

*Wiegand 9. 11/10*

# Ueber den Nachweis fremder Zumischungen im Portlandcement.

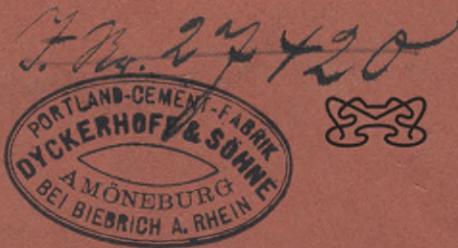
Von

PROF. DR. W. FRESENIUS,  
WIESBADEN.

Sonderabdruck

aus dem Bericht des V. Internationalen Kongresses  
für angewandte Chemie zu Berlin 1903.

Sektion I, Band I, Seite 394.



BERLIN 1904.

Druck: DEUTSCHER VERLAG (Ges. m. b. H.)

*5.19.  
34.*

G. 19.  
34.

xxx  
1002/2

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000305727



*Jun. 10. 1872*

## Ueber den Nachweis fremder Zumischungen im Portlandcement.

Von

**Prof. Dr. W. Fresenius, Wiesbaden.**

Mit der Frage, über deren gegenwärtigen Stand ich Ihnen eine zusammenfassende Schilderung zu geben beabsichtige, habe ich mich, anfangs gemeinsam mit meinem verstorbenen Vater, seit ungefähr 20 Jahren beschäftigt. Sie hat gerade augenblicklich wieder ein besonderes Interesse, und es sind deshalb neuerdings verschiedene Untersuchungen angestellt worden, welche theils noch gar nicht, theils nur vorläufig veröffentlicht sind.

Zunächst müssen wir uns darüber klar werden, was Portlandcement ist, und in welchem Sinne derselbe Zumischungen von fremden Körpern erfährt, ehe wir uns mit der Aufgabe beschäftigen können, wie die letzteren nachzuweisen sind.

Die für Bauzwecke zur Mörtelbereitung in Betracht kommenden hydraulischen Bindemittel haben alle das gemeinsam, dass bei ihnen Kalk neben den Bestandteilen solcher Tonerdesilikate vorhanden ist, welche in ihrer allgemeinen Zusammensetzung zwar dem Ton im weitesten Sinne des Wortes entsprechen, sich aber von ihm dadurch unterscheiden, dass ihre Bestandteile in leicht angreifbarer Form vorliegen. Es kann dann unter dem Einflusse des Wassers eine Umlagerung der Verbindungen vor sich gehen, wodurch harte, auch gegen Wasser beständige Verbindungen von Kieselsäure, Tonerde, Kalk und Wasser entstehen, deren Natur zur Zeit noch keineswegs völlig erkannt ist.

Unter dem Namen Cement im weitesten Sinne sind alle diese hydraulische Mörtel liefernden Bindemittel zu verstehen. Innerhalb dieses Gesamtgebietes aber hat man wieder Unterschiede zu machen.

Die ältesten Cemente (Wassermörtel) waren nur hergestellt durch Zuschläge gewisser vulkanischer Massen (Santorinerde, Puzzolane, Trass) zu gewöhnlichem Mörtel, die demselben die Fähigkeit verliehen, unter Wasser zu erhärten. Man nennt heute Mischungen von Kalk

und solchen hydraulischen Zuschlägen zusammenfassend Puzzolamente.

Aus natürlich vorkommenden Mischungen von Kalk mit Ton kann man nun beim Brennen ebenfalls unter Wasser erhärtende Mörtelmaterialien erhalten, weil hierbei ein Aufschliessen des Tones durch den Kalk stattfindet, so dass die oben angedeutete Umlagerung unter Wasseraufnahme eintreten kann.

Je nachdem, ob es sich hier um magere Kalksteine handelt, die nach dem Brennen sich immerhin noch mit Wasser löschen lassen, oder ob man von Mergeln ausgeht, die sich im Sinne des gewöhnlichen Kalkbrennens totbrennen, d. h. nicht mehr mit Wasser unter Bildung von Kalkhydrat ablöschen, unterscheidet man hydraulische Kalke und Romancemente.

Letztere müssen, um als Mörtelmaterial verwandt werden zu können, nach dem Brennen gemahlen werden.

Statt natürlich vorkommenden Mergels hat zuerst Joseph Aspdin eine künstliche Mischung von Ton und Kalkstein gebrannt und daraus ein hydraulisches Bindemittel gewonnen, welches er Portlandcement nannte. Der Name ist dem als Baumaterial in England beliebten Portlandsteine entlehnt, dem das Produkt namentlich in der Farbe ähnlich war.

