



Biblioteka Politechniki Krakowskiej

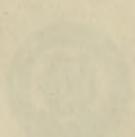


10000294801

Der  
Stuck- und Estrichgips

Physikalisch-technische Untersuchungen

von  
Dr. Paul Holland,  
Lehrer an der k. k. technischen Hochschule in Wien



xxx  
833



Der  
Stuck- und Estrichgips.

Physikalisch-chemische Untersuchungen

von

Dr. Paul Rohland,  
Privatdozent an der technischen Hochschule Stuttgart.

*F. Nr. 25908*



Leipzig  
Verlagsbuchhandlung von Quandt & Händel.  
1904

*Q. 17-6  
175 246*

XXX  
833

Der

# Stück- und Festigkeits

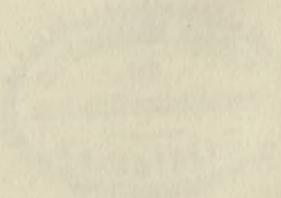
Physikalisch-chemische Untersuchungen

von

Dr. Paul Rohland,

Lehrer an der Technischen Hochschule in Prag.

II 5336



Verlag

Verlagsbuchhandlung von Franz & Habel.

1901

AKA. Nr.

4968/50

Herrn

**Geheimrat Dr. J. H. van't Hoff**

o. Professor an der Universität Berlin

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet vom

**Verfasser.**



## Vorwort.

---

Obwohl der Gips seit ältester Zeit technische Verwendung gefunden hat, und auch in wissenschaftlicher Hinsicht vollständig erkannt und durchforscht erschien, so hat sich doch durch Untersuchungen in den letzten Jahren, welche auf der Betrachtungsweise und auf den Versuchsanordnungen, wie sie der physikalischen Chemie zu verdanken sind, basieren, herausgestellt, daß selbst an einem so einfach zusammengesetzten anorganischen, chemischen Individuum wie dem Gips,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{aq}$ , noch einige neue Eigenschaften erkannt werden können.

Besonders die Ursachen seiner Hydratation und Erhärtung waren in ihrem innersten Wesen bisher ganz unbekannt; denn diese Vorgänge wurden einfach mit der Kristallisation und Verfilzung der Gipskristalle beschrieben und erklärt. Die Erklärung der Erhärtungsvorgänge verursacht deshalb besondere Schwierigkeiten, weil sie in enger Berührung mit den ‚Qualitäten‘, den Eigenschaften der Härte, Kohäsion u. s. w. stehen, welche noch heute der theoretischen Behandlung unzugänglich sind und als *qualitates occultae* angesehen werden müssen.

Die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge des Gipses weisen einige Ähnlichkeiten mit denen der hydraulischen Bindemittel, des Portland-Zementes, der Romanzemente, der Puzzuolane und Trasse auf; ich habe daher in den nachfolgenden Untersuchungen öfters auf diesen Parallelismus hingewiesen. Denn sind überhaupt diese Erhärtungsvorgänge einer Erklärung zugänglich, so kann sie nur von einem gemeinsamen Prinzipie aus erfolgen.

Bei den beiden Modifikationen des Kalziumsulfates, dem Hemihydrat,  $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Stuckgips) und der zweiten anhydridischen Modifikation,  $\text{CaSO}_4$  (Estrichgips), welche ohne weiteres erhärten, liegen die Verhältnisse insofern einfacher, als bei der Hydratation und Erhärtung nur zwei Stoffe, Kalziumsulfat und Wasser, in Frage kommen, während bei den hydraulischen Bindemitteln eine ganze Reihe von Stoffen in Betracht zu ziehen ist. Aber hier wie dort liegen chemische, physikalisch-chemische und physikalische Ursachen dem Hydratations- und Erhärtungsvorgänge zu Grunde; als letzte Ursache ist in beiden Fällen die Bildung einer verdünnten, festen Lösung, bei dem Portland-Zement des Kalzium-

oxyds, bzw. -hydroxyds in seinen siliziumhaltigen Bestandteilen, bei den beiden Modifikationen des Gipses, des Wassers, welches bisher Kristallisations- oder Konstitutionswasser genannt wurde, in dem Kalziumsulfat zu suchen. Kristallisation und Verfilzung der Kristalle sind bei dem Gips nur als äußere, sichtbare, objektivierte Zeichen dafür anzusehen, daß eine verdünnte, feste Lösung entstanden ist. Durch die gegenseitige, innere, molekulare Durchdringung, wie sie der festen Lösung eigentümlich ist, werden ferner die „Auswitterungsvorgänge“, wie sie auch bei dem Gips erfolgen, leicht erklärt.

Besonderes Interesse dürften die Untersuchungen des Buches den Technikern bieten, welche sich mit den Mitteln befassen, die eine Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit, eine Verlängerung der Hydratationszeit bezwecken. Wie ich aus zahlreichen Anfragen, welche mir aus technischen Kreisen zugegangen sind, ersehen habe, scheinen die bisher in der Technik benutzten Mittel zahlreiche Nachteile zu besitzen und sich infolgedessen nicht bewährt zu haben; alle bekannten Mittel haben sich außerdem als zu teuer und zu umständlich in der Praxis erwiesen. Es ist ein starkes Bedürfnis nach einem brauchbaren Mittel in den technischen Kreisen vorhanden, denn es ist wertvoll und wichtig für sie, größere Mengen des Hemihydrates (Stuckgips) möglichst lange in benutzbarem Stadium, im breiigen, gieß- und streichbaren Zustande, zu erhalten.

Auf einen besonderen Punkt möchte ich die Gipsbrenner aufmerksam machen; der Umwandlungspunkt des Dihydrates in das Hemihydrat, welchen VAN'T HOFF genau ermittelt hat, liegt bei  $107,3^{\circ}$ ; dieser Punkt wurde unter den genauesten Bedingungen mit kleinen Mengen Gips festgestellt. Genaue pyrometrische Messungen über die Temperatur im Brennraum der gebräuchlichen HOFFMANN'schen Ringöfen oder der rotierenden Öfen werden in der Technik selten vorgenommen; sondern das Brennen wird nach empirischen, individuellen Regeln geleitet. Es würde auch zwecklos sein, Sorge und Mühe etwa darauf zu verwenden, die Temperatur im Brennraum auf  $107,3^{\circ}$  oder etwas darüber zu halten. Denn es wird auch unter roheren Bedingungen, wie sie sich in der Technik vorfinden, bei welchen die Brenntemperatur über  $130^{\circ}$ , den Umwandlungspunkt des Hemihydrates in die erste anhydridische Modifikation (sog. totgebrannter Gips), hinausgeht und oft an  $200^{\circ}$ — $250^{\circ}$  heranreicht, ein technisch brauchbares Material erzielt; aber vielleicht ist es bis jetzt nur wenigen zum Bewußtsein gekommen, daß bei diesen Brennmethoden nur ein geringer Teil Hemihydrat (Stuckgips) erhalten wird, während die übrige Masse die erste anhydridische Modifikation (sog. totgebrannter Gips) und vielleicht noch einige andere Modifikationen bilden.

Denn der wasserfreie Gips, bei Laboratoriumversuchen von  $130^{\circ}$  an bis zur beginnenden Zersetzung stellt eine

chemische Verbindung dar, welche bei wachsender Temperatur eine stetige Veränderung ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften erfährt. Wenn trotzdem in technischen Betrieben brauchbare Produkte erzielt werden, aber erst nach der Vermahlung und Mischung des gesamten Brenngutes, so ist die Ursache in der im Abschnitt IV erwähnten Gesetzmäßigkeit vom Verhältnis der aktiven Masse zur inaktiven Menge zu suchen und zu finden. Aber immerhin dürfte es sich verlohnen, schon wegen der Kohlenersparnis, die Temperatur nicht allzuweit vom idealen Umwandlungspunkt im Brennraum sich entfernen zu lassen.

Da einzelne der nachfolgenden Abhandlungen in verschiedenen Zeitschriften, Tonindustriezeitung, Zeitschrift für anorganische Chemie zuerst abgedruckt worden sind, so ließen sich kleine Wiederholungen und Zusammenfassungen nicht ganz vermeiden.

Ich möchte noch bemerken, daß die künstlich hergestellten, wasserfreien Modifikationen des Kalziumsulfates als Anhydride, in Übereinstimmung mit der in der organischen Chemie üblichen Ausdrucksweise, bezeichnet worden sind, zum Unterschiede von dem in der Natur vorkommenden Mineral Anhydrit.

