

die Explosion des Sprengmeisters mit hineingerissen werden konnte. Nun ist aber Ammonnitrat über die Zusammensetzung des Doppelsalzes (55 %) hinaus so hygroskopisch, daß dieser Anteil im feuchtwarmen Silo alsbald zerfließen und in den darunter befindlichen Schichten, soweit sie 5 % Sulfatüberschuß enthielten, das Doppelsalz von neuem bilden kann. Es ist daher auch diese letzte Möglichkeit als Ursache des Unglückes nicht als völlig sicher anzunehmen.

Zusammenfassend ist demnach zu sagen, daß unter gewissen ungünstigen Bedingungen, gar wenn ihrer mehrere zusammenwirkten, der Sulfatsalpeter in die Explosion detonierenden Perastralits teilweise mit hineingerissen wird, wie man nachträglich hat feststellen können, so durch eine geeignete physikalische Beschaffenheit, durch festen Einschluß oder insbesondere, wenn sich lokal ein nitratreicheres Produkt aufgesammelt hatte, Bedingungen, wie sie aber weder bei normaler Produktion vorgelegen haben, noch als Zufälligkeiten durch Analysen nachzuweisen waren. Die Tatsache solcher Möglichkeiten überhaupt genügt aber natürlich, wie erwähnt, um auf die Lockerung der hart gewordenen Silomassen durch Sprengungen künftig zu verzichten.

Bei den Beratungen über die Grundlagen der Katastrophe hat weiter das Prämien- und Akkordsystem als vermutliche Ursache des Unglückes eine gewisse Rolle gespielt. Diese Anschauung wurde so lebhaft seitens des Arbeiterrates vertreten, daß sogar erklärt wurde, kein Arbeiter würde durch die Sachverständigen überzeugt werden können, daß Prämien- und Akkordarbeit nicht die Ursache des Unglückes seien. Demgegenüber sei zur Beruhigung der Beteiligten vor dem größten deutschen Sachverständigengremium der Chemie, den Lesern dieser Zeitschrift, die entgegengesetzte einstimmige Meinung der Sachverständigen zur Diskussion gestellt, daß keine der möglichen Ursachen des Unglückes im Prämien- oder Akkordsystem begründet sind. Es hat, wie festgestellt ist, weder der Sprengmeister noch die Unternehmerin des Abtransportes des Salzes im Akkord gearbeitet oder Prämien erhalten. Weder die Möglichkeit der Bildung nitratreicheren „Schnees“ infolge Entmischung des Strahles, noch derjenigen großer Sulfatkristalle neben feinverteilten Nitrat und auch nicht die Bildung harter, weil feuchter Schichten als fester Einschluß des lockeren Doppelsalzes können Folgen des Prämien- oder Akkordsystems sein, soweit solches überhaupt in den in Betracht kommenden Betrieben bestand.

Sulfatsalpeter an sich ist ebenso handhabungssicher wie seine Fabrikation, sei es die im Schneckengetriebeverfahren, sei es im Spritzverfahren, völlig ungefährlich ist. Selbst bei einem äußeren Fabrikbrande kann in den feuersicheren Speichern, die frei von Holz und andern brennbaren Material nur aus Beton und Eisen bestehen, die Temperatur niemals so hoch steigen, wie es infolge der Primärexplosion einer relativ großen Masse im Speicher selbst der Fall war, welche ihre ganze Wärme in einem Augenblick entwickelte, und damit die Temperatur des nicht detonierten Sulfatsalpeters in vier Sekunden auf die relativ hohe Detonationstemperatur zu bringen vermochte. Da Sulfatsalpeter an sich nicht brennbar ist, und andere brennbare Stoffe überdies auch im Silo im allgemeinen nicht vorhanden sein werden, so ist auch gegen die Lagerung von Sulfatsalpeter in diesem Belang nichts einzuwenden, so wenig wie gegen seine Behandlung mit Baggern und Spitzhacken und anderer mechanischer Gewalt, gegen die er sich vollkommen unempfindlich zeigt. Selbst die Fabrikation reinen Ammonsalpeters bietet bei Berücksichtigung seiner Zersetzlichkeit durch

Temperaturerhöhung auf mehr als 200° — etwa im Falle eines Fabrikbrandes — keinen Anlaß zu grundsätzlichem Verbot.