Man nannte dann zunächst alle aus künstlich hergestellten Rohmaterialmischungen erbrannten Cemente Portlandcemente, alle aus natürlichen Mergeln erbrannte Romancemente.

Da man aber im ersteren Falle sich die Rohmaterialien im günstigsten Verhältnis mischen konnte, während dieses die Natur nur ausnahmsweise bot, so errangen bald die Portlandcemente vor den Romancementen wesentliche Vorzüge.

Die hauptsächlichste Ursache der besseren Beschaffenheit des Portlandcementes erkannte man bald darin, dass derselbe bis zur Sinterung gebrannt war, was bei der Romancement-Rohmischung fast nie möglich ist.

Man fing nun allmählich an, dieses Kriterium der Sinterung zur Charakterisierung des Portlandcementes als massgebend zu betrachten und auch solche aus natürlich vorkommendem Mergel erbrannte Cemente als Portlandcemente anzuerkennen, welche gesintert waren.

So hat schon im Jahre 1858 die österreichische Regierung hinsichtlich des aus natürlich vorkommendem Mergel erbrannten Perlmoosercements den Nachweis der Sinterung verlangt, ehe sie die Erlaubnis gab, ihn als Portlandcement in den Handel zu bringen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Protokoll der Verhandlungen der Generalversammlung des Vereins Deutscher Cement-Fabrikanten 1885, S. 21.

Da nun zur Erreichung eines gesinterten, hydraulische Eigenschaften zeigenden Produktes die Zusammensetzung des Rohmaterials, resp. das Verhältnis zwischen Kieselsäure : Eisenoxyd-Tonerde : Kalk nur in relativ engen Grenzen schwanken kann, so ergab sich ganz von selbst ein verhältnismässig scharf engumschriebener Begriff für Portlandcement.

Diese Charakterisierung des Portlandcementes als gesinterte Masse, deren Rohmaterial in der Zusammensetzung nur wenig schwanken darf, hat z. B. schon im Jahre 1867 Michaelis<sup>1)</sup> gegeben.

Die Portlandcemente mussten, bei richtigem, gleichmässigem Brennen auch alle verhältnismässig sehr gleichmässig werden in Bezug auf ihre Wirkung und auf die Eigenschaften nach dem Erhärten.

Auf dieses wohl charakterisierte Material beziehen sich nun auch die Erfahrungen, die man in der Praxis seiner Anwendung gemacht hat. Wegen seiner Gleichartigkeit ist man weiterhin berechtigt, anzunehmen, dass ein Produkt, welches sich bei der Festigkeitsprüfung als normal erwiesen hat, auch in anderen Beziehungen (Härte, resp. geringe Abnutzbarkeit, Elastizität etc.) ein gutes sein werde. Man kann dagegen keineswegs a priori annehmen, dass bei in anderer Weise hergestellten hydraulischen Bindemitteln mit einer entsprechenden Festigkeit der Probekörper, auch die übrigen Eigenschaften ebensolche seien wie bei einem Portlandcement von gleicher Festigkeit. Hieraus ergibt sich weiter die Tatsache, dass man zunächst nur hydraulische Bindemittel derselben Art miteinander auf ihre allgemeine Güte vergleichen kann, wenn man nur Festigkeitsproben resp. die sogenannte Normenprobe anstellt.

Die bisher besprochenen Verhältnisse waren zwar allgemein bekannt, aber doch vielfach nicht völlig klar zusammengefasst und ausgesprochen, als Ende der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts von verschiedenen Seiten unter dem Namen „Portlandcement“ Produkte in den Handel gebracht wurden, die von dem althergebrachten Begriff sich dadurch unterschieden, dass den gemahlene Klinkern andere Stoffe zugemischt waren.

Soweit diese Zumischung nicht ganz verschwiegen wurde, gab man als Grund der Beifügung der fremden (ihrer Natur nach aber geheim gehaltenen) Stoffe an, dass durch dieselben der Portlandcement verbessert werde. Andere aber haben zweifellos nur in der Absicht, das zum Verkauf gelangende Produkt billiger herzustellen, indifferente oder hydraulisch nur wenig wirksame Stoffe zugesetzt.

<sup>1)</sup> Journal für praktische Chemie 100, 257.

Diese Zumischungen haben dann dazu geführt, den bereits feststehenden Begriff des Portlandcementes auch in einer formulierten Definition festzulegen, um die gemischten Cemente davon zu unterscheiden.