Auch an dieser Stelle möchte ich mir gestatten, Herrn Geheimrat Prof. Dr. VAN'T HOFF für Überlassung der Zeichnung des von ihm konstruierten Tensimeters meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

STUTTGART, Technologisches Institut  
der Technischen Hochschule,  
im April 1904.

Paul Rohland.

## Inhaltsverzeichnis.

---

	Seite
I. Über die Hydratation und Erhärtung des Gipses . . . . .	1
II. Über die Wirkung positiver und negativer Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates (Stuckgips) . . . . .	5
III. Über die Hydratation der zweiten anhydridischen Modifikation (Estrichgips) . . . . .	46
IV. Über die erste anhydridische Modifikation (sog. totgebrannter Gips) . .	64
V. Über die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate . . .	71

---

## I.

# Über die Hydratation und Erhärtung des Gipses.

---

Außer den in der Generalversammlung des deutschen Gipsvereins im Jahre 1901 von verschiedenen Rednern und in einem Aufsatz der Tonindustrie-Zeitung<sup>1)</sup> formulierten Forderungen über die Normen, nach welchen einheitlich die Eigenschaften des gebrannten Gipses geprüft und beurteilt werden sollen, und welche die folgenden sind:

1. Wassergehalt (Glühverlust),
2. Litergewicht (lose eingefüllt und fest eingerüttelt),
3. Mahlfeinheit,
4. Wasserbedarf,
5. Abbindezeit,
6. Gießzeit,
7. Streichzeit,
8. Zugfestigkeit nach 2 und 7 Tagen,
9. Druckfestigkeit nach 2 und 7 Tagen,
10. Dichte der erhärteten Zug- bzw. Druckprobekörper,
11. Wassergehalt der Probekörper,

scheinen mir noch folgende Punkte der Erwägung wert zu sein und Berücksichtigung zu verdienen, um möglichst übereinstimmende Versuchsergebnisse zu erhalten.

Vergleicht man die ebenda<sup>2)</sup> veröffentlichten Ergebnisse über eine Untersuchung von acht im Handel vorkommenden Gipsen, so finden sich besonders ins Auge fallende Differenzen bei der Bestimmung der Gießzeit, welche von 2 Minuten 30 Sekunden bis 9 Minuten schwankt, und der Abbindezeit, welche binnen 14 bis 90 Minuten verlaufen kann. In Berücksichtigung der genau vorgezeichneten und eingehaltenen Versuchsbedingungen und des Umstandes, daß die zur Untersuchung herangezogenen Gipse in Bezug auf ihren Gehalt an Kristallwasser (ca. 5 % bis 9 %) nicht allzusehr differierten, scheinen die oben erwähnten Unterschiede doppelt bedeutungsvoll zu sein und noch andere Ursachen zur Grundlage zu haben.

---

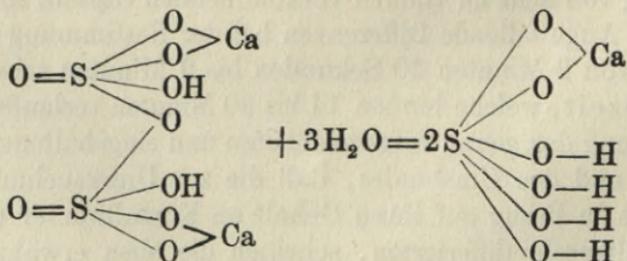
1) Tonindustrie-Zeitung 1901, No. 55.

2) l. c.

Weniger wichtig ist, wenigstens für technische Versuche, aber immerhin wertvoll das genaue Einhalten einer konstant bleibenden Temperatur des Gipses, des verwendeten Wassers und der Luft während der ganzen Dauer des Versuches bei der Bestimmung der Gießzeit, der Streichzeit und der Abbindezeit, da alle Hydratationsreaktionen, wie auch die des Gipses, auf welcher doch die Festlegung dieser Konstanten basiert, in Bezug auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit von Temperaturverschiebungen in viel stärkerem Maße abhängig sind, als viele andere Reaktionen.

Von größerem Interesse ist die allerdings nicht ohne sorgfältige und präzise Versuche zu erlangende Kenntnis der wirklich herrschenden Temperatur während des Brennens, d. h. der Temperatur, bei welcher der Gips sein „Kristallwasser“ zum Teil verliert, wie auch die, welche er vor und nach diesem Stadium im Brennraume besitzt, und der Brenndauer; denn mit der Änderung dieser beiden Faktoren variiert die Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses, und somit die drei oben erwähnten Konstanten: die Gießzeit, die Streichzeit, die Abbindezeit.

Denn infolge der Änderung der Temperatur, deren Einfluß auf die Konstitution des Gipses mit ihrer Höhe und Dauer in Parallelismus steht, finden wahrscheinlich molekulare Veränderungen statt, welche die Reaktionsfähigkeit dem Wasser gegenüber beeinflussen; und zwar kann man drei verschiedene Modifikationen des Gipses unterscheiden. Die erste stellt den gewöhnlichen Gips des Handels dar, welcher durch längeres Erhitzen bei ca. 100° bis 200° hergestellt worden ist, und dessen Hydratationsgeschwindigkeit, welcher die Erhärtungsreaktion sich anschließt, bedeutend ist. Man kann der Auffassung ZULKOWSKI'S<sup>1)</sup> Folge leisten, welcher den teilweise entwässerten Gips des Handels, der nach einer Angabe von LE CHATELIER noch 0,5 Moleküle Wasser enthält, als das Kalziumsalz einer Di-Tetrahydroxylschwefelsäure ansieht, welches drei Moleküle Wasser zu binden und in die Kalziumverbindung der Hexahydroxylschwefelsäure überzugehen imstande ist. Nach ZULKOWSKI würde die Erhärtungsreaktion nach folgendem Schema verlaufen.



Die zweite Modifikation des Gipses wird durch längeres Erhitzen bei ca. 200°—300° erhalten; sie besitzt zwar die Fähigkeit zur Hydrata-

1) Baumaterialienkunde 1899, 21 und 22.

tion, hat aber die zur Erhärtung verloren; sie kann dieselbe dadurch zurückerlangen, daß der Gips auf  $500^{\circ}$  erhitzt wird, wenn dann auch die Hydratationsgeschwindigkeit einen geringeren Wert als im ersten Stadium besitzt. Bei der Deutung der zweiten und der dritten Modifikation liegt die Vermutung nahe, daß völlig geschlossene komplexe Moleküle gebildet worden sind, welche durch Erhitzen auf höhere Temperatur ( $500^{\circ}$ ) wieder aufgeschlossen werden, wodurch die Reaktionsfähigkeit wieder hergestellt wird. Zu Gunsten dieser Auffassung spricht der Umstand, daß der in der Natur vorkommende Anhydrit sich zwar hydratisiert, wenn auch mit geringer Geschwindigkeit, einer Erhärtungsreaktion aber nicht unterliegt, auch nicht wenn er vorher längere Zeit geglüht war. (Conf. Abschnitt II.)

In ganz ähnlicher Weise äußert NERNST<sup>1)</sup> hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit und -unfähigkeit des Sauerstoffs die Vermutung, daß die geschlossenen Sauerstoffmoleküle  $O=O$  zu dem Komplex  $-O-O-$  durch äußere Einwirkungen, z. B. durch Belichtung aufgespalten würden, und knüpft hieran die Bemerkung, daß die Ursache des Ausbleichens der Farbstoffe in der durch das Licht beschleunigten Bildung von leicht oxydierenden Superoxyden zu suchen ist.

In Beziehung auf das Kalziumsulfat ist es beachtenswert, daß die Umwandlungstemperaturen technisch nicht genau fixiert worden sind oder überhaupt fixiert werden können. Bei allen im Gebrauch befindlichen, noch so vorzüglich konstruierten Gipsbrennapparaten werden Bestandteile gebildet, welche der zweiten Form angehören. Beispielsweise beträgt die Brenntemperatur in der rotierenden Trommel des Gipskochapparates von PETRI-HEKING nach KÖSTER<sup>2)</sup>  $220^{\circ}$ ; nur dem Umstande, daß der Gips durch eine sinnreiche mechanische Vorrichtung diesem über der ersten Umwandlungstemperatur liegenden Wärmegrade rasch entzogen wird, verdankt er es, daß er nicht vollständig in die zweite Modifikation übergeführt wird.

