

dem er zugleich die eigenen umfangreichen Untersuchungen der Öffentlichkeit übergab. Auch die Beziehungen der Wasserbeschaffenheit zur Fischzucht wurden behandelt; in späteren Jahren wurden diese Fragen in einer besonderen fischereibiologischen Abteilung bearbeitet. Das in hygienischer und volkswirtschaftlicher Hinsicht gleich bedeutsame Problem der Reinigung städtischer Abwässer unter landwirtschaftlicher Ausnutzung der darin enthaltenen Nährstoffe wurde für die Stadt Münster durch die Einrichtung einer großzügigen und rentablen Rieselfeldanlage gelöst, wozu der Verstorbene in der wissenschaftlichen Durchdringung dieses Gebietes eine wesentliche Beisteuer lieferte. Die Ergebnisse seiner einschlägigen Forschungen sind in der von J. König in Gemeinschaft mit einem seiner Schüler herausgegebenen Schrift „Die Reinigung der städtischen Abwässer in Deutschland“ (Verlag P. Parey, Berlin 1915) niedergelegt, welche auch im Auslande, besonders seitens amerikanischer Fachleute, die gebührende Beachtung fand. Auch das verwandte Gebiet der Benutzung des Fluß- und Bachwassers zu Rieselzwecken bearbeitete König sowohl in kleinen Versuchsanlagen wie auch unter den Verhältnissen der Praxis. Hierbei sei seiner schon seit Jahren vergriffenen Schrift „Die Pflege der Wiesen und Weiden“ (Verlag P. Parey, Berlin 1906) gedacht.

Als Agrikulturchemiker sah J. König eine grundlegende Aufgabe in dem Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Bodenarten und der Wechselwirkungen zwischen Böden, Düngung und Pflanze. Auf diesem Gebiete veröffentlichte er zahlreiche Abhandlungen, deren Ziel es war, einen Weg anzugeben, „wie man mit Hilfe der prozentualen Ausnutzung der im Boden vorhandenen Nährstoffe und aus dem Nährstoffbedarf der einzelnen Kulturpflanzen gegebenenfalls vor der Aussaat berechnen kann, nicht nur welche, sondern auch wieviel Nährstoffe dem Boden zugeführt werden müssen, um eine Vollernte zu erzielen“. Diese Worte sind dem Vorwort der von J. König noch in seinem letzten Lebensjahr herausgegebenen Schrift „Die Ermittlung des Düngerbedarfs des Bodens“ (Verlag P. Parey, Berlin) entnommen, welche zeigt, wie dieses Hauptproblem den Gelehrten nicht ruhen ließ. Es ist durch seine und anderer Arbeiten der Lösung merklich nähergerückt worden.

Die Arbeiten auf dem Gebiete: Futtermittel und Fütterung schließen sich, abgesehen von den besonderen Fragen der Futterkonserverung durch Einmieten, Ein-

säuern und Preßfutterherstellung, meist eng an die nahrungsmittelchemischen Probleme an, die neben der Agrikulturchemie J. König's weites Arbeitsfeld waren. Seine jahrzehntelangen Forschungen über die stickstofffreien Extraktstoffe und die Bestandteile der Zellmembran der Futter- und Nahrungsmittel führten zu der immer klareren Erkenntnis, daß die Natur auch hier keine scharfen Grenzen zieht, daß vielmehr die verschiedensten Übergangs- und Löslichkeitsformen dieser Stoffe, von J. König als Proto-, Hemi- und Orthoformen bezeichnet, auftreten, die mit den Unterscheidungsmerkmalen des Forschers in ein bestimmtes Gruppensystem gebracht werden können. So konnte er in seinen letzten Lebenstagen in der Schrift „Neues Verfahren zur chemischen Untersuchung der Futter- und Nahrungsmittel“ (Verlag von P. Parey, Berlin 1930) den Versuch machen, das allgemein übliche, vor etwa 60 Jahren eingeführte Untersuchungsverfahren umzugestalten unter schärferer Erfassung der Löslichkeitsgruppen, insbesondere der Gruppe der Membranbestandteile und stickstofffreien Inhaltsstoffe.

Diese Forschertätigkeit J. König's fand ihr größeres Gegenstück in der Sammlung des in der in- und ausländischen Literatur verstreuten Materials seiner Fachwissenschaft und dessen Zusammenfügung zu den bekannten Werken, die seinen Namen tragen: für den Agrikulturchemiker das zweibändige „Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe“, für den Nahrungsmittelchemiker „Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel“ in sieben Bänden. Jeder Fachgenosse weiß, welche unschätzbarsten Dienste der Verstorbene durch diese umfassenden Werke seiner Wissenschaft geleistet hat, aber auch, welcher Aufwand an Können und Wollen erforderlich war, sie zustande zu bringen.