Wenn die Fabrikanten des Portlandcementes (im bisher erörterten Sinne) verlangten, den Namen für ihr Produkt allein zu reservieren, so kann diese Forderung dann, wenn die Zumischung an sich wertloser oder minderwertiger Verfälschungsmittel in Frage kommt, selbstverständlich nicht als unberechtigt bezeichnet werden, denn das Produkt ist minderwertig und geeignet, den Ruf des Portlandcementes zu untergraben, wenn es unter dessen Namen in den Handel kommt

Aber auch in dem Falle, dass das Zumischmittel eine tatsächliche Verbesserung herbeiführte, ist, wie mein Vater und ich bereits im Jahre 1885 ausführten, die Forderung durchaus berechtigt, dass die Mischung, die ein von Portlandcement verschiedenes hydraulisches Bindemittel darstellt, auch unter einem selbständigen Namen verkauft wird

Es liegt im Interesse des Produzenten des neuen besseren Bindemittels, sein Produkt nicht mit Portlandcement verwechselt zu sehen

Es liegt im Interesse des kaufenden Publikums, dass derjenige, der von der besseren Wirkung des gemischten Bindemittels überzeugt ist, dieses mit Bewusstsein kaufen kann, während der, welcher den Portlandcement im alten Sinne verwenden will, auch sicher sein soll, dies Produkt einkaufen zu können.

Es liegt im Interesse der wissenschaftlichen Forschung über das Verhalten verschiedener hydraulischer Bindemittel, wenn die einzelnen Typen deutlich unterschieden sind.

Endlich liegt es selbst in dem Falle, dass die Zumischung eine Verbesserung ist, doch auch im Interesse der den unvermischten Portlandcement erzeugenden Fabrikanten, wenn das gemischte Produkt von dem ihren unterschieden ist.

Einmal bietet der nur durch Zerkleinerung der Klinker (die aus einer innigen Rohmischung erbrannt sind) erhaltene Portlandcement eine grössere Gewähr für die Gleichmässigkeit des Produktes und dann ist klar, dass, wenn überhaupt einmal Zusätze zulässig erscheinen, man kaum in der Lage sein wird, nur bestimmte Zusätze in bestimmten Mengen als zulässig zu erklären, während andere verboten sein sollen. Es würde dann unter dem Namen Portlandcement sowohl verbesserter als auch verfälschter in den Handel kommen und den Ruf des eigentlichen Portlandcements schädigen.

Wenn bei dieser klaren Sachlage immer wieder neue hydraulische Bindemittel auftreten, die den Namen Portlandcement für sich mit

grosser Beharrlichkeit in Anspruch nehmen, so liegt nicht selten die Vermutung nahe, dass man mit dem Namen beim Publikum den Glauben erwecken wolle, für das neue Bindemittel lägen dieselben allseitigen Erfahrungen hinsichtlich des Verhaltens vor wie für den Portlandcement.

Dies sind die Gründe, welche eine Prüfung des Portlandcementes auf fremde Zumischungen wünschenswert erscheinen liessen und welche deshalb zur Ausbildung von Untersuchungsmethoden zu diesem Zweck Anlass gaben. Bei der folgenden Besprechung derselben ist also unter Portlandcement das Produkt verstanden, welches entsprechend der Definition des Vereins Deutscher Portlandcement-Fabrikanten erhalten wird durch Brennen einer innigen Mischung von kalk- und tonhaltigen Rohmaterialien bis zur Sinterung und Zerkleinern bis zur Mehlfeinheit.<sup>1)</sup>

Implicite ist hierbei auch die chemische Zusammensetzung mit festgelegt, denn nur innerhalb gewisser relativ enger Grenzen lässt sich die Sinterung erreichen.

Will man in dieser Hinsicht den Portlandcement charakterisieren, so ist zu sagen, dass er in seiner Zusammensetzung erfahrungsgemäss zwischen folgenden Grenzen schwankt:

Kalk (CaO) . . . . .	59—65 %
Kieselsäure (anhydrid) [SiO <sub>2</sub> ] . . . . .	20—26 „
Tonerde und Eisenoxyd (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	7—14 „
Magnesia (MgO) . . . . .	1—3 „
Alkalien (R <sub>2</sub> O) . . . . .	Spuren —3 „
Schwefelsäure (anhydrid) [SO <sub>3</sub> ] „ . . . . .	—2 „

Im Anfang suchte man den Nachweis einer Zumischung respektive die Entscheidung, ob Portlandcement vorliege oder nicht, dadurch zu erbringen, dass man die Zusammensetzung durch gewöhnliche Analyse ermittelte. Zeigten sich erhebliche Abweichungen, so konnte das Produkt kein normaler oder unvermischter Portlandcement sein.

