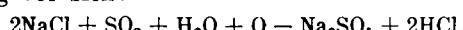


## Die Reaktion beim Hargreaves-Prozeß.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. HEINRICH KUNZ,  
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 25. Juli 1929.)

Salzsäure und Natriumsulfat stellte man früher technisch allgemein durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid her. 1872 gelang es Hargreaves und Robinson, die Verwendung der Schwefelsäure zu umgehen, indem sie schweflige Säure (Rötgase), Wasserdampf und Luft bei etwa 500° auf Kochsalz einwirken ließen. Die Umsetzung geht nach folgender Bruttogleichung vor sich:



Das Verfahren wird großtechnisch auch in Deutschland ausgeführt, indem in einer Batterie von großen gußeisernen Zylindern Kochsalz in Form poröser Briketts bei etwa 500—550° im Gegenstrom der Einwirkung der mit Wasserdampf und überschüssiger Luft versetzten Rötgase ausgesetzt wird. Die Reaktion ist exotherm, und die Reaktionswärme reicht im allgemeinen hin, um den Prozeß in Gang zu halten. Steigt die Temperatur höher, so beginnt das Reaktionsgut bei etwa 600° zu schmelzen, und die Einwirkung der Gase wird verhindert. Die Umsetzung geht sehr langsam vor sich und erfordert einen großen Überschuß der gas- und dampfförmigen Reagenzien.

Bei der Betrachtung obiger Bruttogleichung könnte man vielleicht auf den Gedanken kommen, daß sich irgendwie aus  $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$  Schwefelsäure bilde, die dann, wie bei dem alten Verfahren, zersetzend auf das Kochsalz einwirke. Das ist aber nicht der Fall, sondern man muß wohl annehmen, daß das Kochsalz zunächst mit der schwefligen Säure Sulfit bildet, welches dann durch den Sauerstoff bei der hohen Temperatur sofort oxydiert wird.

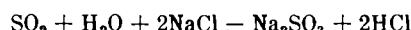
Von experimentellen Studien über das genannte Verfahren ist nur eine einzige bekannt. Keppler hat mit einigen Mitarbeitern 1905 einige Untersuchungen „Über den Hargreaves-Sulfatprozeß“ ausgeführt<sup>1</sup>). Er fand, daß bei dem Verfahren die Schwefeldioxyd-Konzentration eine ausschlaggebende Rolle spielt. Bei Gasgemischen von 19—26%  $\text{SO}_2$  beginnt die Reaktion schon unter 300°, steigt langsam bis 450° und nimmt dann rasch zu; bei geringeren  $\text{SO}_2$ -Gehalten von 11—16% trat eine stärkere Reaktion erst oberhalb 400° ein, bei 569° waren aber schon 100% der theoretischen Menge umgesetzt. Der Wasserdampf wirkt deutlich im günstigen Sinne.

Diese Begünstigung der Reaktion durch hohe Schwefeldioxyd- und Wasserdampfkonzentration und die geringe Bedeutung der Sauerstoffkonzentration deuteten darauf hin, daß zunächst  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf das Kochsalz unter Sulfitbildung einwirken. Gestützt wurde diese Annahme durch die Beobachtung, daß bei einigen Versuchen mit kleinen Sauerstoffkonzentrationen viel mehr  $\text{SO}_2$  aus dem Gasgemisch verschwand, als bei einer Sulfatbildung möglich gewesen wäre. Schwefelsäurebildung aus  $\text{SO}_2 + \text{O}$  wird durch den vielen Wasserdampf verhindert.

Keppler hat schon selber ein paar Versuche mit der Reaktion:  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl}$  gemacht und tatsächlich sehr kleine Mengen Sulfit dabei gefunden.

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 28, 173, 198, 226 [1905].

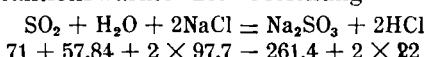
Da also allem Anschein nach die Reaktion



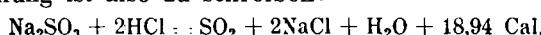
die Hauptreaktion des Hargreavesprozesses ist, so beobachteten wir, das Gleichgewicht dieser Reaktion bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen und die Gleichgewichtskonstante zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Gleichgewichtskonstante nach der Nernstschen Näherungsformel berechnet.