Wenn trotzdem im allgemeinen brauchbare Gipse hergestellt werden, so ist als Ursache anzusehen, daß die eigentlich aktive Masse, welche sich in allerfeinster Verteilung befinden muß, um dem Wasser gegenüber die größte Reaktionsfähigkeit zu besitzen, nur gering zu sein braucht. Deshalb wird mit Recht technischerseits auf die größte Mahlfeinheit Wert gelegt; daher hebt KÖSTER<sup>3)</sup> sehr richtig die Vorzüge und besonderen Eigenschaften des Flugsandes, wie er aus den Gipsbrennapparaten gewonnen wird, hervor.

Indessen scheinen die erwähnten Ursachen noch nicht zu genügen,

1) W. NERNST. Theoretische Chemie. 2. Auflage.

2) Tonindustrie-Zeitung 1901, Nr. 32.

3) Tonindustrie-Zeitung l. c.

um die großen Differenzen in der Gießzeit und Abbindezeit der untersuchten Handelsgipse zureichend zu erklären, wenn sie auch einiges hierzu beitragen dürften. Wie man sieht, existieren einmal Schwierigkeiten, übereinstimmende Resultate trotz genau vorgezeichneter und eingehaltener Regeln zu erzielen, andererseits andauernd im technischen Betriebe einen Gips zu fabrizieren, welcher den aufgestellten Forderungen in Bezug auf Gießzeit, Streichzeit, Abbindezeit gleichmäßig entspricht. Es erschien mir nun von Vorteil, wenn durch Zusätze in geringer Menge zum Hydratationswasser, Katalysatoren, diese Ungleichheiten beseitigt würden, und dadurch Gießzeit und Abbindezeit auf jedes gewünschte Maß nach Belieben gebracht werden könnten. Die bisher in der Praxis verwendeten Stoffe sind zum Teil recht unwirksame negative Katalysatoren, zum Teil haben sie andere große Nachteile.

Nun gibt es in der Tat einige Substanzen, welche, in sehr geringer Menge dem Gips zugesetzt, ihm die oben erwähnte Eigenschaft erteilen, ohne ihn sonst in irgend einer Weise zu schädigen. So vermag einer dieser Zusätze oder negativen Katalysatoren bei einem Prozentgehalt von etwa 0,5 in Bezug auf den Gips die Gießzeit, die ohne seine Gegenwart 7' bis 8' betrug, um über das Doppelte zu verlängern und bei einem Prozentgehalt von noch nicht ganz 1 dieselbe auf 42' auszudehnen. Die Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses wird durch solche Zusätze derartig verzögert, daß die Abbindezeit, welche ohne negativen Katalysator zu 5' 30'' bestimmt wurde, mit demselben bei einem Prozentgehalt von 0,5 ungefähr den fünffachen Wert erhielt; und es ist die Möglichkeit gegeben, willkürlich die Gieß-, Streich- und Abbindezeit zu verlängern, den Gips, den Gebrauchszwecken entsprechend, nach Belieben breiig, gießbar und streichbar zu erhalten.

Denn das Verhältnis zwischen der Konzentration des Katalysators und seiner Wirkung regelt die Beziehung, daß zwischen beiden in sehr angenäherter Weise Proportionalität stattfindet; und es kann ungefähr die Intensität der Wirkung im voraus berechnet werden.

Da die Stoffe, welche als Katalysatoren dienen, billig zu erhalten sind, ihre Verwendung ohne die geringsten Schwierigkeiten von statten geht, so scheinen sie gerade für praktische Zwecke geeignet zu sein.

Im nächsten Abschnitt werde ich ausführlich über die quantitativen Beziehungen, welche zwischen diesen Katalysatoren und ihrem Einfluß auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Kalziumsulfates bestehen, berichten.

---

## II.

# Über die Wirkung positiver und negativer Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates. (Stuckgips).

### 1.

Alle Hydratationsreaktionen haben einige Eigenschaften gemeinsam; es sind Vorgänge, welche an und für sich freiwillig verlaufen können, deren Reaktionsgeschwindigkeit aber durch andere Stoffe in sehr geringer Menge geändert, — beschleunigt oder verzögert wird. Ein weiteres Kennzeichen derselben ist, daß bei ihnen das Molekül-Wasser als solches beteiligt ist, im Gegensatz zu solchen Reaktionen, bei denen nur ein Teil derselben — etwa die Hydroxylgruppe wie bei der Bildung anorganischer basischer Salze oder der Darstellung halogenisierter oder diazotierter Säuren in Reaktion tritt. Ferner sind alle Hydratationsreaktionen mehr oder weniger empfindlich gegen Temperaturänderungen; Schwankungen derselben, welche für die meisten anderen Reaktionen belanglos sind, tangieren sie in weit stärkerem Maße. Schließlich sind sie alle exothermische Reaktionen. Auch einige quantitative Beziehungen lassen sich bereits erkennen, die später erwähnt werden sollen.

Diese zugesetzten Stoffe oder Katalysatoren können entweder primär wirken, indem sie ihrer chemischen Individualität und Menge nach unverändert bleiben, oder sekundär, indem sie mit dem Stoffe, dessen Reaktionsgeschwindigkeit sie ändern, reagieren.

Es steht auch nichts im Wege, einige organische Reaktionen, wie die Inversion des Rohrzuckers, die Umwandlung von Acetamid in essigsaures Ammonium, die Inversion des Salicins <sup>1)</sup> als Hydratationsreaktionen aufzufassen, da auch auf sie die oben gekennzeichneten Merkmale zutreffen. Als Zusätze oder Katalysatoren ist hier ausschließlich eine Gattung von Stoffen wirksam: die Säuren; proportional ihrer Konzentration, oder vielmehr der Konzentration der freien Wasserstoffionen findet eine Beschleunigung der Reaktion statt.

Einige anorganische Hydratationsreaktionen sind ohne erhebliches Interesse, wie die Hydratation des Kalziumchlorids u. s. w.; andere wie die des Kalziumoxyds, beziehungsweise die im Portland-Zement stattfindende, deren Verlauf und Eigenschaften ich ausführlich studiert habe <sup>2)</sup>, sind von hoher technischer Bedeutung.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 18. 240.

2) P. ROHLAND, der Portland-Zement vom physikalisch-chemischen Standpunkte. Leipzig 1903. Quandt u. Händel.

Zu der Gruppe dieser Hydratationsreaktionen ist nun auch die Hydratationsreaktion des zum Teil entwässerten Kalziumsulfates zu zählen (Hemihydrat). Wenn man die beiden Moleküle Wasser nicht als „Kristallwasser“, sondern als „Konstitutionswasser“ auffaßt, die Bildung eines Salzes der hexahydrierten Schwefelsäure annimmt, so liegt eine Reaktion vor, welche mit der Hydratation des Kalziumoxydes viel Verwandtes hat. Auch ZULKOWSKI<sup>1)</sup> hat seine Ansicht dahin ausgesprochen, daß bei dem Entwässern des Gipses tatsächlich ein chemischer Vorgang stattfindet, daß der entwässerte Gips eine ganz andere Konstitution hat, als ihm bisher zugeschrieben wird, und daß ferner bei der Wasserbindung ebenfalls eine chemische Umwandlung sich vollzieht.

Trotz der Analogie aber der beiden oben erwähnten Vorgänge wirken dieselben Zusätze in ganz verschiedener Weise, wie aus den weiter unten folgenden Tabellen hervorgeht.

Die Zeiten, binnen welcher die Wasserbindung erfolgt, wurden mit Hilfe des VICAT'schen Apparates, dessen Nadel annähernd einen doppelt so großen Querschnitt als die bei der Bestimmung der Abbindezeit des Portland-Zementes zur Verwendung kommende hatte, und nach der Thermometermethode gemessen, welche darin besteht, daß der Zeitpunkt fixiert wird, an welchem die Quecksilbersäule eines eingeführten sehr genauen Thermometers nicht mehr steigt. Da beide Methoden zu kleinen Fehlerquellen Veranlassung geben, so empfiehlt es sich, beide nebeneinander zu benutzen, um diese nach Möglichkeit auszuschalten oder sie wenigstens zu kompensieren.

Unter den Versuchsbedingungen wurde besondere Berücksichtigung zu teil der Temperatur der verwendeten Agentien, der Luft etc., da alle Hydratationsreaktionen durch die geringste Änderung derselben auf das empfindlichste tangiert werden, und der Anwendung der gleichen Wassermenge.

Auch hier drängt sich die Frage auf, ob der durch den VICAT'schen Apparat gemessene Zeitabschnitt mit der eigentlichen Hydratationszeit identisch ist; es scheint aber, daß sich am Ende desselben Beginn der Erhärtungsreaktion und Ende der Hydratationszeit berühren.