So bleibt nur die Gefahr einer Explosion durch verbrecherische Handlung, indem mit großen Mengen starken Sprengstoffs bei etwa gleichzeitig obwaltenden, geeigneten Bedingungen der obengenannten Art — festem Einschluß, zufälliger Erhöhung des Nitratgehaltes, feiner Verteilung des Nitrats und grober Körnung des Sulfats — die Mitdetonation erfolgen könnte.

Hält man aber unter Vermeidung dieser begünstigenden Bedingungen den Nitratgehalt unterhalb 30 %, bei welcher Zusammensetzung das Produkt nach Berechnung und Erfahrung — mit der Einschränkung, die bei explosivchemischen Reaktionen immerhin geboten ist — auch durch irgendwelche Sprengungen keinerlei Mitdetonation erfährt, so würde dem Verlangen der Landwirtschaft vermutlich nicht mehr gedient sein. Es bleibt demnach abzuwarten, ob die nötigen Sicherungen gegen verbrecherische Sprengstoffattentate gefunden werden können, oder ob das betriebsfähige neue Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Erzeugung von ungefährlichen Harnstoffverbindungen aus Ammoncarbonat, als sagenhaft hochwertiges Düngemittel, den gewünschten Ersatz für den Sulfatsalpeter bieten kann. Sind es doch nicht weniger als 300 000 t Stickstoff, entsprechend 1½ Millionen Tonnen Ammonsulfat, gleich drei Fünftel der gesamten deutschen Produktion, welche allein Leuna und Oppau zu liefern vermögen. [A. 145.]

Über die Bindung von Schwefelsäure an Cumaronharz.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 19./5. 1924.)

In einer mehrere Jahre zurückliegenden Abhandlung hatte ich gezeigt, daß schlecht gewaschene Cumaronharze bisweilen geringe Mengen freier Schwefelsäure enthalten, und daß andere zwar von „präformierter“ Schwefelsäure frei waren, indessen leicht Schwefelsäure abspalteten.

Marcusson¹⁾ wies dann darauf hin, daß freie Schwefelsäure nicht unbedingt ursprünglich vorhanden gewesen sein muß, sondern sich erst im Harz durch Spaltung unbeständiger Verbindungen gebildet haben könnte. Es gibt nun noch eine andere Möglichkeit, wie es sich bei einem mir vor etwa einem Jahre in die Hände gelangten Harz zeigte. Es kann nämlich freie Schwefelsäure von vornherein zwar vorhanden sein, doch kann sich die Säure dem Nachweis entziehen.

Da mir die mit diesem Harz angestellten Versuche prinzipielle Bedeutung zu haben scheinen, will ich sie ausführlicher mitteilen, um so mehr, da die an diesem Harz gemachten Erfahrungen unter Umständen bei der technologischen Bewertung eine nicht unbedeutende Rolle spielen können.

Das Harz, das ich untersuchte, war von heller Farbe; eine 10 %ige Lösung in Reinbenzol hatte den Farbton 5 der Skala von Knauth & Weidinger. Der Gesamtschwefelgehalt (nach Eschka bestimmt) betrug 0,38 % = 0,95 % SO₃. Die mit dem gleichen Volum Alkohol (90 %) verdünnte Lösung in Benzol reagierte gegen eben alkalisch gemachte Phenolphthaleinlösung schwach sauer. Dagegen ging beim Ausschütteln der benzolischen Lösung mit Wasser keine Säure in dieses über. Vielmehr reagierte das Wasser völlig neutral sowohl gegen Lakmus wie gegen Methylorange.

¹⁾ Ch. Ztg. 1919, S. 110.