Die Reaktionswärme der Gleichung



ergibt eine Wärmetönung von 18,94 Cal., und zwar ist dieselbe, von links nach rechts gelesen, negativ. Die Gleichung ist also zu schreiben:



$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Da die Molzahl der Gase auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe ist, so ist in der Nernstschen Näherungsformel

$$\log K_p = -\frac{W}{4,571 \cdot T} + \Delta n \cdot 1,75 \log T + \Sigma i'$$

$\Delta n = 0$  zu setzen.  $\Sigma i'$  ist nach Eucken gleich —0,9. Man erhält danach für die verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

T	t	$K_p$
625°	350°	$0,28 \cdot 10^{-7}$
673°	400°	$0,88 \cdot 10^{-7}$
723°	450°	$2,3 \cdot 10^{-7}$
773°	500°	$5,5 \cdot 10^{-7}$
823°	550°	$11,6 \cdot 10^{-7}$
873°	600°	$22,6 \cdot 10^{-7}$

Wie man sieht, liegt das Gleichgewicht sehr stark auf der einen Seite. Die Salzsäurebildung ist sehr gering. Einigermaßen exakte Werte waren also nur zu erwarten, wenn mit größter Vorsicht gearbeitet wurde.

Die für die Ausführung der Versuche verwendete Apparatur bestand in der Hauptsache aus einem pipettenartigen Rohre aus schwerschmelzbarem Glase, welches am Ausgangsende in ein Capillarrohr endigte. Dieses Rohr wurde in einem liegenden elektrischen Ofen erhitzt. Das Reaktionsrohr war mit einer etwa 10 cm langen Schicht einer Masse, bestehend aus Kochsalz und Platinasbest, beschickt. Die schweflige Säure wurde einer Stahlflasche entnommen, durchstrich einen geeichten Strömungsmesser und trat, um sich mit einer bestimmten Menge Wasserdampf zu beladen, durch ein Spiraloehr in einen mit Wasser gefüllten Glaskörper ein, welcher in einen Thermostaten eingesetzt war, welcher sich zur Einstellung einer bestimmten Wasserdampflieferung leicht regulieren und auf 0,2° konstant halten ließ. Von hier trat das Wasserdampf-Schwefligsäuregemisch durch einen Vierwegehahn in das Kontaktrohr. Durch diesen Vierwegehahn wurde vor Beginn des eigentlichen Versuches gereinigter Stickstoff in das Reaktionsrohr geleitet, um dort jede Spur von Sauerstoff zu entfernen. Nach Beendigung des Versuches wurde durch denselben Hahn das nachströmende Wasserdampf-Schwefligsäure-Gemisch ins Freie geleitet, und gleichzeitig wurden die Reaktionsgase durch Stickstoff völlig aus dem Reaktionsgefäß ver-

trieben und in die Absorptionsapparatur überführt. Das erste Absorptionsgefäß war mit 100%igem Oleum gefüllt zur Absorption des Wasserdampfes, dann folgten zwei Zehnkugelrohre, die mit 100 cm<sup>3</sup> n/10-Natronlauge beschickt waren, zur Aufnahme der gebildeten Salzsäure und der durchgegangenen schwefligen Säure. Das letzte Zehnkugelrohr war mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Durch ein Manometer in der Apparatur wurde die Druck- und Saugwirkung so reguliert, daß ein ganz schwacher Strom der Gase durch die Apparatur sich bewegte. Damit sich in der Ausgangscapillare kein Wasserdampf, welcher auch Salzsäure und schweflige Säure aufgenommen haben würde, kondensieren sollte, wurde die Capillare erwärmt, das genügte aber nicht; es wurde dann so lange Stickstoff hindurchgeleitet, bis der Wasserdampf restlos in das Absorptionsgefäß übergeführt war. Das Gasgemisch wurde eine Stunde lang durch das Reaktionsrohr geleitet. Nach Beendigung des Versuches wurde das Oleumgefäß gewogen; da es aber außer dem Wasser auch noch bestimmte Mengen Salzsäure und schweflige Säure aufgenommen hatte, so wurden diese gesondert bestimmt und in Abzug gebracht. Im Inhalt der Zehnkugelrohre wurde die Salzsäure mit n/100-Silbernitrat, die schweflige Säure mit n/10-Jodlösung bestimmt und auf Mole umgerechnet; die Temperatur des Thermostaten wurde bei den angegebenen Bestimmungen auf 80° gehalten.