J. König wurde geehrt durch hohe Auszeichnungen, von denen ein Teil in den eingangs angeführten Ehrentiteln genannt ist. Mit einer alle Hindernisse und Schwierigkeiten besiegenden Willensstärke verband der Verstorbene eine selbstlose Hingabe an Pflicht und Beruf, die Kunst, den Tag so zu nutzen, daß seine Leistungen zu einem ungewöhnlichen Umfange wachsen konnten, und andere Eigenschaften, die einen Menschen auszeichnen, insbesondere eine Herzensgüte, die den Gegner schonte und ihn allen, die ihm näherstanden, einen väterlichen Freund und Berater sein ließ.

W. Sutthoff, Münster. [A. 65.]

## Über die Einwirkung einiger Salze, Säuren und organischer Substanzen auf Zement und Beton.

Von Dr. R. GRÜN, Düsseldorf.  
Direktor des Forschungsinstitutes der Hüttenzementindustrie, Düsseldorf.  
(Eingeg. 21. März 1930.)

Da sowohl der Zement als auch der Beton Körper mit starkem Basenüberschuß sind, werden freie Säuren zweifellos zu chemischen Umsetzungen führen, falls sie zur Einwirkung auf die Zemente und Betone kommen. Aus dieser Überlegung heraus vermeidet man naturgemäß nach Möglichkeit die Einwirkung freier Säuren auf Zement und Beton und warnt besonders vor der Heranziehung saurer Anmachwässer zur Betonbereitung, da man von diesen Wässern erwartet, daß sie den Zement zerstören. Die diesbezügliche Befürchtung ist aber keineswegs in dem Umfange berechtigt, wie sie häufig ausgesprochen wird, denn man kann mit sauren Lösungen oder mit Lösungen von freien Säuren als An-

machwasser nicht nur Betone herstellen, sondern auch die Abbindezeiten in beliebiger Weise verkürzen, ohne daß dadurch die Qualität des fertigen Erzeugnisses herabgesetzt wird. Auch freie Säuren vermögen keineswegs in allen Fällen den Beton zu zerstören, besonders dann, wenn ihre Kalksalze verhältnismäßig unlöslich oder schwerlöslich sind.

### A. Einwirkung chemischer Verbindungen im Anmachwasser.

Zur Prüfung der Säurewirkung wurden nicht nur freie Säuren, sondern vor allen Dingen auch einige sauer reagierende Salze herangezogen. Geprüft wurde deren

Einwirkung auf die Abbindezeit, teilweise auch auf die Festigkeit, und zwar bei Portlandzement und bei Hochofenzement.

### 1. Sauer reagierende Salze. (Reihe 1.)

Die Prüfung wurde in der Weise durchgeführt, daß verschiedene Salzlösungen allein und in Mischungen verschiedener Konzentrationen als Anmachflüssigkeiten für Portland- und Hochofenzement benutzt und in der üblichen Weise die Abbindezeiten bestimmt wurden. In Tabelle 1 sind die gefundenen Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 1.

| Zement:             | % Gehalt des Anmachwassers | CaCl <sub>2</sub> |      | AlCl <sub>3</sub> |      | CaCl <sub>2</sub> -AlCl <sub>3</sub> |      | FeCl <sub>3</sub> |      | BaCl <sub>2</sub> |      |
|---------------------|----------------------------|-------------------|------|-------------------|------|--------------------------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
|                     |                            | Anfang            | Ende | Anfang            | Ende | Anfang                               | Ende | Anfang            | Ende | Anfang            | Ende |
| P.-Z.<br>Nr. 638    | 0                          | 4,30              | 8,00 | 4,30              | 8,00 | 4,30                                 | 8,00 | 4,30              | 8,00 | 4,30              | 8,00 |
|                     | 3                          | 4,26              | 6,46 | 3,03              | 5,53 | 4,40                                 | 6,30 | 4,52              | 8,06 | 4,55              | 7,50 |
|                     | 5                          | 2,47              | 4,22 | 2,31              | 5,16 | 2,22                                 | 4,43 | 0,40              | 6,30 | 4,45              | 6,05 |
|                     | 7                          | 1,30              | 3,40 | 1,20              | 4,0  | 1,48                                 | 2,15 | 0,47              | 5,17 | 3,48              | 5,08 |
|                     | 10                         | 0,16              | 1,16 | 0,01              | 0,25 | 0,03                                 | 0,35 | 0,02              | 4,50 | 2,38              | 5,04 |
|                     | 20                         | 0,02              | 0,03 | sofort!           |      | 0,01                                 | 0,02 | sofort!           |      | 1,53              | 2,48 |
| H. O. Z.<br>Nr. 612 | 0                          | 3,20              | 7,20 | 3,20              | 7,20 | 3,20                                 | 7,20 | 3,20              | 7,20 | 3,20              | 7,20 |
|                     | 3                          | 3,00              | 4,15 | 1,30              | 4,00 | 1,50                                 | 3,10 | 2,30              | 4,30 | 2,37              | 4,12 |
|                     | 5                          | 1,40              | 2,35 | überführt!        |      | 0,16                                 | 1,30 | 0,17              | 0,57 | 3,25              | 5,27 |
|                     | 7                          | 0,13              | 1,21 | 1,50              | 3,50 | 0,10                                 | 1,27 | 0,08              | 0,28 | 3,25              | 6,35 |
|                     | 10                         | 0,04              | 1,00 | sofort!           |      | 0,03                                 | 0,19 | 0,39              | 1,06 | 1,55              | 3,17 |
|                     | 20                         | sofort!           |      | sofort!           |      | sofort!                              |      | 1,48              | 3,13 |                   |      |

Die Zahlen zeigen folgendes:

#### a) Calciumchlorid.

Konzentrierte Calciumchloridlösung macht den Zement zu einem Schnellbinder, mit steigender Ver-

#### c) Calciumchlorid + Aluminiumchlorid.

Die Mischung der beiden eben genannten Salze verhält sich ähnlich wie die Einzelsalze, indem auch sie schnelleres Abbinden herbeiführen, und zwar um so stärker, je konzentrierter die Lösung ist.

