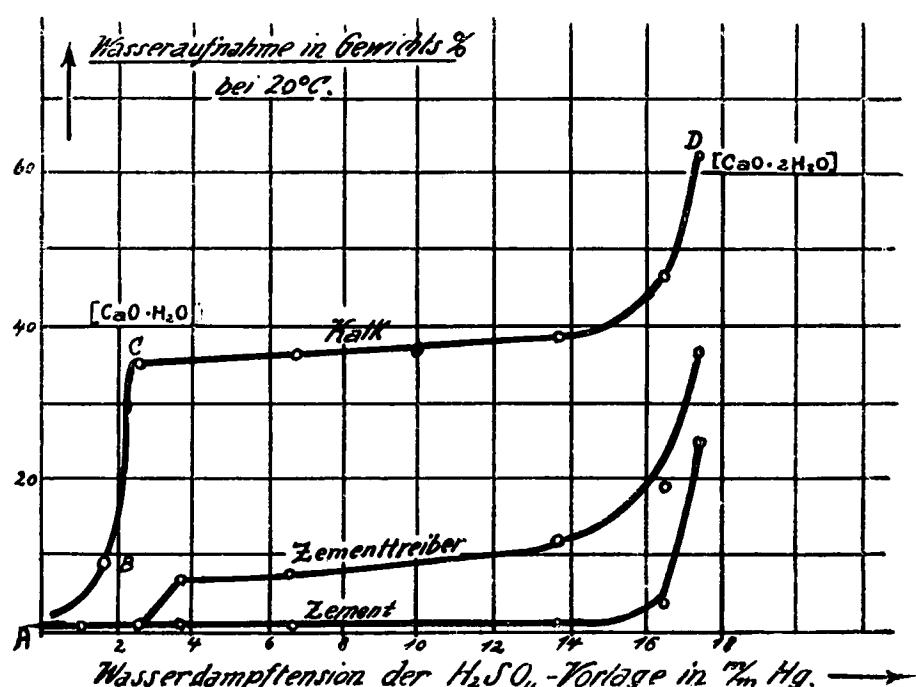


Fig. 3.

Aus dem Verlauf der Bewässerungskurve ist ersichtlich, daß es sich zunächst um die chemische Bindung von Wasser im Molverhältnis  $CaO : 1 H_2O$  oder Bildung von  $Ca(OH)_2$  handelt, da die Wasserdampftension infolge Hydratbildung konstant bleibt, was aus dem annähernd vertikalen Verlauf des Kurvenstücks B—C zu entnehmen ist. Die weitere Hydratstufe  $CaO \cdot 2H_2O$  oder  $Ca(OH)_2 \cdot H_2O$  ist im Punkte D annähernd erreicht.

Nach Kosmann<sup>5)</sup>, Herzfeld<sup>6)</sup>, Marcell<sup>7)</sup> und Kohlschütter und Walther<sup>10)</sup> besteht neben dem Monohydrat eine zum Teil unbeständige Bi-Hydratstufe des Kalks, womit diese Feststellung übereinstimmt.

Die Bewässerung wurde auch auf Zement als kalkhaltigen Kieselsäure/Tonerde-Klinker übertragen, um festzustellen, ob in einem Zementtreiber diese Methode überschüssigen freien Kalk nachweisen läßt.

Das verwendete Präparat I, ein grünlichgraues Pulver mit dem hydraulischen Modul 1,99 und der Druckfestigkeit von 426 kg/cm<sup>2</sup> nach 28tägiger Erhärtung entsprach einem normalen Zement. Präparat II war ein Zementtreiber mit dem hydraulischen Modul 2,4 und einer Festigkeit von nur 162 kg, wobei die Würfel nach 28tägiger Wasserlagerung bereits starke Risse erkennen ließen.

Die Wasseraufnahmefähigkeit beider Präparate ist aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

<sup>5)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 26, 173 [1920].

<sup>6)</sup> Chem. Centralblatt 1897, II, 932.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1898, 38.

<sup>10)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 25, 159; 1919.