#### a.

Neben zahlreichen indifferent sich verhaltenden Stoffen, von denen ich hier nur das Chlorkalzium erwähnen will, weil es in größerer Konzentration wenigstens die Hydratationsgeschwindigkeit des Kalziumoxyds, beziehungsweise die im Portland-Zement beschleunigt, sind es vorzüglich folgende Stoffe, welche bei der Wasserbindung des Kalziumsulfates sich als Beschleuniger erweisen: Chlornatrium, Kalidichromat, Aluminiumchlorid, Kaliumsulfat.

1) Baumaterialienkunde. Jahrgang IV. 21. (1899).

## Versuchsreihe mit Chlornatrium: NaCl.

In der ersten Spalte der folgenden Tabellen ist die Temperatur des verwendeten Kalziumsulfates, in der zweiten die des Wassers notiert worden; es folgt dann die Wasserverwendung, die Konzentration des zugesetzten Stoffes in Bezug auf die Lösung, der Prozentgehalt des Gipses an demselben, mit  $\mathfrak{S}$  ist die Hydratationszeit, in Minuten und Sekunden ausgedrückt, verzeichnet; sie stellt das Mittel mehrerer Beobachtungen dar; unter den Bemerkungen ist auch die jeweilige Zimmertemperatur angegeben.

TABELLE I.

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	C <sub>L</sub>	%G	$\mathfrak{S}$	B. B.
20°	20°	33,3	0	0	6'50''	ca. 4°
18,5°	18,5°	33,3	0,6	0,288	5'15''	ca. 5,3°
19,0°	19,0°	33,3	0,9	0,430	3'52''	—
19,5°	19,5°	33,3	1,35	0,67	3'05''	ca. 8,5°
19,5°	19,5°	33,3	1,80	0,892	2'10''	ca. 8,7°
18,0°	18,0°	33,3	2,40	1,18	1'50''	—
19,5°	19,5°	33,3	2,92	1,47	1'37''	ca. 13°
						Z.-T.: ca. 20°

Unter den Bemerkungen ist die während der Reaktion stattfindende Temperaturerhöhung bemerkt; es ist auch hier, wie bei der Hydratation im Portland-Zement zu konstatieren, daß mit Zunehmen der Reaktionsgeschwindigkeit diese Temperaturerhöhung ansteigt.

Da es nicht annehmbar erscheint, daß nur der Berührung oder vielleicht Reibung zwischen den beiden Stoffen, von denen der eine in sehr geringer Konzentration vorhanden ist, diese bedeutende Temperaturerhöhung zuzuschreiben ist, so müssen wohl als Ursache dieser Wärmeentwicklung noch bisher unbekanntere Energiequellen aufgefaßt werden. (conf. Abschnitt. II 3.)

Das verwendete Kalziumsulfat enthielt noch 7,016 % Wasser.

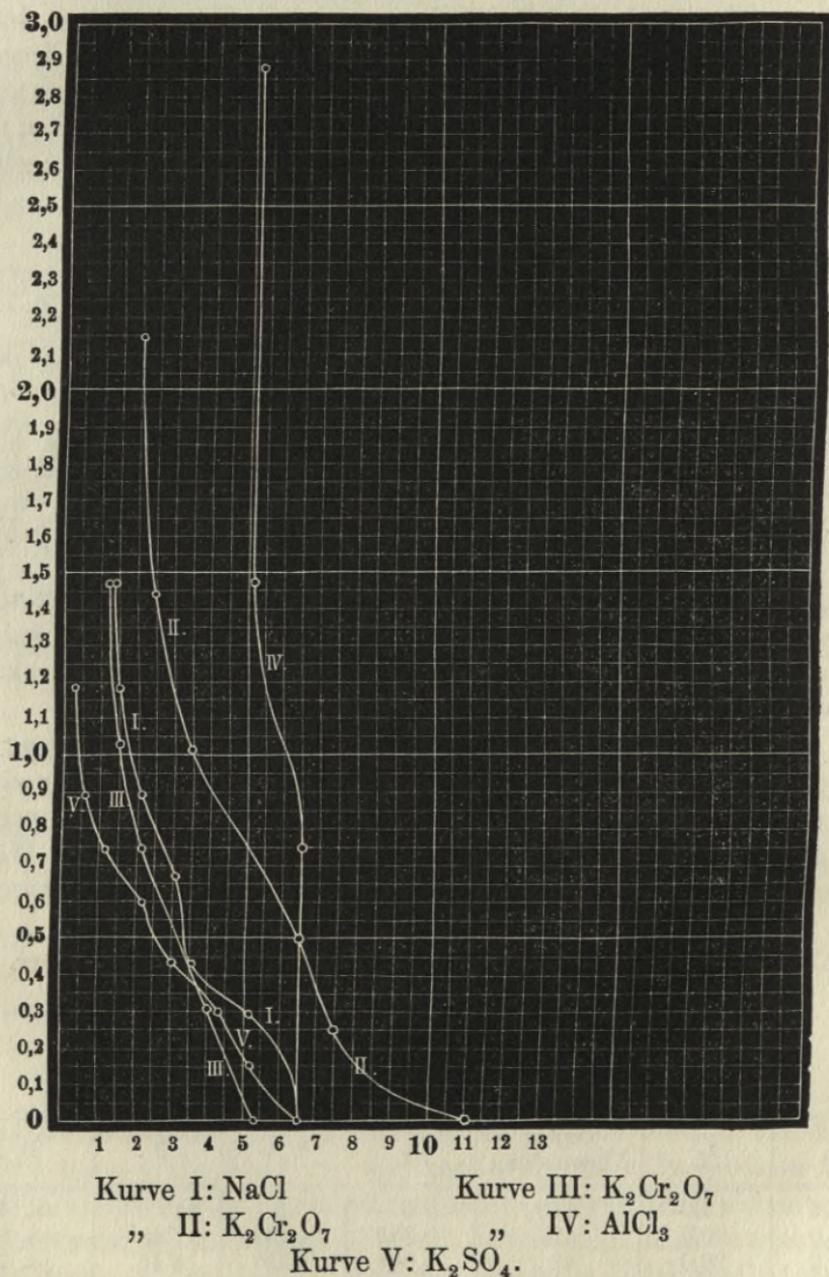
TABELLE II.

Versuchsreihe mit Kaliumdichromat: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	C <sub>L</sub>	%G	$\mathfrak{S}$	B. B.
17,6	18,0	42°/o	0	0	11'	ca. 4,5°
20,0	20,0	42 „	0,333	0,249	7'45''	ca. 5,5°
20,0	20,0	42 „	0,666	0,497	6'45''	ca. 7,5°
20,0	20,0	42 „	0,999	0,744	5'	ca. 8°
19,5	19,0	42 „	1,362	1,011	3'45''	ca. 8,5°
20,0	20,0	42 „	1,946	1,439	2'45''	ca. 9,3°
20,0	20,0	42 „	2,920	2,14	2'	ca. 11°
						Z.-T. durchweg: 20°

Der Betrag der Temperaturzunahme wächst auch hier mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit.

Fig. 1.



Um einen Vergleich mit den Versuchen des Chlornatriums zu ermöglichen, wurde eine weitere Versuchsreihe mit Kalidichromat unter der gleichen Bedingung in Bezug auf die Wasserverwendung angestellt.

TABELLE III.  
Kalidichromat:  $K_2Cr_2O_7$ .

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	$C_L$	%G	$\tau$	B. B.
17,5	17,5	33,3%	0	0	5'30"	Z.-T. 17°—18°
17,5	17,5	33,3 „	0,60	0,299	4'	durchweg.
17,0	18,0	33,3 „	1,50	0,744	2'15"	—
20,5	20,5	33,3 „	2,10	1,030	1'47"	—
17,5	17,5	33,3 „	2,92	1,470	1'18"	—

Es zeigt sich, daß Kalidichromat nur ganz unbedeutend mehr die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserbindung als Chlornatrium beeinflußt; von noch schwächerer Wirkung ist Aluminiumchlorid.

TABELLE IV.  
Versuchsreihe mit Aluminiumchlorid:  $AlCl_3$ .