In manchen Fällen kann auch heute noch dieses Kriterium herangezogen werden.

So ist mir noch neulich ein Produkt in die Hände gekommen, welches mit grosser Emphase als eine neue Art von Portlandcement in den Handel gebracht wird, und dessen Gehalt an den Hauptbestandteilen war:

Kieselsäure (anhydrid) [SiO <sub>2</sub> ] . . . . .	31,12
Tonerde und Eisenoxyd (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	12,55
Kalk (CaO) . . . . .	51,61

---

<sup>1)</sup> Zusätze kleiner Gipsmengen bis zu 2% zur Regelung der Dauer des Abbindens sind hierbei als erlaubt anzusehen.

Schon hieraus ist ohne weiteres zu ersehen, dass es sich nicht um Portlandcement handelt.

Dass aber in sehr vielen Fällen die Gesamtanalyse nicht ausreicht, um die Frage, um die es sich dreht, zu entscheiden, liegt auf der Hand. Schon ein rein mechanisches Gemisch von Kalk und einem hydraulischen Zuschlag, z. B. Schlackenmehl, also ein Puzzolancement kann die Hauptbestandteile in Mengen enthalten, welche völlig in den oben aufgeführten normalen Grenzen liegen.

Vor allem aber gibt es eine Anzahl von Stoffen, welche nicht allzusehr in der Gesamtzusammensetzung von derjenigen des Portlandcementes abweichen, so dass ihre Zumischung, wenn sie ein gewisses Mass nicht übersteigt, durch die Gesamtanalyse nicht mit Sicherheit ermittelt werden kann.

An diesem Punkt der Aufgabe begannen seinerzeit die schon mehr erwähnten Arbeiten von meinem Vater und mir. Durch Vergleichung von Portlandcements verschiedener Provenienz mit den hauptsächlich als Zumischmitteln in Betracht kommenden Materialien, hydraulischem Kalk und Schlackenmehl, fanden wir eine Anzahl von Eigenschaften, hinsichtlich deren sich die Portlandcemente alle gleich verhielten, die aber beim Schlackenmehl oder beim hydraulischen Kalk abweichend waren. Auf diese Art entstanden die von uns aufgestellten Grenzwerte, welche ich in der Form, wie sie in unserer zweiten auf einer breiteren Basis ausgeführten Experimentalarbeit<sup>1)</sup> sich ergaben, hier anführen will:

1. Spezifisches Gewicht im ungeglühten Zustande  
mindestens . . . . . 3,00
2. Spezifisches Gewicht im geglühten Zustande  
mindestens . . . . . 3,12
3. Glühverlust höchstens . . . . . 3,4
4. Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 g Cement  
nicht über. . . . . 7,2 cc  
<sup>1</sup>/<sub>10</sub> Normalsäure
5. Verbrauch an übermangansaurem Kali für 1 g  
Cement nicht über . . . . . 2,8 mg
6. Gehalt an Magnesia nicht über . . . . . 3 %

Von diesen will ich den zuletzt genannten Wert hier nicht weiter besprechen, weil er sich nicht eigentlich auf die Mischfrage bezieht, sondern nur aus dem Grunde bestimmt worden war, um eine Grundlage dafür zu gewinnen, wie hoch der Magnesiagehalt der Handelsportlandcemente tatsächlich sei, da man an aus dolomitischem Material erbrannten Cementen erst nach jahrelanger Erhärtung eintretende, sehr unangenehme Treiberscheinungen wahr-

<sup>1)</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 32, 433.



genommen hatte. Die übrigen fünf Grenzwerte beziehen sich auf Handlungscemente und sind in der Weise benutzbar, dass in Bezug auf das spezifische Gewicht eigentlich alle in Betracht kommenden Zuzuschnittel niedriger sind als normaler Portlandement. Ein hoher Glühverlust und eine hohe Alkalinität der Wasserlösung sind Indizien für einen Zusatz von hydraulischem Kalk.

Ein hoher Permanganatverbrauch deutete nach den damaligen Erfahrungen in erster Linie auf einen Zusatz von Schlackenmehl.

Mit diesen Grenzwerten, die vor etwa 12 Jahren in dieser und vor etwa 19 Jahren in nur wenig abweichender Form aufgestellt waren, konnte man zur damaligen Zeit sehr wohl auskommen. Wohl mit infolge der Aufstellung derselben verschwand damals die Mischfrage ziemlich von der Tagesordnung. Neuerdings ist sie wieder aufgetreten, und zwar infolge der Verwendung von Hochofenschlacke zur Herstellung von Portlandement.