Die Versuchsergebnisse einer großen Anzahl von Versuchen bei Temperaturen von 350 bis 600° und mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Temper.	SO <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	K	
in °C	Mol.	Mol.	Mol.	gefunden	berechnet
350	0,062	0,000062	0,056	0,011 · 10 <sup>-4</sup>	0,028 · 10 <sup>-6</sup>
350	0,046	0,000067	0,042	0,023 · 10 <sup>-4</sup>	0,028 · 10 <sup>-6</sup>
350	0,057	0,000082	0,050	0,024 · 10 <sup>-4</sup>	0,028 · 10 <sup>-6</sup>
400	0,049	0,000140	0,048	0,081 · 10 <sup>-4</sup>	0,088 · 10 <sup>-6</sup>
400	0,029	0,000095	0,022	0,14 · 10 <sup>-4</sup>	0,088 · 10 <sup>-6</sup>
400	0,008	0,000065	0,008	0,67 · 10 <sup>-4</sup>	0,088 · 10 <sup>-6</sup>
450	0,055	0,000230	0,046	0,21 · 10 <sup>-4</sup>	0,23 · 10 <sup>-6</sup>
450	0,044	0,000300	0,043	0,48 · 10 <sup>-4</sup>	0,23 · 10 <sup>-6</sup>
450	0,033	0,000260	0,030	0,70 · 10 <sup>-4</sup>	0,23 · 10 <sup>-6</sup>
500	0,049	0,000410	0,035	0,97 · 10 <sup>-4</sup>	0,55 · 10 <sup>-6</sup>
500	0,028	0,000400	0,019	3,02 · 10 <sup>-4</sup>	0,55 · 10 <sup>-6</sup>
500	0,020	0,000320	0,015	3,28 · 10 <sup>-4</sup>	0,55 · 10 <sup>-6</sup>
500	0,011	0,000230	0,013	3,71 · 10 <sup>-4</sup>	0,55 · 10 <sup>-6</sup>
550	0,046	0,000900	0,038	4,66 · 10 <sup>-4</sup>	1,16 · 10 <sup>-6</sup>
550	0,032	0,000720	0,029	5,60 · 10 <sup>-4</sup>	1,16 · 10 <sup>-6</sup>
550	0,008	0,000190	0,006	7,30 · 10 <sup>-4</sup>	1,16 · 10 <sup>-6</sup>
600	0,051	0,001350	0,040	8,85 · 10 <sup>-4</sup>	2,26 · 10 <sup>-6</sup>
600	0,034	0,000880	0,024	9,72 · 10 <sup>-4</sup>	2,26 · 10 <sup>-6</sup>

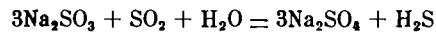
Bei jeder Temperatur sind 3—4 Versuche ausgeführt worden mit wechselnden SO<sub>2</sub>-Mengen. Da diese SO<sub>2</sub>-Mengen sich gleichmäßig auf je einen Versuch von einer Stunde verteilen, so ergeben diese Zahlen gleichzeitig das Maß der Durchströmungsgeschwindigkeit. Die Gasgeschwindigkeiten wurden absichtlich sehr gering gehalten (unter 1/20 Mol. SO<sub>2</sub> je Stunde), um dem Gasgemisch Gelegenheit zu geben, sich ins Gleichgewicht zu setzen. Trotzdem gelang es nicht, bei derselben Temperatur dieselben Werte zu erhalten; sie schwankten, je nachdem die Durchströmungsgeschwindigkeit kleiner oder größer gewählt worden war. Betrachtet man bei ein und derselben Temperatur, also etwa bei 500°, die vier verschiedenen Werte der durchgeschickten schwefligen Säure der Spalte 2 und vergleicht damit die entsprechenden Werte der Salzsäureausbeute der Spalte 5, so sieht man, daß die Salzsäuremenge wesentlich langsamer zunimmt, als der schwefligen Säure entsprechen würde. Im allgemeinen vergrößern sich bei derselben SO<sub>2</sub>-Menge mit steigender Temperatur die Mengen gebildeter Salzsäure. Vergleicht man nun die beiden letzten Spalten, nämlich die, wie früher angegeben, berechneten K-Werte mit den gefundenen K-Werten, so ergibt sich mit zunehmender Temperatur in beiden Fällen