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	$C_L$	%G	$\tau$	B. B.
19,0	19,0	33%	0	0	6'50"	Z.-T. 19°
18,5	18,5	33 „	1,50	0,744	6'50"	Z.-T. 18,5°
19,0	19,0	33 „	3,00	1,470	5'15"	Z.-T. 19°
18,0	18,0	33 „	5,66	2,880	5'15"	Z.-T. 18°

Das Verhalten des Aluminiumchlorids zeigt insofern eine Abweichung von den anderen Stoffen, als ein geringer Zusatz den Wert der Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt nicht berührt. Anders als bei der Hydratation im Portland-Zement, bei welcher Aluminiumchlorid in größerer Konzentration die Richtung seiner Wirkung umkehrt, verzögert statt zu beschleunigen, scheint es bei der Wasserbindung des Gipses in größerer Menge wiederum wirkungslos zu sein. Zwischen beiden Momenten liegt, wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich ist, eine kurze Strecke, innerhalb welcher Aluminiumchloridlösungen — etwa von der Konzentration 1,5—3,0% — diese Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Alle drei erwähnten Stoffe aber übertrifft an Intensität der Wirkung Kaliumsulfat.

TABELLE V.  
Versuchsreihe mit Kaliumsulfat:  $K_2SO_4$ .

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	$C_L$	%G	$\tau$	B. B.
20,0°	20,0°	33,3%	0	0	6'50"	Z.-T.
20,0°	20,0°	33,3 „	0,30	0,149	5'22"	durchweg:
20,3°	19,8°	33,3 „	0,60	0,299	4'30"	20°
20,0°	20,0°	33,3 „	0,90	0,430	3'	—
20,0°	20,0°	33,3 „	1,20	0,596	2'15"	—
20,0°	20,0°	33,3 „	1,50	0,744	1'15"	—
20,0°	20,0°	33,3 „	1,80	0,892	58"	—
20,0°	20,0°	33,3 „	2,40	1,180	30"	—
20,0°	20,0°	33,3 „	2,92	1,470	—	—

Bei dem letzten Versuche konnte die Hydratationszeit nicht ermittelt werden, da schon während des Anrührens mit der Lösung die Erhärtungsreaktion begann.

b.

Unter der großen Anzahl der inaktiv sich verhaltenden Stoffe habe ich besonders am Chlorkalzium nachgewiesen, daß auch seine konzentrierteren Lösungen auf diese Hydratationsreaktion keinen Einfluß besitzen. Demgemäß ist auch keine wesentliche Differenz zwischen den beiden Temperaturerhöhungen bei den Versuchen mit Wasser und den Chlorkalziumlösungen vorhanden.

TABELLE VI.

Versuchsreihe mit Chlorkalzium:  $\text{CaCl}_2$  (wasserfrei).

$t_G$	$t_L$	$\text{H}_2\text{O}$ - Verwendung	$C_L$	%G	$\vartheta$	B. B.
18,5	18,5	42°/o	0	0	11'	ca. 4°
18,5	18,5	42 „	0,97	0,722	41'	ca. 4°
18,5	18,5	42 „	2,92	2,140	10'45''	ca. 3,7°
20,0	20,0	42 „	5,66	4,310	10'45''	ca. 4°

Die Stoffe, welche die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher die Wasserbindung des Kalziumsulfates erfolgt, verzögern, sind Eisenchlorid, ferner zwei Substanzen, welche mit A und B bezeichnet werden sollen. Aber während Eisenchlorid nur eine sehr geringe Verzögerung bewirkt, Substanz A auf einer mittleren Linie zwischen dem Eisenchlorid und der Substanz B steht, ist die Intensität der Wirkung bei der letzteren sehr bedeutend.

TABELLE VII.

Versuchsreihe mit Eisenchlorid:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (wasserfrei).

$t_G$	$t_L$	$\text{H}_2\text{O}$ - Verwendung	$C_L$	%G	$\vartheta$	B. B.
18,0	18,0	33,3°/o	0	0	6'50''	Z.-T.: 20°
18,0	18,0	33,3 „	3,0	1,47	10'30''	Z.-T.: 20°
22,5	22,5	33,3 „	5,66	2,88	10'30''	Z.-T.: 20°

Substanz A verhält sich dieser Hydratationsreaktion gegenüber ähnlich: auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserbindung eines Gipses, dessen Hydratationszeit bei einer Wasserverwendung von 33°/o 3 Minuten 30 Sekunden betrug, übte eine zweiprozentige Lösung eine Verzögerung von ca. 3 Minuten aus.

Versuchsreihe mit Katalysator: B.

Die Hydratationszeit des zu diesen Versuchen verwendeten Kalziumsulfates betrug ohne Zusatz der Substanz B 5 Minuten 30 Sekunden.

Fig. 2.

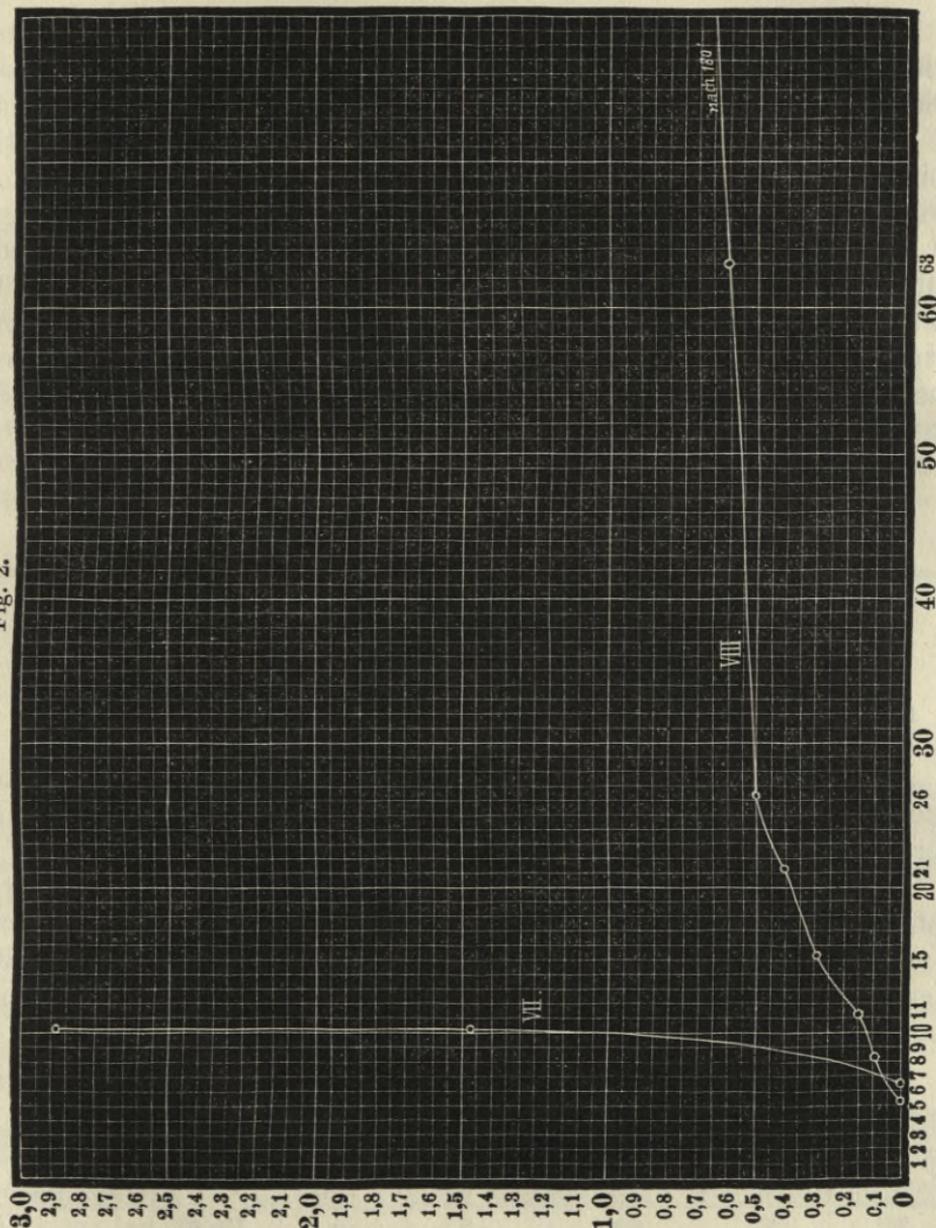

 Kurve VII: FeCl<sub>3</sub>, Kurve VIII: Substanz: B.