Die Hochofenschlacke ist im wesentlichen ein Tonerde-Kalksilikat von höherem Gehalt an Kieselsäure und Tonerde und geringerem Gehalt an Kalk wie der Cement. Sie hat an sich keine oder nur geringe hydraulische Eigenschaften. In Mischung mit Aetzkalk kann sie als hydraulischer Zuschlag wirkend einen Puzzolancement liefern.

Wird Hochofenschlacke in geeignetem Verhältnis mit Kalk innig gemengt und gebrannt, so erfolgt eine Aufschliessung der Schlacke in demselben Sinne, wie dies bei der Verwendung des Tons als Rohmaterial der Fall ist. Die Schlacke kann also in diesem Sinne den Ton in der Rohmischung ersetzen und so zur Herstellung von wirklichem Portlandement im alten Sinne führen. Es existiert auch mindestens eine Fabrik, welche schon relativ lang in diesem Sinne arbeitet und einen durchaus normalen Portlandement liefert.

Neuerdings sind nun im Anschluss an Eisenwerke eine Reihe von Cementfabriken entstanden, deren Erzeugnis zunächst als Portlandement in den Handel kam, und das neuerdings als Eisen-Portlandement verkauft wird. Dieses Produkt ist nun nicht nur auf dem eben erwähnten Wege durch Brennen einer Schlacken-Kalkmischung und Zerkleinern der Klinker hergestellt, sondern es wird dem so erhaltenen Produkt noch weiterhin gemahlene granuliert Hochofenschlacke zugemischt.<sup>1)</sup>

Ich lasse hier prinzipiell die Erörterung der Frage ganz beiseite, ob diese Zuzuschnung das Produkt in seinen Eigenschaften als hydraulisches Bindemittel verbessert oder nicht, sondern stelle nur fest, dass im Gegensatz zu dem Portlandement, wie wir ihn vorhin definiert haben, nicht das einheitliche Zerkleinerungsprodukt des Brenngutes, sondern ein Gemisch desselben mit Schlacken-

<sup>1)</sup> Jantzen, Bericht über die Sitzung des Vereins für Beförderung des Gewerfleisses vom 2. Februar 1903, S. 19.

mehl vorliegt. Nach den vorhin erörterten Grundsätzen erscheint es daher richtig, für diese Ware einen unterscheidenden Namen zu wählen.

Ob die Bezeichnung Eisen-Portlandcement dieser Forderung genügend entspricht, darüber gehen die Meinungen noch auseinander, und es ist hier nicht der Ort, diese Frage zum Austrag zu bringen.

Für unsere Besprechung der Frage kommt allein in Betracht, wie sich analytisch die Unterscheidung der beiden Arten hydraulischer Bindemittel des Portlandcementes und des Eisen-Portlandcementes gestaltet. Denn abgesehen von der Frage, ob das eine oder andere derselben besser sei, muss doch — eben weil diese Frage von Verschiedenen vielleicht verschieden beantwortet werden kann — jeder sich überzeugen können, ob er das eine oder das andere Produkt vor sich hat. Im Sinne unserer Definition des Portlandcementes handelt es sich hier wieder um den Nachweis der Zumischung eines fremden Körpers, des Schlackenmehles.

Es lag nahe, hier ohne weiteres wieder die alten Grenzwerte heranzuziehen. In erster Line kamen natürlich das spezifische Gewicht und der Permanganatverbrauch in Betracht. Es ergab sich in der Tat, dass die neuen Produkte in beiden Beziehungen den an Portlandcement im Sinne unserer Definition zu stellenden Anforderungen nicht entsprachen. Der Glühverlust und die Alkalinität sind für die vorliegende Frage fast völlig bedeutungslos. Hinsichtlich der Ausführung dieser Bestimmungen begnüge ich mich deshalb auf die früheren Veröffentlichungen von meinem Vater und mir hinzuweisen.<sup>1)</sup>

In Bezug auf das spezifische Gewicht und den Permanganatverbrauch aber machten sich weitere Feststellungen nötig. Hinsichtlich des ersteren Punktes, weil es gerade bei einem notorisch gemischten Produkte wie der Eisen-Portlandcement von besonderem Interesse ist, die Mengenverhältnisse der einzelnen Gemengeteile zu bestimmen und es nahe liegt, hierzu die verschiedene Dichte der Gemengeteile heranzuziehen.

Bei dem Permanganatverbrauch konnte man mit einem gewissen Rechte im Zweifel sein, ob nicht etwa beim Verarbeiten von Hochofenschlacke auf Portlandcement durch Brennen mit Kalk nicht doch vielleicht ein Produkt erhalten würde, welches einen höheren Permanganatverbrauch zeige, als der gewöhnliche Portlandcement.