ein annähernd gleichartiges Ansteigen, aber die Werte decken sich nicht, sondern laufen nur annähernd parallel nebeneinander her, indem die gefundenen Salzsäuremengen ungefähr 100mal größer ist, als sie nach der Berechnung sein dürfte.

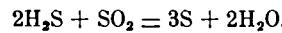
Diese Unstimmigkeiten können nicht auf einen konstanten Fehler bei der Bestimmung zurückgeführt werden. Auch bei Versuchen mit verschiedenen Gasgeschwindigkeiten bei ein und derselben Temperatur wurden dieselben Werte erhalten.

Man muß die Ursache der Abweichung in bestimmten, immer auftretenden Nebenreaktionen suchen. Es wurde nämlich bei den Versuchen regelmäßig im ersten Absorptionsgefäß im Oleum eine schwache Trübung beobachtet, welche mit zunehmender Temperatur stärker wurde. Diese Trübung erwies sich als eine Abscheidung von Schwefel. Dieser kann nur aus einem Zerfall des gebildeten Natriumsulfits stammen.

Nach Förster und Kubel<sup>2)</sup> beginnt Natriumsulfit bei etwa 600° sich mit großer Geschwindigkeit in Sulfat und Sulfid umzusetzen. Bei Anwesenheit von Wasser liegt die Sache aber anders; es tritt eine Zersetzung des Sulfits ein, wenn auch nur geringe Mengen Feuchtigkeit zugegen sind. Unter den hier vorliegenden Verhältnissen bildet sich aus dem Sulfit unter Einwirkung von H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> Sulfat und Schwefelwasserstoff:



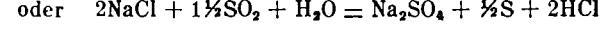
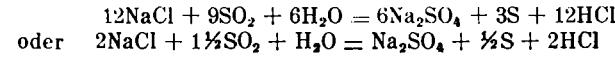
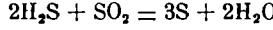
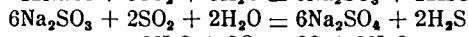
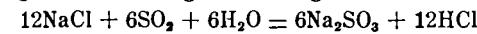
Der Schwefelwasserstoff setzt sich dann weiter mit schwefliger Säure zu Schwefel und Wasser um:



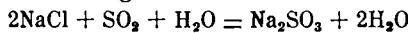
Bei der früher angegebenen Berechnung der Gleichgewichtskonstante war angenommen, daß der Bodenkörper konstant bleibt; wenn sich nun aber herausstellt, daß sich Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> so stark zersetzt, daß es als Bodenkörper nicht mehr vorhanden ist, dann folgt daraus, daß die benutzte Formel hier nicht anwendbar ist, denn es kommt in Wirklichkeit nicht zur Ausbildung eines Gleichgewichtes. Da das Sulfit sehr schnell verschwindet, so wird dauernd Salzsäure neu gebildet, und zwar viel mehr, als nach der Gleichgewichtsformel sich bilden dürfte.

Es wurde nun versucht, bei verschiedenen Temperaturen die kleinen Mengen des ausgeschiedenen Schwefels zu bestimmen. Aus der gefundenen Schwefelmenge mußten sich dann Schlüsse ziehen lassen auf den Verlauf und die Größe der Nebenreaktion.

Stellt man die vorher genannten Formeln der Zersetzung des Sulfits gleichmäßig zusammen:



so sieht man, daß gegenüber der Formel, bei welcher Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> unzersetzt angenommen ist:



im ersten Falle zwar 1/2 Mol SO<sub>2</sub> mehr verbraucht wird zur Bildung von 1/2 Mol S, daß aber an der Salzsäureausbeute durch die Zersetzung nichts geändert wird.