Wurde nun die Lösung des Harzes in Benzol einige Zeit stehengelassen, so ließ sich beim Ausschütteln mit Wasser Schwefelsäure nachweisen. Eine Nachprüfung bestätigte dies: anfangs keine mit Wasser extrahierbare Schwefelsäure, dagegen wohl nach mehrtägigem Stehen. Allerdings differierte die extrahierbare Menge bei beiden Versuchen nicht unbedeutend (siehe Tabelle).

Tabelle.

Nach	2 Tagen	Versuch 1.	Versuch 2.	lösliche SO_3
		0,08%	0,03%	
"	4	0,17%	0,10%	" "
"	6	0,32%	0,21%	" "
"	8	0,56%	0,36%	" "
"	10	0,83%	0,59%	" "

Es ist also festgestellt, daß zu Beginn keine Säure zu extrahieren ist, dagegen bei mehrtägigem Stehen immer schneller Säure frei wird. Man kann sich vorstellen, daß es sich um das Zerfallprodukt einer leicht zersetzlichen Sulfosäure handelt. Dagegen sprechen allerdings mancherlei Bedenken, unter anderem die Tatsache, daß Sulfosäuren aromatischer und auch solche allocyclischer Verbindungen recht beständig sind, besonders wenn es sich, wie hier, um wasserfreie Lösungen handelt, bei denen eine Verseifung kaum denkbar erscheint. Auch daß etwa lockere Schwefelverbindungen anderer Art vorliegen, die durch Abspaltung und Oxydation schließlich Schwefelsäure ergeben, ist wenig plausibel, letzteres schon deshalb, weil die Lösung in Benzol in fast vollen Flaschen, also ohne Berührung mit hinreichenden Sauerstoffmengen stand.

Nun hatte ich früher einmal feststellen können, daß man manchen Arten von gebleichtem Schellack geringe Mengen von Salzsäure zusetzen kann, die dann durch Schütteln mit Wasser sich nicht mehr entfernen ließen²⁾. Diese Erscheinung vorausgesetzt, lag der Schluß nahe, daß die Bindung der Schwefelsäure an das Cumaronharz im vorliegenden Falle eine Adsorptionsverbindung sei, derart, daß die zunächst hochdispersierten Harzmolekelkomplexe mit großer aktiver Oberfläche die Schwefelsäure adsorptiv zu binden vermögen. Tritt dann eine „Alterung“ ein und verringert sich der Dispersionsgrad, so wird entsprechend der verringerten Oberfläche Schwefelsäure frei.

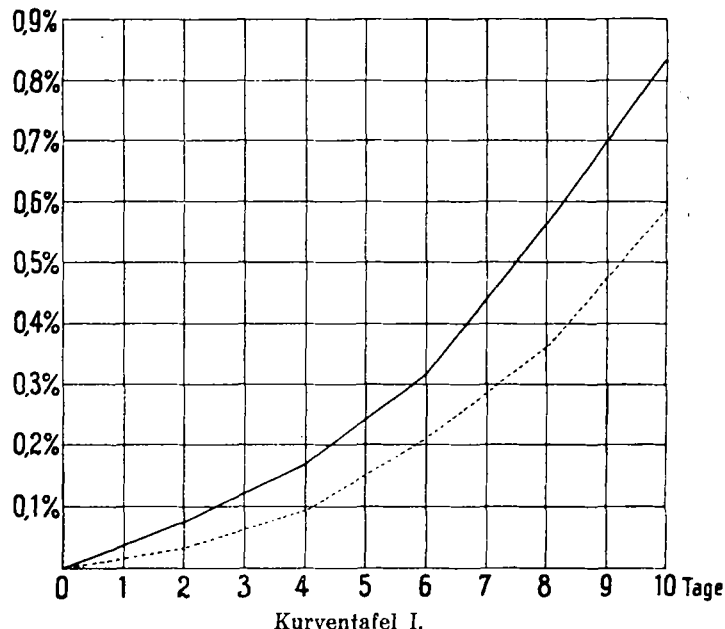
Dafür sprach schon die zum Schluß immer schneller werdende Abspaltung der Säure, wie sie in den folgenden Kurven ersichtlich ist und die Zunahme, die die Viskosität erfahren hatte. Einen nahezu evidenten Nachweis konnte ich aber für die kolloidchemische Ursache durch das Verhalten der benzolischen Harzlösungen gegen wässrige Salzlösungen liefern.