Wenden wir uns zunächst dieser Frage zu.

Die Bestimmung des Chamäleonverbrauchs ist aus folgenden Gründen seinerzeit vorgeschlagen worden:

Schlackenmehl enthält eine, wenn auch nicht sehr grosse Menge von Schwefel in Form von Sulfid, was sich daraus ergibt, dass beim Uebergiessen mit Säure sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Versuche, diesen Schwefelwasserstoff direkt zu bestimmen, ergaben

<sup>1)</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 23, 175 und 32, 433.

in Gemischen von Schlackenmehl und Portlandcement stets zu niedrige Werte, offenbar wegen der Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff und den Eisenoxydsalzen, die sich in der sauren Lösung des Portlandcementes finden.

Aus diesem Grunde haben wir damals den mit verdünnter Schwefelsäure übergossenen Cement mit Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt und den Permanganatverbrauch konstatiert, einerlei ob er auf noch vorhandenen Schwefelwasserstoff oder auf durch Einwirkung von diesem auf Eisenoxydsalz entstandenes Eisenoxydul zurückzuführen war.

Der Permanganatverbrauch hat also an sich immer nur die Bedeutung gehabt, festzustellen, ob erhebliche Mengen von Sulfidschwefel vorliegen oder nicht.

Als neuerdings nun Produkte mit sehr hohem Permanganatverbrauch vorkamen, zeigten sich zwischen den Resultaten verschiedener Analytiker etwas stärkere Differenzen, die an und für sich zwar belanglos waren, die aber namentlich bei der Frage ferner Stehenden doch Zweifel an der Zuverlässigkeit oder Brauchbarkeit der Methode hervorzurufen geeignet waren. Sie rührten offenbar daher, dass bei etwas grösseren Schwefelwasserstoffmengen die Oxydation nicht jedesmal gleichmässig resp. gleich vollständig verläuft, wenn man die Chamäleonlösung allmählich zufließen lässt. Abgesehen von allen anderen Ursachen wird dies schon deshalb so sein, weil ein mehr oder weniger grosser Teil des Schwefelwasserstoffs unoxydiert entweichen kann.

Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man die sogenannte Ueberschussmethode anwendet, d. h. gleich nach Zufügen der verdünnten Schwefelsäure eine mehr als genügende Menge von Permanganat zufügt und nach einigem Stehen und zeitweiligem Umschütteln mit Mohrschem Salz zurücktitriert, um schliesslich wieder Chamäleonlösung bis eben bleibend rot zuzufügen.<sup>1)</sup>

Man erhält durch die Ueberschussmethode (die zuerst durch Herrn W. A. Hoffmann angeregt worden ist) durchgängig höhere Werte als mit der direkten Titration. Man muss demnach den Grenzwert von 2,8 mg Permanganat auf 1 g Cement erhöhen (auf etwa 6 mg). Noch vor Ausbildung der Ueberschussmethode habe ich mich mit Studien darüber beschäftigt, ob beim Brennen von Portlandcement aus schlackenmehlhaltigem Rohmaterial sich nicht vielleicht doch ein höherer Chamäleonverbrauch ergäbe. Es geschah dies teils durch Untersuchung von im grossen hergestelltem, teils durch Prüfung von im kleinen Versuchsofen aus Schlacken enthaltender Rohmischung erbranntem Cement.

<sup>1)</sup> In Bezug auf die Einzelheiten verweise ich auf eine in aller Kürze in der Zeitschrift für analytische Chemie erscheinende Abhandlung von Grünhut und mir.

Alle diese Versuche sprachen dafür, dass eine erhebliche Erhöhung des Permanganatverbrauchs nicht eintritt.

Immerhin konnte diese Frage noch nicht als unbedingt entschieden angesehen werden, als die heute als Eisen-Portlandcement bezeichneten Produkte zuerst auftraten.

Es schien mir zur Vermeidung jeden Zweifels erforderlich, die Klinker dieser Cementart zu untersuchen, da erst dann, wenn diese einen wesentlich geringeren Chamäleonverbrauch zeigten, der Schluss gerechtfertigt erschien, ein hoher Permanganatverbrauch beweise einen nachträglichen Schlackenmehlzusatz, welcher seitens mancher Fabriken anfangs bestritten wurde.

Die Untersuchung der Klinker ergab nun wenigstens in einem Fall gegen Erwartung einen relativ hohen Permanganatverbrauch.

Bei näherem Eingehen auf die Sache fand sich, dass der Klinker im Drehofen mit Kohlenstaubfeuerung erbrannt war.