Wenn also das Natriumsulfit vollständig zerfällt und dadurch 1/2 Mol freier Schwefel abgeschieden wird, so bilden sich gleichzeitig nur 2 Mol Salzsäure, die Menge des Schwefels zur Menge der Salzsäure steht also im Verhältnis 1 : 4.

Es wurden nun bei drei verschiedenen Temperaturen die während des Versuches abgeschiedenen Schwefelmengen bestimmt, wobei sich folgendes ergab:

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 139, 261.

Temp. ° C.	SO <sub>2</sub> Mol.	H <sub>2</sub> O Mol.	S Mol.	Ent- spicbt HCl	HCl ge- funden
500	0,042	0,036	0,00009	0,00036	0,0004
550	0,046	0,049	0,00022	0,00088	0,0009
600	0,039	0,031	0,00027	0,00110	0,0009

Die aus dem Schwefel berechnete Salzsäuremenge stimmt mit der gefundenen tatsächlich ziemlich genau überein; die Zersetzung des Sulfits ist also eine vollkommene. Tatsächlich wurde auch nach dem Entleeren des Reaktionsrohres in der Salzmasse keine Spur von Sulfit mehr gefunden.

K e p p e l e r hat bei 445° eine Anzahl Versuche ausgeführt, bei welchen das Verhältnis von SO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O stark variiert wurde. Rechnet man diese Zahlen um und ermittelt aus ihnen in oben angegebener Weise den K-Wert, so erhält man folgende Werte:

Dauer Min.	SO <sub>2</sub> Mol.	H <sub>2</sub> O Mol.	HCl Mol.	K gefunden	K theo- retisch
56	0,082	0,014	0,00031	0,81 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
64	0,082	0,022	0,00019	0,20 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
57	0,082	0,025	0,00010	0,05 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
113	0,083	0,024	0,00016	0,13 · 10 <sup>-4</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
127	0,080	0,023	0,00035	0,70 · 10 <sup>-4</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
100	0,040	0,006	0,00006	0,15 · 10 <sup>-4</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
70	0,040	0,042	0,00005	0,02 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
108	0,081	0,024	0,00025	0,33 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>

Die K-Werte sind, wenigstens der Größenordnung nach, fast dieselben, die wir bei unseren Versuchen bei 450° erhalten haben; sie sind gegen den K-Wert nach der N e r n s t s c h e N ä h e r u n g s g l e i c h u n g, welcher für 445° 0,21 · 10<sup>-6</sup> beträgt, ebenfalls viel zu hoch. Es hat sich also auch bei jenen Versuchen kein Gleichgewicht eingestellt.

Wir haben noch Versuche gemacht, ob man vielleicht von der andern Seite der Gleichung, also von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 2 HCl aus, zu einem Gleichgewicht kommen könnte. Die Versuche waren ganz erfolglos, da sich eine so starke Schwefelabscheidung einstellte, daß sich das Ende des Reaktionsrohres vollständig mit Schwefel verstopfte. Die leichte Zersetzung des Natriumsulfits verhindert also die Einstellung des Gleichgewichtes.

Nun gibt es noch eine andre Reaktion, welche vielleicht in den Verdacht kommen könnte, an der vermehrten Salzsäurebildung schuld zu sein. Das ist die Umsetzung 3SO<sub>2</sub> = 2SO<sub>3</sub> + S. Tritt diese Umsetzung ein, so könnte die entstehende Schwefelsäure evtl. auf Kochsalz unter Bildung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl einwirken, B u f f

und H o f m a n n<sup>3</sup>) beobachteten schon 1860 diese Umsetzung, als sie einen Funkenstrom durch trocknes Schwefeldioxyd schlagen ließen. L a n g e r<sup>4</sup>) hat im hiesigen Institut bei seinen Versuchen über die Röstvorgänge gleichfalls festgestellt, daß sich Schwefeldioxyd in der genannten Weise aufspaltet, wenn man trocknes SO<sub>2</sub> im erhitzen Rohre über Quarzsteinchen leitet. Nach F ö r s t e r und K u b e l<sup>5</sup>) kann diese Umsetzung aber nur gering sein.