Von der Ansicht ausgehend, daß Dispersionsverringering die Abspaltung der Schwefelsäure bewirkt hat, versuchte ich die Dispersionsverringering durch diejenigen Mittel zu erzielen, die man bei Hydrosolen für den gleichen Zweck verwendet. Und zwar versuchte ich zunächst, durch Erhitzen die Abspaltbarkeit der Säure zu bewirken. Dies führte zu keinem deutlichen Erfolge. Zwar ließ sich nach einstündigem Erhitzen der benzolischen Harzlösung am Rückflußkühler durch Schütteln mit Wasser etwas Säure extrahieren, doch gelang es so, nur bis zu einer Säuremenge von etwa 0,03–0,07 % SO_3 zu kommen.

Dagegen ließen sich durch Schütteln mit Salzlösungen verhältnismäßig schnell erhebliche Anteile der vorhandenen Schwefelsäure der Benzollösung entziehen. Die Versuchsanordnung war dabei die folgende:

100 ccm der 10%igen Lösung des Cumaronharzes wurden mit 100 ccm der betreffenden Salzlösung (2 fache Normalstärke) 5 Minuten lang geschüttelt, dann wurde

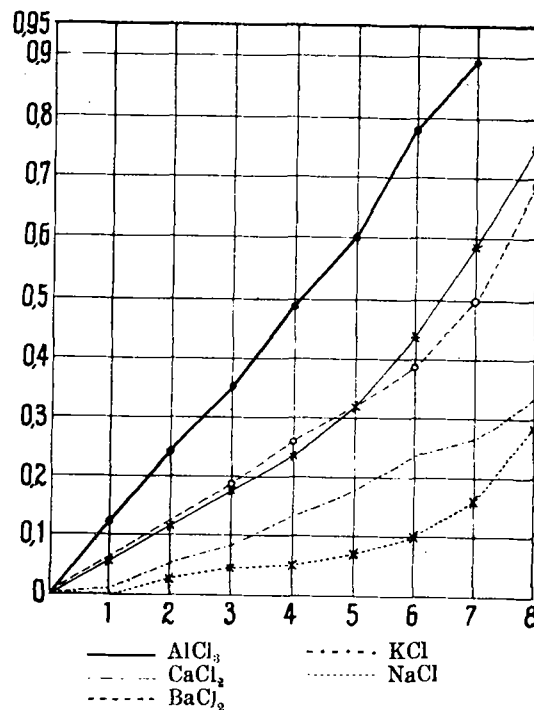
nach Trennung der Schichten die untere Schicht abgelassen, eventuell durch Filtration von Benzoltröpfchen befreit und dann auf den Gehalt an Säure teils durch Titration, teils durch Fällung mit Bariumchlorid untersucht. Die Benzollösung wurde darauf nochmals mit der gleichen Lösung geschüttelt, und dies mehrfach bis zu 6–8 Ausschüttelungen wiederholt. Die Kurventafel zeigt die



Kurventafel I.

jeweils insgesamt abgespaltene Säuremenge, berechnet als SO_3 in Gramm auf 100 g Harz.

Während durch Ausschüttung mit Wasser aus der Benzollösung des Harzes in der Zeit, deren die angeführten Versuche bedurften, Säure nicht zu extrahieren



Kurventafel II.

war, war dies, wie die Kurventafel II zeigt, mittels Salzlösungen möglich. Und zwar steigend nach der Wertigkeit des Metalls. Ein Unterschied bei der Wirkung von Kalium und Natrium einerseits und der von Barium und Calcium andererseits ist nicht erkennbar. Wir haben hier also Verhältnisse vor uns, die sehr an das von Schulze und Hardy gefundene Gesetz erinnern. Bei der Geschwin-

²⁾ Chem. Umsch. 1914, S. 160.

digkeit, mit der relativ schwache Salzlösungen die Schwefelsäure abzuspalten vermögen, wird man die Erklärung durch chemische Reaktionen völlig fallen lassen müssen und die oben geschilderte kolloidchemische Theorie als mindestens sehr wahrscheinlich gelten lassen können.