TABELLE VIII.

t <sub>G</sub>	t <sub>L</sub>	Wasser- Verwendung	C <sub>L</sub>	%G	s	B. B.
16,0	16,0	33,3%	0	0	5'30"	Z.-T.: 16°
16,0	16,0	33,3 „	0,2	0,099	8'30"	„ 16°
21,0	21,0	33,3 „	0,4	0,199	11'30"	„ 21°
21,0	21,0	33,3 „	0,6	0,288	15'30"	„ 21°
20,0	20,0	33,3 „	0,8	0,399	21'30"	„ 20°
22,0	22,0	33,3 „	1,0	0,499	26'30"	„ 22°
18,0	18,0	33,3 „	1,2	0,596	63'	„ 19°
18,5	18,5	33,3 „	1,8	0,892	za. 180'	„ 19°

Um einer übersichtlichen Darstellung sowohl der Wirksamkeit der Beschleuniger wie der Verzögerer Rechnung zu tragen, sind in umstehend gezeichneten Koordinatensystemen auf den Abszissen die Hydratationszeiten,  $\delta$ , in Minuten und Sekunden ausgedrückt, auf den Ordinaten der Prozentgehalt des zugesetzten Stoffes in Bezug auf den Gips abgetragen worden. (Fig. 1 u. 2.)

Der Einfluß aber, welche diese positiven und negativen Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Kalziumsulfates ausüben, kommt in ähnlicher Weise auch bei den weiterhin festgesetzten Konstanten, der Streichzeit und der Gießzeit zum Ausdruck, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

TABELLE IX.  
Versuchsreihe mit Katalysator: A.

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	C <sub>L</sub>	%G	$\delta$	B. B.
20°	20°	60%	0	0	7'—8'	}Z.-T.: 17°
18°	18°	60 „	0,66	0,99	23'	
19°	19°	60 „	0,66	0,99	25'	
bei geringerer Wasserverwendung:						
18°	18°	50%	0	0	5'—6'	}Z.-T.: 17°
18°	18°	50 „	0,90	0,99	19'	

Mit  $\delta$  ist, in Minuten ausgedrückt, die Gießzeit bezeichnet, welche nach der vom Tonindustrie-Laboratorium Prof. Dr. SEGER und E. CRAMER vorgeschlagenen Methode<sup>1)</sup> bestimmt wurde.

Wie man erkennt, schwächt sich der Einfluß des negativen Katalysators um so mehr ab, je geringer der Wasserzusatz trotz der stärkeren Konzentration der Lösung ist; bei 60% Wasserverwendung beträgt die Verzögerung 16 Minuten 30 Sekunden ungefähr, bei 50% nur 13 Minuten 30 Sekunden.

TABELLE X.  
Versuchsreihe mit Katalysator: B.

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	C <sub>L</sub>	%G	$\delta$	B. B.
20°	20°	60%	0	0	7'—8'	}Z.-T.: 18°
20°	20°	60 „	0,33	0,49	15'—16'	
19°	19°	60 „	0,33	0,49	16'—17'	
19°	19°	60 „	0,66	0,99	42'	
20°	20°	60 „	0,74	1,10	47'	
bei geringerer Wasserverwendung:						
18°	18°	50%	0	0	5'—6'	}Z.-T.: 17°
18°	18°	50 „	0,49	0,49	12'	

1) Tonindustrie-Zeitung. 1901. Nr. 55. Diese Methode besteht darin, daß das Ende der Gießzeit dann als erreicht anzusehen ist, wenn ein auf eine Glasplatte ausgegossener Gipsbrei, nachdem er durch einen ein paar mm dicken Glasstab getrennt worden ist, nicht mehr zusammenläuft.

Auch hier besteht zwischen der Konzentration und der Beeinflussung des negativen Katalysators angenäherte Proportionalität; denn im ersten Falle beträgt die Verzögerung ca. 8 Minuten, im zweiten etwa 6, wobei der verschiedene  $\%$ -Gehalt an Wasserverwendung in Betracht zu ziehen ist.

Auch bei Bestimmung dieser zweiten Konstanten, der Gießzeit, ergibt sich, daß der Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserbindung des Kalziumsulfates der Substanz A geringer ist, als der von B. Ferner zeigt die vergleichende Zusammenstellung der Wirkungen der beiden negativen Katalysatoren A und B und der eines in der Praxis bisher verwendeten Zusatzes C, daß die Beeinflussung durch die Substanz B etwa doppelt so groß als durch A ist, während die Wirkungen des mit C bezeichneten Katalysators von der von A um das Fünffache, von der von B sogar um das Zehnfache etwa übertroffen werden, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

TABELLE XI.

	Wasser- Verwendung	$\%$ G	$\tau$
Katalysator A . . . .	60%	0,99	24'
„ B . . . .	60 „	0,99	42'
„ C . . . .	60 „	4,76	20'

Wie aus den weiter unten folgenden quantitativen Beziehungen zwischen dem Werte der Beeinflussung auf die Hydratationsgeschwindigkeit und der Konzentration des Katalysators hervorgeht, kann die voraussichtliche Wirkung desselben approximativ geschätzt werden.

Sind zwei oder mehrere Katalysatoren zugleich vorhanden, so ist ihre Wirkung teils additiv, teils schwächen sich die Katalysatoren gegenseitig, in manchen Fällen so, daß Kompensation ihrer Wirkungen eintritt; in anderen können sie sich in ihrer Wirkung über die Summierung hinaus steigern.

Ein Beispiel der ersteren Art kann man im Kali-Alaun finden, dessen beschleunigende Wirkung die seiner Komponenten, wie vorauszu- sehen, bei weitem übertrifft, da jeder einzelne schon eine beschleunigende Tendenz besitzt. <sup>1)</sup>

Um die Richtung und den Wert der Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Gegenwart eines positiven und negativen Zusatzes zu erkennen, wurde von den Beschleunigern Kalidichromat, von den Verzögerern die Substanz B gewählt.

Die Hydratationszeit des verwendeten Kalziumsulfates betrug ohne

1) Bei der Hydratation im Portland-Zement dagegen macht der eine der Komponenten eine stark beschleunigende, der andere eine schwach verzögernde Beeinflussung geltend, so daß als Gesamtwirkung eine verminderte Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit erscheint.

jeglichen Zusatz drei Minuten dreißig Sekunden, die Konzentration der Lösung in Bezug auf Kalidichromat 0,833 %, in Bezug auf die Substanz B 2,11 %; der Prozentgehalt des Gipses an Kalidichromat 0,418 %, der an Substanz B 1,06 %.

Das Ergebnis war das folgende:

TABELLE XII.

Katalysator  $K_2Cr_2O_7$  und Katalysator B.

	$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O- Verwendung	%L	%G	s	B. B.
Katalysator $K_2Cr_2O_7$ + Katalysator B	19°	19°	33%	0	0	3'30"	—
	19,5°	19,5°	33%	{0,833 {2,110	{0,418 {1,06	9'30"	—

Wenn ausschließlich der positive Katalysator Kalidichromat in dieser Konzentration in der Lösung vorhanden gewesen wäre, so würde, wie die entsprechenden Einzelversuche erkennen lassen, die Hydratationsgeschwindigkeit um keinen allzu großen Betrag beschleunigt worden sein — Kalidichromat würde die Hydratationszeit eines Gipses von 6' mit einem Prozentgehalt von 0,3 in Bezug auf letzteren auf 4' reduzieren — während die Substanz B allein eine ganz enorme Verzögerung hervorgebracht hätte; sie würde nämlich die Hydratationszeit eines Gipses von 5'30" auf 180' mit einem Prozentgehalt von 0,892, also ungefähr in derselben Konzentration wie bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Kalidichromat, verlängert haben.

Es war nun zu erwarten, daß durch die Anwesenheit des positiven Katalysators, des Kalidichromates, der enorm verzögernde Einfluß des negativen etwas geschwächt werden würde; aber das Resultat übertraf bei weitem diese Annahme: die Schwächung des Einflusses ist so stark, daß die Hydratationszeit nur neun Minuten und dreißig Sekunden beträgt. Es ist ja nun nicht zweifelhaft, daß bei noch größerer Konzentration der Substanz B die beschleunigende Beeinflussung des Kalidichromats vollständig überwunden werden würde, so daß schließlich eine noch viel stärker verzögernde Wirkung eintritt; aber immerhin bleibt auffallend, und geradezu charakteristisch für die gleichzeitige Wirksamkeit zweier oder mehrerer Katalysatoren, daß die Anwesenheit einer so geringen Menge eines positiven Katalysators genügt, um den Einfluß des negativen in so starker Weise zu hemmen.