Proz.-Gehalt der $H_2SO_4$ -Vorlage	Wasserdampftension der $H_2SO_4$ in mm Hg bei 20°	Präparat I $H_2O$ -Aufnahme in Gew.-Proz.	Präparat II $H_2O$ -Aufnahme in Gew.-Proz.
96,00	0,05	0,10	0,19
71,74	1,1	0,28	0,32
62,07	2,6	0,54	0,69
58,06	3,7	0,56	0,55
49,60	6,8	0,63	7,80
27,23	13,8	0,99	11,85
10,76	16,6	3,54	18,50
Wasser	17,5	24,80	37,05

Die nach den erhaltenen Werten aufgetragenen Bewässerungskurven (Fig. 3) zeigen für den guten Zement eine, wenn auch geringe Wasseraufnahme, die einer Oberflächenbenetzung mit Wasser entspricht.

Der Zementtreiber hingegen zeigt bereits bei einer Wasserdampftension von 2,6—3,7 mm Hg eine bemerkenswerte Ablenkung zur Kurve des reinen Ätzkalkes, woraus die Hydratation des überschüssigen Kalks zu folgern ist.

### Zusammenfassung:

1. Die Einwirkung von Kalk auf amorphe Kieselsäure und gefällte Tonerde wurde bei gewöhnlicher Temperatur und im gespannten Wasserdampf unter Verwendung der amorphen, oberflächenreichsten Form im heterogenen System am Reinsystem und, nach Zusatz von Quarzsand oder Stahlsand als Festigkeitsgerüst, studiert.

Die Mörtelmischungen im Verhältnis 1 Mol.  $CaO : 1 Mol. SiO_2$  und 2,5 Mol.  $CaO : 1 Mol. Al_2O_3$  ergaben die besten Festigkeiten. Eine Erhärtung des Systems Kieselsäure/Tonerde konnte nicht beobachtet werden. Kombinationen des ternären Systems Kalk/Tonerde/Kieselsäure ergaben bedeutend bessere hydraulische Eigenschaften als die binären Systeme.

2. Die Einwirkung von Kalk auf eine wasserhaltige Alkali-Tonerde, Kieselsäure-Verbindung (Zeolith) wurde am künstlichen Permutit beobachtet, und es wurde unter Vernichtung der basenaustauschenden Eigenschaft des Permutits eine erhebliche Festigkeit konstatiert.

3. Die Bewässerung von Calciumoxyd ergab als Hydrationsstufen das Monohydrat und die Existenz eines Bihydrates. Vergleichende analoge Versuche mit kalkhaltigen Kieselsäure/Tonerde-Klinkern (Zementen) ließen den freien Kalk eines Zementtreibers an der erhöhten Wasseraufnahmefähigkeit erkennen.

[A. 57.]

### Giftigkeit von reinem Methylalkohol.

Von Reg.-Rat Dr. G. REIF, Reichsgesundheitsamt Berlin.

(Eingeg. 9./4. 1923.)

In letzter Zeit ist in der chemischen Literatur<sup>1)</sup> überraschenderweise die Ansicht geäußert worden, daß „reiner Methylalkohol“ ungiftig sei und nur infolge von Verunreinigungen schädlich werden könne. Das Reichsgesundheitsamt hatte kürzlich Gelegenheit, erneut das Gegenteil nachzuweisen und hat darüber durch G. Reif in der „Deutschen Medizinischen Wochenschrift“ 49, 183 [1923] ausführlich berichtet. An der Hand einer eingehenden analytischen Untersuchung eines Methylalkohols, dessen Genuss in Hamburg zehn Todesfälle zur Folge hatte, konnte es nämlich feststellen, daß „praktisch gesprochen chemisch reiner Methylalkohol“ (genaue Analyse a. a. O.) die tödlichen Vergiftungen verursacht halte. Es mußte demnach der Methylalkohol selbst und nicht irgendwelche Beimengung wie z. B. Allylalkohol, der in dem Hamburger Methylalkohol vollkommen fehlte oder Aceton, das nur in gesundheitlich bedeutungslosen Spuren vorhanden war, als Todesursache angesprochen werden. Diese Feststellung steht im Einklang mit den Ergebnissen der ausgedehnten experimentellen pharmakologischen Erforschung des Methylalkohols“.

[A. 73.]

<sup>1)</sup> Dr. Theiler, Diskussionsbemerkung im Bezirksverein Bayern des Vereins deutscher Chemiker, Zeitschrift für angewandte Chemie 20, 148 [1923] und Chemiker-Zeitung 34, 244 [1923].