#### d) Eisenchlorid.

Auch das Eisenchlorid, welches bekanntlich ebenso wie das Aluminiumchlorid stark sauer reagiert, führt Schnellbinden des Zementes beim Anmachen mit der konzentrierten Lösung herbei; das Schnellbinden ist um so ausgeprägter, je konzentrierter die Lösung ist.

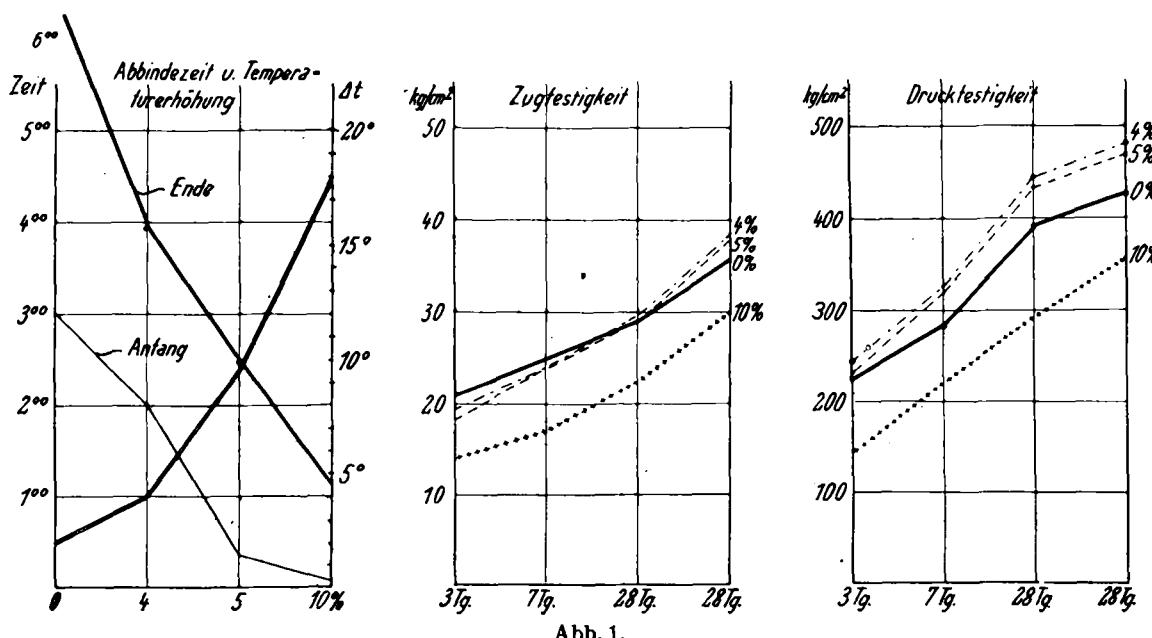
#### e) Bariumchlorid.

Am geringsten ist die Wirkung des Bariumchlorids, aber auch hier steigt die Wirkung mit der Konzentration.

Alle angeführten Salze eignen sich also allein oder in Mischung als Abbindebeschleuniger, wobei ausdrücklich darauf hinzugeben ist, daß keineswegs Festigkeitsabfälle mit der Beschleunigung verbunden zu sein brauchen, ja daß sich in manchen Fällen sogar Festigkeitssteigerungen ergeben. Diese Tatsache geht hervor aus Abb. 1.

Die Zugfestigkeiten werden in den Anfangsfestigkeiten herabgesetzt. Nach 28 Tagen findet aber ein fast völliger Ausgleich statt.

Die Druckfestigkeiten werden in der Anfangserhärtung nur durch die konzentrierte Lösung erheblich herabgesetzt, während die verdünnten Lösungen die Festigkeiten verbessern. Die Verbesserung wird deutlich nach sieben Tagen und erreicht nach 28 Tagen recht erhebliche Beträge für die verdünnten Lösungen, während die konzentrierten Lösungen auch nach dieser längeren Erhärtungsdauer noch Festigkeitseinbußen nach sich ziehen; diese sind aber so gering, daß sie als bedenklich nicht angesehen werden können.



Einwirkung von (CaCl<sub>2</sub> + AlCl<sub>3</sub>)-Lösungen verschiedener Konzentration auf Abbindezeit und Temperaturerhöhung von Portlandzement und auf die Festigkeit von Portlandzementmortel 1 : 3 N.S.

dünnung der Lösung wird die Abbindezeit länger, und zwar für beide Zementarten ungefähr gleich.