Worauf diese Tatsachen in letzter Instanz beruhen, läßt sich vorerst nicht ermitteln; dagegen ist erwiesen, daß die begleitende Nebenreaktion, wie sie in der Einwirkung des Kalidichromates auf das Hemihydrat des Kalziumsulfates und der Bildung von Kalziumchromat und Kalisulfat und in dem Übergange des Dichromsäureions in das Chromsäureion vor-

handen ist, nicht die Veranlassung ist; denn Kalziumchromat spielt bei der Hydratation des Stuckgipses dieselbe Rolle wie Kalidichromat; es erweist sich als positiver Katalysator. Allenfalls könnte Kalisulfat hierbei als Ursache der Hemmung des katalytischen Einflusses des negativen Katalysators in Betracht kommen; aber bei der geringen, aus Kalidichromat gebildeten Menge von Kaliumsulfat ist, wie sich aus den Einzelversuchen ergab, bei welchen es allein katalytisch wirksam war, eine derartige, intensive Beeinflussung auch nicht möglich.

Es war demnach zu vermuten und konnte durch die folgenden Versuche bestätigt werden, daß ganz allgemein eine Änderung der Wirkung des Katalysators bei Gegenwart eines zweiten oder mehrerer hervorgehufen wird.

Bei Gegenwart von zwei oder mehreren Katalysatoren verstärken sich ihre Wirkungen oft um das Doppelte und Dreifache.

Einige Vorversuche ergaben zunächst folgende Resultate: eine Substanz, welche wiederum mit B bezeichnet werden möge<sup>1)</sup>, verzögerte die Hydratationszeit des Stuckgipses allein bei dem geringen Zusatz von ca. 1 % schon in beträchtlicher Weise, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist:

TABELLE XIII.  
Katalysator: B.

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	%L	%G	$\vartheta$	B. B.
19°	19°	60%	0	0	7—8'	18°
B: 19°	19°	60 „	0,33	0,49	17'	—
19°	19°	60 „	0,66	0,99	42'	—

Wenn aber schon durch die Substanz B allein die Hydratationszeit um 34' verlängert wird, so geschieht das in noch viel höherem Maße bei gleichzeitiger Anwesenheit einer anderen Substanz, welche mit A bezeichnet sein möge: bei gleichzeitiger Gegenwart der Substanzen B und A, letztere zu 1,5 % in Bezug auf den Gips, wird die Hydratationszeit bis über 120' ausgedehnt.

Während bei einem Prozentgehalt von etwa 0,5 der Substanz B die Hydratationszeit um 9'—10' verlängert wird, wenn B für sich allein wirksam ist, wird bei gleichzeitiger Gegenwart von 0,786 % der Substanz A der Beginn der Hydratationszeit bis auf 30' hinausgeschoben.

Ferner reichen 1 % der Substanz A und 0,5 % der Substanz B hin, um die Hydratationszeit eines Stuckgipses, welche ohne jeglichen Zusatz 14' bei 39 % Wasserverwendung beträgt, bis zu 75' auszudehnen; im großen

1) Da dies von mir vorgeschlagene Verfahren, die Hydratationszeit des Stuckgipses zu verlängern, technisch sehr wohl anwendbar ist und bereits angewendet wird, so kann ich einige dieser Stoffe nur mit fortlaufenden Buchstaben, A, B, u. s. f. bezeichnen.

würden demnach für 100 Kilo Gips ca. 1 Kilo der Substanz A und 0,5 Kilo der Substanz B, welche beide einen sehr niedrigen Preis haben, nötig sein, um die Hydratationszeit auf eine Stunde zu verlängern.

In den beiden erwähnten Beispielen überwiegt der Prozentgehalt der Substanz A den der Substanz B; werden gleiche Mengen beider verwendet, so ist die gegenseitige Verstärkung der Wirkungen nach der negativen Seite hin noch etwas größer:

TABELLE XIV.  
Substanz: A und B.

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	% L	% G	$\zeta$	B. B.
20°	19°	39%	0	0	7'—8'	17°
A: 18°	18°	60 „	0,66	0,99	24'	17°
B: 19°	19°	60 „	0,66	0,99	42'	—
17°	18°	39 „	0	0	15'	—
A+B: 17°	18°	39 „	—	0,605 0,605	70'	—

Die Anordnung der Tabellen XII, XIII und XIV ist die gleiche wie bei der Tabelle X.

Bei dem letzten Versuche war der Beginn der Hydratationszeit nach 70', das Ende derselben erst nach 90'. Es bleiben also bei größerer Wasserverwendung die Substanzen A und B für sich allein, und bei größerem Prozentsatz in Bezug auf den Gips, nämlich ca. 1%, hinter ihrer gemeinsamen, gleichzeitigen Wirkung bei annähernd demselben Prozentgehalt und geringerer Wasserverwendung bei weitem zurück. Ferner geht daraus hervor, daß die Substanzen A und B, zu gleichen Teilen angewendet, eine stärkere Wirkung erzielen, als wenn etwa zwei Drittel der Substanz A und ein Drittel der Substanz B verwendet würden: denn dann erfolgt nach dem oben angegebenen Versuche der Beginn der Hydratationszeit nach 30', ihr Ende nach 55'. Da die Substanz B häufig allein, allerdings etwas stärker als A wirksam ist, so würde wohl die längste Hydratationszeit mit einer Mischung von zwei Drittel der Substanz B, und ein Drittel der Substanz A zu erreichen sein.

Die Verwendung der beiden Substanzen läßt sich nur durch das ROTHMUND-WILSMORE'sche Prinzip, das später erwähnt werden soll <sup>1)</sup> herbeiführen.

Außerdem wurde noch die Beobachtung gemacht, daß, je negativer, d. h. je stärker die verzögernde Tendenz des Katalysators ist, um so größer auch der Zeitraum zwischen Beginn und Ende der Abbindezeit ist. Ob der negative Einfluß auch auf die daran sich anschließende Erhärtungsreaktion sich ausdehnt, kann nur durch längere Zeit in Anspruch nehmende Versuche klargestellt werden.

1) Conf. Abschnitt III. 2.

Ich möchte hier noch einschalten, daß das schon erwähnte ZULKOWSKI'sche Schema, welches die Ursache des Erhärtens in dem Übergang des Kalziumsalzes einer Ditetrahydroxylschwefelsäure in die Kalziumverbindung einer Hexahydroxylschwefelsäure unter Bindung von 3 Molekülen Wasser findet, nicht ausreicht, um den Erhärtungsvorgang darzustellen. Allenfalls kann dadurch die Hydratationsreaktion schematisch veranschaulicht werden. Die Ursachen des Erhärtens eines sich hydratisierenden Stoffes sind in dem Betrage seiner Lösungstension, dem Wasser und elektrolytischen Salzlösungen gegenüber, und in der Bildung einer verdünnten, festen Lösung zu suchen.

Endlich konnte noch erkannt werden, daß die Festigkeitszunahme bei Verwendung von negativen Katalysatoren nach dem Ende der Hydratationsreaktion eine geringere ist, als bei Verwendung reinen Wassers, daß aber nach einiger Zeit der Festigkeitsgrad des Gipses im ersten Falle ein viel höherer als im zweiten ist.

Da demnach bei der Hydratation des Hemihydrates die Wirkungen negativer Katalysatoren über die einfache Addition verstärkt werden, bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei oder mehreren, so konnte das gleiche Verhalten auch für zwei positive Katalysatoren vermutet werden. Diese Erwartung fand sich auch durch entsprechende Versuche bestätigt, wenn auch die Verstärkung nicht in dem Maße, wie bei den negativen Katalysatoren eintritt.

TABELLE XV.  
Katalysatoren:  $K_2SO_4$ ;  $K_2Cr_2O_7$ .

	$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O- Verwendung	%L	%G	$\eta$	B. B.
Gips A:	20°	20°	33,3%	0	0	6'50"	20°
Katalysator $K_2SO_4$	20°	20°	33,3 „	0,90	0,430	3'	—
Gips B:	19°	18°	39 „	0	0	10'30"	—
$K_2SO_4$	19°	18°	39 „	—	0,645	7'30"	17°
Gips C:	17,6°	18°	42 „	0	0	11'	—
Katalysator $K_2Cr_2O_7$	20°	20°	42 „	0,666	0,497	6'45"	—
Gips B:	19°	18°	39 „	0	0	10'30"	—
$K_2Cr_2O_7$	19°	18°	39 „	—	0,645	6'	—
Gips B:	19°	20°	39 „	—	0,3239	4'30"	—
$K_2Cr_2O_7$ + $K_2SO_4$	19°	20°	39 „	—	0,3239	4'30"	—

Außerdem läßt sich noch erkennen, daß die einzelnen Katalysatoren, gleichgültig, ob sie nun die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigen oder verzögern, bei den verschiedenen Gipsorten in verschiedener Intensität wirksam sind, wenn auch der Sinn ihres Einflusses derselbe bleibt,

wie letzteres auch nicht anders zu erwarten ist. Denn hierbei sind sehr verschiedene Faktoren, wie Brenndauer, Brennart, Brenntemperatur, Gehalt an Kristallwasser, Struktur des Dihydrates, aus welchem das Hemihydrat hergestellt wird, etwaige Beimengungen mit maßgebend.