Wir haben nun nach der N e r n s t s c h e N ä h e r u n g s f o r m e l den Umfang der Reaktion



berechnet, und zwar für 900°, weil hier der Schwefel in Form von S<sub>2</sub>-Molekülen vorliegt. Der K-Wert beträgt bei dieser Temperatur nur 2,5 · 10<sup>-22</sup>; die Bildung von SO<sub>3</sub> und S ist also nur äußerst minimal. Für die beim H a r g r e a v e s - P r o z eß vorkommenden Temperaturen läßt sich die Konstante nicht berechnen, weil dann die Differenz der Molzahlen größer als 1 ist. Bei niedrigeren Temperaturen wird aber voraussichtlich der Umsatz noch kleiner sein. Außerdem ist zu beachten, daß bei den Versuchen ja gar kein trocknes Schwefeldioxyd verwendet wird. Durch die im Gasgemisch vorhandenen Wassermengen dürfte die Bildung von SO<sub>3</sub> überhaupt ganz verhindert werden. Der Gedanke an eine Bildung von SO<sub>3</sub> aus SO<sub>2</sub> und dessen weitere Einwirkung auf Kochsalz muß also fallengelassen werden.

Da sich Natriumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, so wäre vielleicht die Einstellung des Gleichgewichts bei niedrigen Temperaturen möglich gewesen; solche Versuche wurden aber nicht gemacht, da sie für die Erklärung der Vorgänge bei den technischen Verhältnissen nutzlos gewesen wären.

Nach unsren Versuchen bildet sich also bei der Einwirkung von SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf NaCl bei Temperaturen von ungefähr 500° zuerst Natriumsulfit. Bei Ausschluß von Sauerstoff zerfällt das Sulfit vollständig und liefert unter Schwefelabscheidung Natriumsulfat. Bei Gegenwart von Sauerstoff dagegen kommt es nicht zum Zerfall des Sulfits und zur Schwefelabscheidung, denn das Sulfit oxydiert sich momentan zu Natriumsulfat. Wenn in der Praxis die Umwandlung relativ langsam verläuft, so ist der zu langsam verlaufende Vorgang der Reaktion ohne Zweifel die primär erfolgende Sulfitbildung.

[A. 131.]

<sup>3</sup>) LIEBIGS Ann. 113, 145 [1860].

<sup>4</sup>) Diss. T. H., Breslau 1924, S. 72.

<sup>5</sup>) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 139, 276.

## Das Abbinden und Erhärten von Portlandzement unter dem Einfluß wasserlöslicher Beimengungen. Ein Beitrag zur Frage der hydraulischen Erhärtung.

Von Dr. H. W. GONELL,

Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. am 24. Mai 1929 zu Breslau.  
(Eingeg. 25. Juni 1929.)

Trotz aller Forschungen der letzten Jahrzehnte ist eine alle Erscheinungen einwandfrei deutende Erklärung des Hydratationsvorganges, auf dem die Erhärtung der hydraulischen Bindemittel, insbesondere des Portlandzementes beruht, noch nicht gegeben worden. Allgemein anerkannt ist, daß die Gelbildung bei der hydraulischen Erhärtung eine wesentliche Rolle spielt<sup>1</sup>). Hierauf deutet

<sup>1</sup>) Vgl. H. Rohland, Chem.-Ztg. 38, 573, 1067 [1914]; Kolloid-Ztschr. 8, 251, 9, 307, 308 [1911]; H. Kühl, Zement-

das ganze Verhalten von Mörtel und Beton hin. Kolloidchemische Erkenntnisse sind daher bei der Behandlung dieser Frage zu berücksichtigen, und kolloidchemische Verfahren sind schon mehrfach zu ihrer Erforschung herangezogen worden<sup>2</sup>). Verschiedene Ansichten bestehen Protokoll 1922, 98—116; R. Nacken, Zement 16, 1017, 1047 [1927], u. a.

<sup>2</sup>) Vgl. v. neueren Arbeiten: L. J e s s e r, Berg- u. Hüttenmännisches Jahrb. 75, 69—81 [1927]; H. Geßner, Kolloid-Ztschr. 46, 207—216 [1928]; 47, 65 [1929].