Tut man dies aber, so wird das gleiche für die folgende Beobachtung gelten, bei der es an sich fraglich wäre, welcher Ursache die Erscheinung entspringt.

Bei einer Untersuchung des Harzes nach 14 Monaten war dies nämlich merklich spröder geworden. Bei der Ausschüttelung der Benzollösung mit Wasser wurde bei mehrfachem Ausschütteln eine Menge von 0,17% SO_3 der Benzollösung entzogen. Die folgenden Ausschüttelungen ergaben nur noch jedesmal weniger als 0,02% SO_3 .

Nach weiteren 4 Monaten war die so extrahierbare Menge auf 0,34% gestiegen, und die Benzollösung gab schon nach 3 tägigem Stehen den Rest (gefunden 0,58%; berechnet 0,61%) an Wasser ab. Da mit diesem Versuch der Harzvorrat erschöpft war, ließ sich die Erscheinung leider nicht weiter verfolgen.

In Analogie mit den oben gegebenen Darlegungen wird man diese Veränderung als eine Alterungserscheinung im kolloidchemischen Sinne auffassen können.

Zusammenfassung.

Ein 0,38% S = 0,95% SO_3 enthaltendes Cumaronharz gab aus benzolischer Lösung keine Säure an Wasser ab. Erst nach mehrtägigem Stehen der Benzollösung ließ sich Schwefelsäure mit Wasser ausschütteln. Durch Schütteln mit Salzlösungen (KCl , NaCl , BaCl_2 , CaCl_2 , AlCl_3) wurde Schwefelsäure schon nach wenigen Minuten der Benzollösung entzogen. Dies geschah um so rascher, je höher die Wertigkeit des Kations war. Diese Tatsache läßt sich kolloidchemisch dadurch erklären, daß im ersten Fall (beim Stehen) durch Altern, im zweiten (Salzlösungen) durch Koagulation eine Dispersionsverringerung eintritt, die die adsorptiv gebundene Schwefelsäure frei werden läßt. Nach über ein Jahr langer Aufbewahrung des Harzes ging die Ausschüttelung der Säure leichter vor sich. Auch dies läßt sich durch die Annahme von Alterungserscheinung auf gleichem Wege erklären. [A. 104.]

Einhundert Jahre Portlandzement. III.

Von K. GOSLICH, Dr. phil. u. Dr.-Ing. E. h.

(Eingeg. 17./5. 1924.)

Nachdem ich in zwei früheren Aufsätzen¹⁾ die Entwicklung des Portlandzements in chemischer Beziehung und in seiner fabrikmäßigen Herstellung besprochen und angedeutet habe, daß der Portlandzement berufen war, die Ingenieurbaukunst zu revolutionieren, so bleibt mir jetzt noch übrig, den Siegeszug des Portlandzements zu schildern.

Bis 1855 wurde Portlandzement ausschließlich in England hergestellt und in kleinen Mengen auf das Festland ausgeführt, und zwar in bushels (etwa 1 Scheffelsäcke). In Deutschland wurde er meist in Holzfässer von 4 Zentnern umgepackt und zu 20 £ pro Faß verkauft. Aber auch die erste Zementfabrik, die Stettiner, konnte bei dem früher geschilderten teuren Herstellungsverfahren ein Faß nicht unter einem Friedrichsd'or (5 Taler 20 Sgr.) abgeben. Man mußte also mit dem teuren Baumaterial sehr sparsam umgehen. Wie gering der Verbrauch damals war, geht daraus hervor, daß dem Stettiner Unternehmen eine „unglaubliche Leichtfertigkeit“ vorgeworfen wurde, als es beabsichtigte, 25 000 Faß jährlich in Deutschland abzusetzen.

¹⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 37, 265, 297 [1924].