#### b) Aluminiumchlorid.

Auch hier führt die konzentrierte Lösung zu schnellbindenden Zementen, mit steigender Verdünnung fällt die Wirkung.

#### 2. Freie Säuren.

#### (Reihe 2.)

Wenn saure Salze den Beton bzw. den Zement so wenig schädigen könnten, konnte auch von freien Säuren erwartet werden, daß die Schädigungen nicht so groß waren, wie sie allgemein angenommen werden. Es wurde

deshalb eine Versuchsreihe mit freier Salzsäure durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 niedergelegt

Tabelle 2.

| Zement:             | HCl-Gehalt des Anmachwassers | Abbindezeit |      | Temp.-Erhöhung beim Abbinden | Bruchf. nach 24 Std. | Koch- u. Darrprobe |
|---------------------|------------------------------|-------------|------|------------------------------|----------------------|--------------------|
|                     |                              | Anf.        | Ende |                              |                      |                    |
| P.-Z.<br>Nr. 845    | 0,0 %                        | 4,30        | 7,10 | 10                           | 3,1                  | best.              |
|                     | 1,1 %                        | 1,25        | 3,10 | 12,50                        | 10,5                 | "                  |
|                     | 1,8 %                        | 0,08        | 0,45 | 20,80                        | 7,3                  | "                  |
|                     | 3,6 %                        | 0,30        | 0,55 | 20,60                        | 7,0                  | "                  |
| H. O. Z.<br>Nr. 881 | 0,0 %                        | 3,25        | 6,00 | 0,50                         | 4,8                  | best.              |
|                     | 1,1 %                        | 1,05        | 3,00 | 11,50                        | 8,5                  | "                  |
|                     | 1,8 %                        | 1,25        | 2,20 | 14,00                        | 10,5                 | "                  |
|                     | 3,6 %                        | 1,20        | 2,35 | 22,00                        | 5,3                  | "                  |

sind. Gemessen wurde nicht nur die Abbindezeit, sondern auch die Temperaturerhöhung beim Abbinden. Die Zahlen zeigen folgendes:

Die konzentrierteste Salzsäure führt zur kürzesten Abbindezeit, bei ihrer Anwendung wird auch bei beiden Zementen am meisten Wärme frei. Während beim Anmachen mit Wasser kaum Temperaturerhöhungen festgestellt werden konnten, stieg bei Anwendung der konzentriertesten Salzsäurelösung die Temperatur der Abbindeprobe bei beiden Zementarten um 20–22°. Sehr bemerkenswert sind die Bruchfestigkeiten<sup>1)</sup>, welche durch die Anwendung der Säuren in allen Konzentrationen erheblich erhöht wurden. Sie übersteigen die Bruchfestigkeiten normalen Zementes erheblich. Die Salzsäure hat also zweifellos günstig auf die Festigkeiteigenschaften eingewirkt. Es wurde deshalb ein Portland- und ein Hochofenzement normengemäß mit Salz-

säure als Anmachwasser eingeschlagen, und zwar mit Salzsäurelösung von 3 und 5% der Laboratoriumssäure (entsprechend 1,1 und 1,8% HCl). Die Ergebnisse dieser scheinbar von vornherein aussichtslosen Versuche, einen Zement mit Salzsäure anzumachen und einzuschlagen, sind in Abb. 2 niedergelegt. Die Ergebnisse zeigen, daß in fast allen Fällen die freie Salzsäure des Anmachwassers keineswegs, wie dies erwartet werden könnte, zu Festigkeitsabfällen, sondern im Gegenteil in weitaus den meisten Fällen zu Festigkeitsanstiegen geführt hat. So betragen beim Portlandzement die Festigkeiten nach 28 Tagen kombiniert mit Wasser 453, mit 3%iger Salzsäure 519 kg/cm<sup>2</sup>. Auch beim Hochofenzement wurde mit Wasser nur 568, mit 3%iger Salzsäure 599 kg/cm<sup>2</sup> Druckfestigkeit bei gleicher Lagerung erzielt.

### 3. Organische Substanzen. (Reihe 3.)

a) Im Gegensatz zu der Verkürzung der Abbindezeit, die durch eine Reihe von anorganischen Salzen und Säuren bewirkt werden kann, steht die verzögerte Wirkung zahlreicher organischer Stoffe. Bekannt und beim Context-Verfahren zur Bloßlegung der Betonstruktur praktisch ausgenutzt ist der Einfluß von Zuckerlösungen, durch welche ein Abbinden des Zementes so gut wie verhindert wird.