Dies führte von selbst dazu, weitere Drehofencemente auf den Chamäleonverbrauch zu prüfen, und es fand sich in einigen Fällen ein höherer Permanganatverbrauch, als er bei anderen Brennarten bisher beobachtet worden war.

Diese Tatsache ist fast gleichzeitig von mehreren anderen Autoren beobachtet worden; sie erklärt sich daraus, dass beim Drehofen der fast fertige gesinterte Cement mit dem eintretenden verbrennenden Kohlenstaub zusammentrifft und so teilweise etwas reduziert werden kann. Seit der Einführung des Drehofens kann somit der erhöhte Chamäleonverbrauch nicht mehr mit der gleichen Beweiskraft wie bisher als ein Kriterium für einen Schlackenmehlzusatz angesehen werden. Dies veranlasste mich, die seinerzeit aufgegebene Bestimmung des Sulfidschwefels wieder aufzunehmen.

Nach einer Reihe von Versuchen kam ich zunächst zu einer, wenn auch nicht sehr handlichen und rasch ausführbaren Methode, die auf dem Prinzip beruht, den Cement in fein gepulvertem Zustande mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure (mit bekanntem Gehalt von  $As_2O_3$ ) zu übergiessen. Der freiwerdende Schwefelwasserstoff wird, ehe er noch Gelegenheit findet, auf Eisenchlorid einzuwirken, von der arsenigen Säure gebunden.

Man kann schon aus dem blossen Augenschein erkennen, ob man eine erhebliche oder nur eine geringe Menge von Sulfidschwefel in dem Cement hat, und ich möchte zur Vorprüfung grade dies Uebergiessen mit arsenige Säure enthaltender Salzsäure aufs entschiedenste empfehlen.

Filtriert man von dem Kieselsäurehydrat und Schwefelarsen ab, so kann man im Filtrat den noch ungefällten Arsenrest ermitteln und daraus auf die Menge des Sulfidschwefels schliessen. Auch hier will ich auf die Details der Ausführung verzichten.

Im Anschluss an diese Methode hat Beck<sup>1)</sup> vorgeschlagen, den Sulfidschwefel dadurch zu bestimmen, dass man einmal den Permanganatverbrauch des Cements direkt bestimmt und einmal, nachdem man den Sulfidschwefel als Schwefelkadmium in schwefelsaurer Lösung entfernt hat. Auch nach dieser Differenzmethode lassen sich brauchbare und mit der Arsenigsäuremethode übereinstimmende Werte finden; dieselben stimmen, soweit bis jetzt Erfahrungen vorliegen, nicht ganz mit den Schwefelmengen überein, welche man als Differenz zwischen Gesamtschwefel und Sulfatschwefel findet. Auch hinsichtlich dieses Punktes, sowie in Bezug auf Versuche zur sichereren Bestimmung des Sulfidschwefels die Auflösung des Cements in Schwefelsäure unter Zusatz eines Ueberschusses von Eisenammoniakalaun zu bewirken, so dass man unter allen Umständen nur Eisenoxydul titriert, will ich hier absichtlich nicht in Einzelheiten eingehen, weil es für diese Erörterung der ganzen Frage genügt, zu konstatieren, dass geeignete Methoden zur Sulfidschwefelbestimmung existieren.<sup>2)</sup> Mit Hilfe derselben ist konstatiert worden, dass im gewöhnlichen Portlandcement keine erheblichen Mengen von Sulfidschwefel (nicht über 0,15 %) sind, dass mit Schlackenmehl gemischte Cemente relativ hohe Sulfidschwefelgehalte bis 0,8 % zeigen, und dass auch aus schlackenmehlhaltiger Rohmischung Cemente erbrannt werden können, welche niedrige Sulfidschwefelgehalte zeigen.

Es liegt bis jetzt erst ein Klinker vor, der aus schlackenmehlhaltigem Rohmaterial erbrannt ist und der doch einen erhöhten Sulfidschwefelgehalt (0,38 %) zeigt. Hieraus aber ergibt sich, dass zwar hoher Permanganatverbrauch und hoher Sulfidschwefelgehalt in der Regel als Anzeichen für nachträgliche Schlackenmehlzumischung sprechen, man diese letztere aber erst dann als definitiv erwiesen ansehen darf, wenn es gelingt, das vorliegende Produkt in zwei verschiedenartige Anteile zu zerlegen, oder wenigstens deren Anwesenheit nachzuweisen. Es führt uns dies von selbst zu der Frage der Trennung solcher Gemische unter Benutzung des verschiedenen spezifischen Gewichtes der Gemengteile. Der Gedanke, dies mit Hilfe einer Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht etwa 3 ist, durchzuführen, liegt ausserordentlich nahe. Ich habe mich deshalb auch schon im Jahre 1884 mit der praktischen Verwirklichung desselben befasst und benutzte damals Jodquecksilber-Jodkaliumlösung.