Der Verbrauch beschränkte sich demgemäß auf Wasserbauten, und auch hier wurde er nur als Fugenmörtel in geschichtetem Mauerwerk verwendet. Dabei bedurfte es einer gewissen Kunstfertigkeit bei der Verarbeitung. Denn, wie schon früher ausgeführt, war der deutsche Zement anfangs ebenso schnellbindend wie der englische, d. h. er war nach 5–10 Minuten abgebunden. Der Maurer mußte also Zement, Sand und Wasser mit auf das Gerüst nehmen und dort nur soviel Mörtel anmachen, als er in 10 Minuten verarbeiten konnte. Diese schwierigen Verhältnisse wurden mit einem Male besser, als der Stettiner Langsambinder auftrat, welcher gestattete, ein größeres Quantum Mörtel, sogar in Mörtelmischmaschinen, herzustellen, denn der Verbraucher hatte jetzt 6–7 Stunden Zeit zur Verarbeitung. Freilich den Mörtel über Nacht liegen lassen, wie man unbedenklich beim Kalkmörtel gewöhnt war, war schon damals verpönt, aber von den Maurern als störend empfunden. Überhaupt hat die Verwendung des Portlandzements schwer unter der Unkenntnis und dem Schlenndrian nicht bloß der Maurergesellen, sondern auch der Architekten zu leiden. Erst allmählich ist es besser geworden durch millionenfache Verbreitung des „kleinen Zementbuches“, in welchem das Nötigste über Mischungsverhältnisse und Verarbeitung gesagt ist. Aber erst nachdem ein neuer Berufszweig der Betoneure und Betonfirmen entstanden, ist die Verwendung des Zements rationell und sparsam geworden.

Zementbeton²⁾, d. h. ungeschichtetes Mauerwerk, bestehend aus unregelmäßig geformten Steinbrocken, eingebettet in Zementmörtel, gab es bis Ende der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts kaum. Der Preis des Zements war zu hoch. Kostete doch 1876 ein Faß immer noch 15 M. Außerdem glaubte man, man müsse Zementmörtel nach Vorbild des Kalkmörtels im Verhältnis 1:3 Sand herstellen. Es fehlte überhaupt jede Kenntnis über die Festigkeit magerer Mischungen, es fehlte die Erkenntnis, daß die Beschaffenheit des Sandes von derselben Bedeutung sei wie die des Zements, es fehlte aber gänzlich die Kenntnis, daß ein Beton, bestehend aus 1 Teil Zement, 4 Teilen Sand und 7 Teilen Schotter dieselbe oder vielleicht höhere Festigkeit hat, als die Mischung 1 Zement und 4 Sand. In Norddeutschland kam hinzu, daß in verschiedenen Städten die Baupolizeivorschrift lautete: „Bauwerke, welche auf der Haftfestigkeit des Mörtels beruhen, sind verboten.“ Damit war Beton überhaupt verboten; es sollten Bauwerke, wie beim Kalkmörtel, nur durch die Schwere zusammengehalten werden. Im Ausland war man weiter. Auf der Stettiner Gewerbeausstellung 1865 konnte ein großer Zementbetonblock gezeigt werden von derselben Zusammensetzung, welche die Dänen bei Erbauung ihrer Seeforts vor Kopenhagen angewendet hatten. Dem Protektor der Ausstellung, dem Kronprinzen Friedrich Wilhelm, konnte vorgetragen werden, wie man in Dänemark dazu gekommen war, auf Grund von Schießversuchen gegen Betonplatten, die Forts ausschließlich aus Beton herzustellen. Der Kronprinz wie seine militärischen Begleiter zeigten das lebhafteste Interesse für diese neue Festungsbauweise; aber bekanntlich sollten noch viele Jahre vergehen, bis die Erfindung der Brisanzgranaten die Abdeckung der Kasematten durch Beton erzwang.

Wie sehr man in Deutschland jeden Fortschritt ablehnte und in bureaukratischem Schlenndrian fortwur-

²⁾ Die Herkunft des Wortes Beton ist zweifelhaft. Heysses Fremdwörterbuch leitet es vom latein. bitumen = Erdpech ab. Dieses Material haben die Assyrier als Mörtel für geschichtetes und ungeschichtetes Mauerwerk verwendet.