Ein Portlandzementmörtel 1:3 Normensand wurde mit Zuckerlösungen verschiedener Konzentration und zum Vergleich mit Lösungen verschiedener anderer organischer Substanzen angemacht und normengemäß eingeschlagen. Nach 24stündiger Lagerung an feuchter Luft wurden die Druckfestigkeiten bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3. Während die Gelatinelösung und das

Tabelle 3.

| Wasser | Druckfestigkeit in kg/cm <sup>2</sup> angemacht mit |                |                   |                   |                 |              |
|--------|---|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|--------------|
|        | 1 % Rohrzucker                                      | 5 % Rohrzucker | 1 % Traubenzucker | 5 % Traubenzucker | 1 % Formaldehyd | 1 % Gelatine |
| 227    | 20  | 10             | 16                | 19                | 23              | 191          |

Moorwasser die Druckfestigkeit des Mörtels von 227 kg/cm<sup>2</sup> nur auf 191 bzw. 190 kg/cm<sup>2</sup> herabdrücken, ist der Abfall bei den verschiedenen Zuckerlösungen und dem Formaldehyd außerordentlich stark, so daß nur noch 10–23 kg/cm<sup>2</sup> Festigkeit erzielt wurden. Eine nennenswerte Erhärtung ist also nicht erfolgt.

b) Daß jedoch nicht die Aldehydgruppe ganz allgemein diese bedeutenden Abbindestörungen bewirkt, geht aus folgenden Versuchen hervor, deren Ergebnisse in Tabelle 4 zu-

Tabelle 4.

| Gelagert in      | Druckfestigkeit in kg/cm <sup>2</sup> angemacht mit |                 |                 |                  |
|------------------|---|-----------------|-----------------|------------------|
|                  | Wasser  | Benzaldehyd 1 % | Acetaldehyd 1 % | Fruchtzucker 1 % |
| Wasser           | 260   | 233             | 260             | 27               |
| 1 % Benzaldehyd  | —   | 230             | —               | —                |
| 1 % Acetaldehyd  | —   | —               | 233             | —                |
| 1 % Fruchtzucker | —   | —               | —               | 27               |

sammengestellt sind. Es wurde derselbe Zementmörtel wie oben mit verschiedenen Zusätzen zum

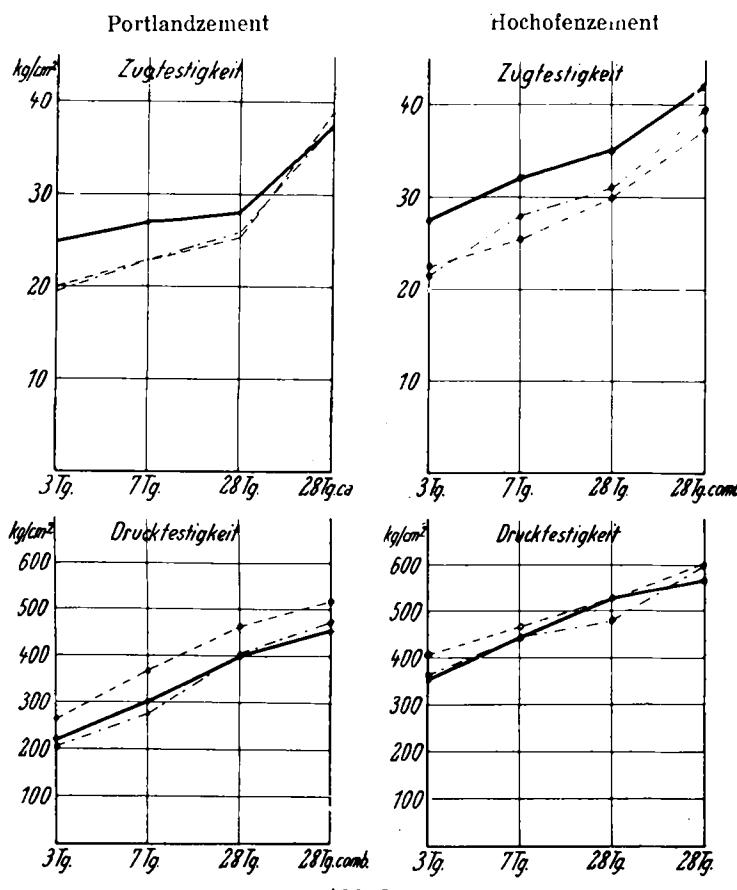


Abb. 2.

Einwirkung freier Salzsäure im Anmachwasser auf die Festigkeiten von Portlandzement- und Hochofenzementmörtel 1:3 N.S.

<sup>1)</sup> Verfahren zur Bestimmung der Bruchfestigkeit (vgl. Toni 1919, Nr. 97).

Anmachwasser eingeschlagen. Nach 24stündiger Lagerung an feuchter Luft wurden die Prüfkörper 1. in Wasser und 2. in die Anmachelösungen gesetzt. Nach weiteren 24 Stunden wurden die Druckfestigkeiten bestimmt. Benzaldehyd und Acetaldehyd haben nun verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Festigkeiten, während beim Fruchtzucker wieder ein Abfall auf 27 kg/cm<sup>2</sup> festgestellt wurde.

c) In einer weiteren Versuchsreihe wurden mit Wasser angemachte und normengemäß eingeschlagene Druckkörper desselben Zementes 1.  $\frac{1}{2}$  Stunde und 2. 24 Stunden nach dem Einschlagen in 1%ige Formaldehyd- und in 5%ige Rohrzuckerlösungen gesetzt. Geprüft wurde nach 40 Stunden. Die Zahlen der Tabelle 5