Ich musste mich aber davon überzeugen, dass, wenigstens unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen, eine Scheidung nicht eintrat, resp. dass auch in einer spezifisch leichteren Flüssigkeit der Cement infolge seiner ausserordentlich feinen Mahlung nicht untersank.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 40, 649.

<sup>2)</sup> Ich weise auch hier wieder auf die in Kürze erscheinende ausführliche Abhandlung von Grünhut und mir hin.

Hauenschild hat dann später unter Anwendung von Methylenjodid und Benzol Separierungen durch Schwebearbeiten ausgeführt. Es ist ihm jedoch meines Wissens auch nicht gelungen, die Versuchsbedingungen so zu gestalten, dass man von einer fertig ausgebildeten Methode, die allgemein anwendbar wäre, sprechen könnte.

In dem Laboratorium des Vereins Deutscher Portlandcement-Fabrikanten hat man die Schwierigkeiten, welche zu feine Anteile bieten, dadurch überwunden, dass man diese absiebt und nur die gröberen Rückstände mit Hilfe des Haradasschen Scheidetrichters und einer Methylenjodid-Benzolmischung durch Schwebearbeit trennt. Dies Verfahren kann natürlich nur dann einen Anhalt über das Mischungsverhältnis beider Bestandteile bieten, wenn nicht der Feinheitsgrad des einen grösser ist als der des anderen.

Ich habe deshalb versucht, ob sich nicht durch Centrifugieren des in einer Flüssigkeit von geeigneter Dichte suspendierten Cementes die Separierung bewirken liesse.

In manchen Fällen lässt sich so sehr wohl eine Separierung herbeiführen. In vielen Fällen gelingt dies aber mit dem Cement, wie er vorliegt, nicht. Meist kann man dann zum Ziele gelangen, wenn man den Cement glüht und nachher centrifugiert. Zur Durchführung des Centrifugierens bediente ich mich zunächst auf einer Seite geschlossener Hahnröhren, später eines kleinen Ventilröhrchens, welches von der Königl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu diesem Zweck in Vorschlag gebracht worden ist.

Alle diese Separierungsverfahren sind zur Zeit noch nicht so ausgebildet, dass sie in allen Fällen ein exaktes Resultat liefern, wieviel Prozente Portlandcement und wieviel Prozente fremder Zumischung vorhanden sind, sie gestatten aber immerhin, mit Sicherheit festzustellen, dass zutreffenden Falles zwei im spezifischen Gewicht wesentlich voneinander abweichende Gemengteile vorhanden sind.

Meist kann man dann auch nachweisen, dass die beiden Separierungsprodukte von verschiedener Zusammensetzung sind.

Eine Untersuchung der Gemengteile kann entweder in dem Sinne vorgenommen werden, dass der Chamäleonverbrauch und der Sulfidschwefelgehalt ermittelt wird, oder in der Weise, dass man Kieselsäure, Tonerde und Eisen und Kalk feststellt.

Ersteres gibt charakteristischere Anhaltspunkte für die Anwesenheit nachträglich zugemischten Schlackenmehls, lässt sich aber nur durchführen, wenn die Substanz vor der Separierung nicht geglüht zu werden brauchte. Letzteres kann auch in diesem Falle durchgeführt werden und liefert unter allen Umständen sehr wertvolle Anhaltspunkte.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen, deren Zweck es nicht sein sollte, Ihnen Detailvorschriften für die Ausführung der einzelnen Bestimmungen und Beleganalysen vorzuführen — beides denke ich in kurzer Zeit an anderer Stelle tun zu können. Ich wollte Ihnen vielmehr ein allgemeines Bild über diese Spezialfrage geben und kann, glaube ich, als die Quintessenz bezeichnen:

Wir verfügen zwar z. Z. nicht über ein unbedingt sicheres Mittel, Portlandcement von etwaigen Beimischungen quantitativ zu trennen, dagegen lässt sich wohl in allen Fällen erheblicher Zuzusammensetzung von Schlackenmehl (welches momentan im Vordergrund des Interesses steht) konstatieren, dass ein solcher erheblicher Zusatz stattfand und demnach das Produkt kein reiner Portlandcement ist.

---

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW








S. 61



WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

 L. inw. 33134

Kdn., Czapskich 4 — 678. 1. XII. 52. 10.000

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000305727