Tabelle 5.

| In Lösung gesetzt nach: | Druckfestigkeit in kg/cm <sup>2</sup><br>nach Lagerung in |                |
|-------------------------|---|----------------|
|                         | Formaldehyd 1 %   | Rohrzucker 5 % |
| 1/2 Stunde              | 131   | 0              |
| 24 Stunden              | 252   | 248            |

Tabelle 6.

| In Lösung gesetzt:      | Druckfestigkeit in kg/cm <sup>2</sup> |       |        |                     |       |        |
|-------------------------|---------------------------------------|-------|--------|---------------------|-------|--------|
|                         | Formaldehyd<br>1,0 %                  | 0,1 % | 0,01 % | Rohrzucker<br>1,0 % | 0,1 % | 0,01 % |
| sofort                  | 26,0                                  | 45,0  | 38,4   | 23,6                | 35,1  | 36,1   |
| nach $\frac{1}{2}$ Std. | 29,0                                  | 33,4  | 31,0   | 13,0                | 26,0  | 32,0   |

lassen erkennen, daß eine halbe Stunde nach der Herstellung beide Lösungen, insbesondere jedoch die Rohrzuckerlösung, die Erhärtung weitgehend gestört haben, während 24 Stunden nach der Herstellung der Einfluß nur ganz unbedeutend ist.

d) Um den Einfluß von Formaldehyd und Zuckerlösung verschiedener Konzentration auf plastisch angemachten Mörtel kennenzulernen, wurden Druckkörper im Mischungsverhältnis 1 : 3 Normensand durch Eindrücken des mit 10% Wasser angemachten Mörtels in durchlöcherten Formen hergestellt. Die Prüfkörper wurden teils sofort, teils eine halbe Stunde nach der Herstellung in die Lösungen gesetzt und nach 54 Stunden geprüft. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse dieser Versuche vereinigt. Die in Wasser gelagerten Körper hatten eine Druckfestigkeit von 47 kg/cm<sup>2</sup>, während bei den anderen Lösungen mit steigender Konzentration der schädlichen Substanz geringer werdende Festigkeiten erzielt wurden. Die sofort in die Lösungen gesetzten Körper hatten höhere Festigkeiten als die, die nach einer halben Stunde eingesetzt wurden.

#### Zusammenfassung.

Die überall eingewurzelte Annahme, daß ein Wasser, welches freie Säure enthält, als Anmachwasser ungeeignet sei, muß revidiert werden. Es ist sehr leicht möglich, auch Wässer, welche freie Säuren

enthalten, als Anmachwasser heranzuziehen, wenn diese freien Säuren mit dem freien Kalk des Zementes beim Anmachen solche Salze bilden, die günstig auf die Festigkeit und Abbindezeit einwirken. Im vorliegenden Falle hat zweifellos die Salzsäure mit dem Kalkgehalt des Zementes Calciumchlorid gebildet, welches dann verkürzend auf die Abbindezeit und erhöhend auf die Festigkeit eingewirkt hat. Dagegen vermag eine Reihe von Stoffen organischer Natur wie Zucker, Formaldehyd u. a. m. bereits in sehr geringen Mengen den Abbindevorgang derart zu verzögern, daß eine nennenswerte Erhärtung nicht mehr eintritt.

#### B. Einwirkung einiger Säuren auf erhärteten Beton.

Die Einwirkung freier Säuren auf bereits abgebundenen und erhärteten Beton wird zweifellos eine ganz andere sein, da in diesem Falle nicht nur beschränkte Mengen auf den Zement zur Einwirkung kommen wie beim Anmachwasser, sondern größere Wassermengen dauernd dem abgebundenen Zement erhebliche Säremengen zuführen. Der Erfolg wird eine Lösung des Zementes aus dem Beton sein, wie sie durch Salzsäure, Schwefelsäure und besonders in der Natur durch Kohlensäure schon häufig beobachtet worden ist.

Über die Einwirkung solcher Säuren, welche mit Kalk unlösliche Salze bilden, liegen noch keine systematischen Beobachtungen vor. Es ist aus theoretischen Gründen anzunehmen, daß diese Säuren verhältnismäßig wenig zerstörend auf den Beton wirken werden. Um praktische Aufschlüsse zu erhalten, wurden die beiden hier in Betracht kommenden Säuren, nämlich Phosphorsäure und Oxalsäure als Lagerflüssigkeiten für Normenwürfel, die 1 : 3 aus normalisiertem Rheinsand hergestellt worden waren, benutzt. Die gefundenen Festigkeitszahlen sind niedergelegt in Abb. 3. Die Zahlen zeigen folgendes:

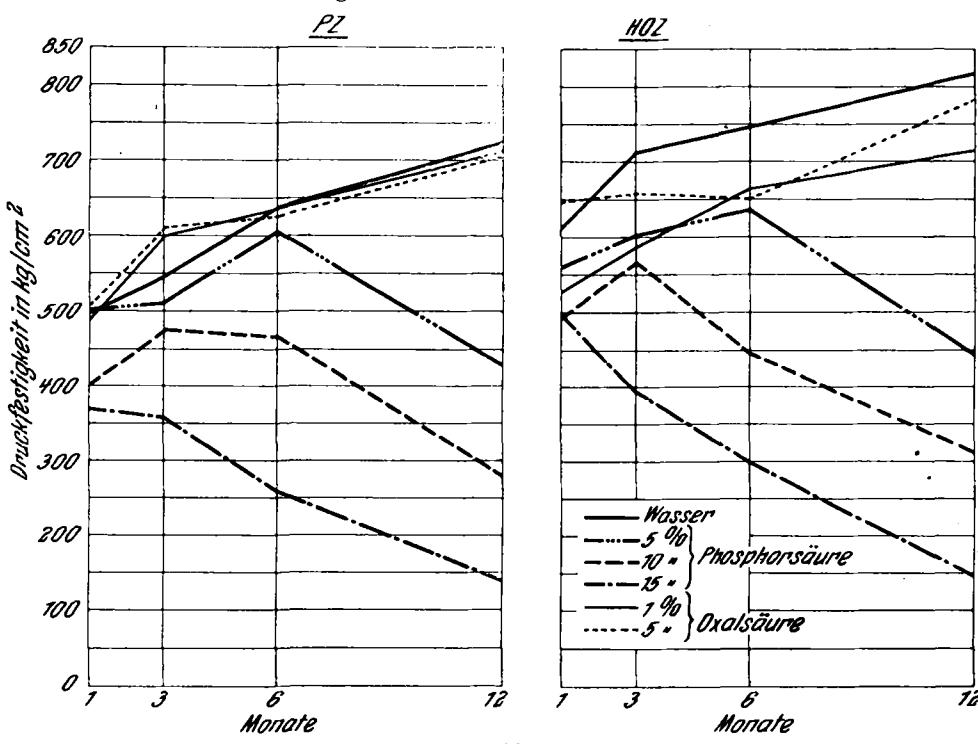


Abb. 3.

Einwirkung von Phosphorsäure und Oxalsäure verschiedener Konzentration als Lagerflüssigkeit auf Zementmörtelkörper 1 : 3 Rheinsand.

#### 1. Phosphorsäure.

Die Beständigkeit beider Zementarten in den Säuren ist verhältnismäßig gut. Noch nach sechs Monaten ist

bei 5%iger Phosphorsäure eine erhebliche Einwirkung nicht zu erkennen. Nach dieser Zeit fällt aber die Festigkeit erheblich ab. Stärkere Phosphorsäure wirkt auf beide Zementarten schon nach kürzerer Zeit zerstörend. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß Phosphorsäure offenbar mit dem Kalk verhältnismäßig leicht lösliche saure Phosphate bildet, welche schließlich zum Zerfall des Betons führen. Die Einwirkung der verhältnismäßig starken 5%igen Phosphorsäure erst nach einem Zeitraum von über sechs Monaten beweist, daß derartige Versuche stets über längere Zeiträume ausgeführt werden müssen, daß also eine Entscheidung bereits nach drei Monaten, wie sie häufig gefällt wird, wertlos ist, besonders dann, wenn irgendwelche Erfahrungen über die betr. Wirkung noch nicht vorliegen.

### 2. Oxalsäure.

Ganz anders wirkt die Oxalsäure auf beide Betonarten. Der Kurvenverlauf zeigt, daß die Kurven ständig steigende Tendenz haben. Bei Portlandzement ist ein Unterschied gegenüber Wasserlagerung überhaupt nicht mit Sicherheit festzustellen, beim Hochofenzement findet bei der 5%igen Oxalsäure zunächst ein Abfall statt, der aber wieder ausgeglichen wird durch einen Anstieg, so daß nach 12 Monaten auch hier die Endfestigkeiten für beide Säurekonzentrationen ungefähr gleich hoch und verhältnismäßig gut sind.

## Über biochemische Zusammenhänge zwischen Formaldehyd, Zuckern u. Pflanzensäuren.

Von Prof. Dr. H. SCHMALFUSS, Hamburg<sup>1)</sup>.  
(Aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität.)

(Eingeg. 23. Februar 1930.)

Zusammenhänge zwischen Formaldehyd, Zuckern und Pflanzensäuren werden seit langem mit Interesse studiert, namentlich im Hinblick auf die Assimilation des Kohlendioxyds durch die grünen Pflanzen. Vor allem fesselte das Rätsel, wie leicht und schnell Kohlendioxyd und Wasser, scheinbar ohne Zwischenstufen, Stärke bilden. B a e y e r (1) sprach 1870 den Formaldehyd als erstes Assimilationsprodukt an. Erst 1924 haben Neuberg und Kurono (25) und 1925 Klein und Mitarbeiter (19) Formaldehyd als Zwischenprodukt der Assimilation experimentell wahrscheinlich gemacht. Der Formaldehyd geht dann vielleicht in Glykose über (15, 47). Da auch zwischen Formaldehyd und Glykose Zwischenstufen durchlaufen werden dürfen, studierte man schlechthin den Übergang von Formaldehyd in Zucker. Hierbei suchte man sich den Bedingungen in der grünen Pflanze zu nähern.

Schon 1861 führte Butlerow (5) Polyoxyimethylen mit warmem Kalkwasser in Zucker über. Auffällig bleibt, wie schnell in der Pflanze im Vergleich zum chemischen Experiment Zucker entsteht. Da Formaldehyd *in vitro* (5) wie in grünen Pflanzen (16, 29) im Dunkeln (2, 23) in Zucker übergehen kann, verbleibt als einfachste Annahme, daß in grünen Pflanzen aus dem Formaldehyd Stoffe entstehen, die den Zucker beschleunigt bilden helfen.

Wir zeigten im Modellversuch, daß der Übergang von Formaldehyd in Zucker durch Stoffe, die in der grünen Pflanze häufig vorkommen, erheblich beschleunigt werden kann. Weiter zeigten wir, daß zwischen Formaldehyd und verschiedenen Zuckern unter gewissen Bedingungen eine Art Gleichgewicht angestrebt wird. Dies kann manche Vorgänge

<sup>1)</sup> Nach einem zusammenfassenden Vortrag im Verein deutscher Chemiker im Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg.

### Zusammenfassung.

Von den Säuren, die mit Kalk schwerlösliche Salze bilden, ist erwartungsgemäß die Oxalsäure unschädlich für den Beton, sie vermag dessen Festigkeit nicht im ungünstigen Sinne zu beeinflussen. Es ist im Gegenteil zu erwarten, daß die Oxalsäure, wie bereits früher nachgewiesen wurde (D. R. P. 368 266) günstig auf den Beton einwirkt, indem sie die freie Base Kalk, von der bekanntlich die Zerstörung ausgeht, in unlösliches Calciumoxalat verwandelt.

Die Phosphorsäure dagegen vermag bei starker Einwirkung auf längere Zeit den Beton zu schädigen. Die Schädigung ist aber, besonders bei verdünnten Säuren, noch verhältnismäßig gering und steht lange nicht auf derselben Höhe wie die Schädigung durch andere Säuren und Salze, beispielsweise Schwefelsäure oder Salzsäure. Auch der Phosphorsäure gegenüber kann also von einer gewissen Widerstandsfähigkeit des Betons gesprochen werden. [A. 61.]

Literatur: Rohland: Der Portlandzement, Leipzig 1903, S. 12 ff. — Gonell: Über den Einfluß des Zuckers auf das Abbinden und Erhärten von Portlandzement. Zement 1929, 372, 437; Eignung von unreinem Wasser für Betonmischungen. Bauing. 1925, 152. — Dahlgren: Eine Betonausführung bei Frost. Zement 1929, 1446. — Biehl: Studien über die Vorgänge beim Abbinden und Erhärten der hydraulischen Bindemittel. Zement 1928, 487. — Kleinlogel: Einflüsse auf Beton, 1930, S. 32 ff.

im Organismenreich verständlicher machen. Wenn Formaldehyd und Zucker wechselseitig ineinander übergehen, kann noch in sekundärer Reaktion Diacetyl (45) aus Zucker entstehen. Das interessierte uns, weil wir Diacetyl auch aus Pflanzensäuren erhalten, die zuckerähnlich gebaut sind. Eine solche Pflanzensäure ist „Dioxymaleinsäure“, die wir im Organismenreich aufanden (32). Die betreffenden Pflanzensäuren und Zucker dürften durch ähnliche Beziehungen zum Diacetyl zusammenhängen. Die folgenden Modellversuche sollen zeigen, wie in Pflanzen lebenswichtige Stoffe entstehen können.

### 1. Modellversuch zur 2. Phase der Assimilation.

Über Vorgänge bei der Umwandlung von Formaldehyd in Zucker.

a) Die Reaktionsbedingungen. Wir benutzten das System: Formaldehyd—Wasser—Magnesiumoxyd oder -hydroxyd<sup>2)</sup>.

Schon Löw (22) mühte sich, statt anderer Basen Magnesiumoxyd oder -hydroxyd anzuwenden, doch umsonst. Das Problem blieb wichtig, da manches dafür spricht, daß das Magnesium des Chlorophylls bei der Umwandlung Formaldehyd → Zucker eine Rolle (17) spielt. Löw hätte bei 100° statt 90° Erfolg gehabt (34, 41). Solange Beschleuniger noch fehlen, läßt sich höhere Temperatur nicht vermeiden, und so lange haben Untersuchungen bei höherer Temperatur biochemisch einen Sinn.

b) Die Endprodukte und ihr Entstehen. Im Reaktionsprodukt des Formaldehyds fanden wir Ameisensäure, Methylalkohol, Dioxyacetone (40), Pentose<sup>3)</sup> (10, 24), Furfurol,

<sup>2)</sup> Bei der Fortsetzung grundlegender, aber unveröffentlichter Versuche von F. Jorre in Harburg (34, 41).

<sup>3)</sup> Über die Nachweise, insonderheit die vollständigen Elementaranalysen der Diacetyl- und Zuckerderivate siehe die Originale: (34, 39, 41).