Es empfiehlt sich durchaus, die einzelnen Gipsarten nicht nur bei Anwendung des oben erwähnten Verfahrens zur Verlängerung der Hydratationszeit des Gipses, sondern überhaupt, so bei dem Brennen u. s. w. individuell zu behandeln.

Ähnliche Resultate, wie vorher, ergaben Versuche mit drei positiven Katalysatoren; als solche wurden Natriumchlorid, Kalidichromat und Kaliumsulfat verwendet; in der Reihenfolge, in welcher sie hier aufgezählt sind, sind sie auch der Intensität ihrer Wirkungen nach anzuordnen.

TABELLE XVI.

Katalysatoren: NaCl,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $K_2SO_4$ .

Katalysatoren:	$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	% <sub>L</sub>	% <sub>G</sub>	$\mathfrak{S}$	B. B.
NaCl	23°	23°	39%	0,763	0,4975	—	—
$K_2Cr_2O_7$	—	—	—	0,763	0,4975	45"	—
$K_2SO_4$	—	—	—	0,763	0,4975	—	—
	22°	23°	39%	0	0	10'-11'	25°

Zunächst mögen zum Vergleich ihre Einzelwirkungen auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates in Betracht gezogen werden:

TABELLE XVII.

Katalysatoren: NaCl,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $K_2SO_4$ .

Katalysatoren:	$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	% <sub>L</sub>	% <sub>G</sub>	$\mathfrak{S}$	B. B.
NaCl	20°	20°	33,3%	0	0	6'50"	—
	18,5°	18,5°	33,3 „	0,90	0,430	3'52"	—
	17,6°	20,0°	42 „	0	0	11'	20°
$K_2Cr_2O_7$	20°	20°	42 „	0,666	0,497	6'45"	—
	20°	20°	42 „	0,999	0,744	5'	—
$K_2SO_4$	20°	20°	33,3 „	0	0	6'50"	—
	20°	20°	33,3 „	0,90	0,430	3'	—

Daraus läßt sich erkennen, daß bei Verwendung von drei positiven Katalysatoren eine, wenn auch kleine Verstärkung ihrer beschleunigenden Wirkungen eintritt, wenn es auch so aussieht, als ob sie sich in minimaler Weise geschwächt hätten: denn schon bei einfacher Addition ihrer positiven Wirkungen müßte

$$\mathfrak{S} = 0$$

sein; d. h. zugleich mit der Berührung der Katalysatoren mit dem Wasser und Gips müßte die Hydratationsreaktion eintreten. Wäre ferner etwa

an Stelle der Gesamtmenge von katalytischer Substanz von 1,497 % nur Kaliumsulfat, und in annähernd gleicher Konzentration substituiert worden, so würde das Resultat das folgende sein:

TABELLE XVIII.  
Katalysator:  $K_2SO_4$ .

Katalysator:	$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O- Verwendung	% <sub>L</sub>	% <sub>G</sub>	$\mathfrak{S}$	B. B.
$K_2SO_4$	20°	19°	33,3%	2,92	1,47	15''	20°

Indessen ist in Betracht zu ziehen, daß bei den Versuchen nicht dieselbe Gippsorte, sondern um die Versuchsbedingungen zu variieren, verschiedene Arten angewendet wurden, deren Hydratationsgeschwindigkeit infolge der oben erwähnten Umstände ziemlich voneinander abwich, wie durch die Hydratationszeiten 6'50'', 10', 11' zum Ausdruck kommt.

Ferner wurde bei den Versuchen mit positiven Katalysatoren beobachtet, daß, je positiver der Katalysator ist, d. h. eine je größere Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit er hervorruft, um so kürzer die Zeitperiode zwischen Beginn und Ende der Hydratationszeit ist.

c.

Auch einige quantitative Beziehungen haben alle Hydratationsreaktionen, soweit es dieses bisher wenig durchforschte Gebiet erkennen läßt, gemeinsam. Die Beziehung zwischen dem eigentlichen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Zusatz oder Katalysator drückt die Regel aus, daß in den Fällen, in welchen die Reaktionsgeschwindigkeit an und für sich schon einen sehr großen Wert besitzt, der zugesetzte Stoff, möge er beschleunigen oder verzögern, eine größere Wirkung erzielt, als in denen, in welchen die Hydratationszeit,  $\mathfrak{S}$ , groß ist.

Andererseits findet das Verhältnis, welches zwischen dem Zusatz und dem Werte der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit besteht, seinen Ausdruck in der Regel, daß ihre Wirkung relativ größer ist für geringere und mittlere Zusätze als für große Zusätze — gleichgültig, ob ihr Einfluß beschleunigend oder verzögernd ist, und ob sie einem Stoffe, dessen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Wasserbindung groß oder klein ist, zugesetzt werden. Und im allgemeinen ist die Wirkung um so größer, je stärker die Konzentration des Zusatzes ist; doch findet nur eine sich in den äußersten Grenzen haltende Proportionalität statt.

Einige besondere Eigenschaften kommen noch der Hydratationsreaktion des Kalziumsulfates zu; die Wirkung des Zusatzes ist hier um so schwächer, je größer der Gehalt an gebundenem Wasser noch ist, oder anders ausgedrückt, je kleiner der Prozentgehalt des Zusatzes in Bezug auf den wasserfreien Gips ist. Zwar auch die Hydratation des Kalzium-

oxyds zeigt ein analoges Verhalten;<sup>1)</sup> nur ist an Stelle des Gehaltes an noch vorhandenem Konstitutionswasser die größere oder kleinere Dichtigkeit des Kalziumoxyds zu setzen.

Hat das Kalziumsulfat das letzte Molekül Wasser verloren und wird dann noch längere Zeit der Temperatur von über 200° ausgesetzt (sog. totgebrannter Gips), so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit einen ganz minimalen Wert an. Aber auch über diese Grenze hinaus erstreckt sich die Wirksamkeit der Zusätze, wenn sie auch an Intensität verliert. (conf. Abschnitt. IV.)

Als Ursache der Reaktionsträgheit dieser zweiten Modifikation ist vielleicht die Bildung komplexer Moleküle anzusehen, welche der Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher die Wasserbindung und die Erhärtung stattfindet, den so kleinen Wert verleiht. Vermutlich wird dann durch das Wasser mit Hilfe der positiven Katalysatoren ein langsamer, aber stetig andauernder und fortschreitender Zerfall der komplexen Moleküle in normale erreicht, die nunmehr der Erhärtungsreaktion unterliegen.

W. OSTWALD<sup>2)</sup> vermutet die Ursache des Verhaltens des sogenannten totgebrannten Gipses darin, daß in demselben keine Keime, keine unzersetzten Kristalle von wasserhaltigem Kalziumsulfat mehr vorhanden sind. Diese Keimbildungstheorie müßte dann aber noch insofern eine Erweiterung erfahren, als totgebranntes Kalziumsulfat auch nicht gegen Keime fremder Substanzen sich indifferent verhält. Solche fremde Keime können Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, wasserfrei, und Chlornatrium liefern. Wie ich bereits erwähnt habe, besitzt die zweite Modifikation des Gipses, welche durch längeres Erhitzen bei ca. 200°—300° erhalten wird, zwar die Fähigkeit zur Hydratation, hat aber die zur Erhärtung so gut wie verloren; jedenfalls steht der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit des Erhärtungsvorganges an der Nullgrenze, er kann aber durch positive Katalysatoren bedeutend erhöht werden. Schon dieser Umstand spricht zu Gunsten der Auffassung, daß dem Erhärtungsvorgange ein chemisch-physikalischer Vorgang neben einer chemischen Reaktion zu Grunde liegt. Andererseits deuten die Eigenschaften des in der Natur vorkommenden Anhydrits, welcher zwar hydratische, aber keine hydraulischen Funktionen besitzt, darauf hin, daß auch bei dem längeren Erhitzen bei 200°—300° molekulare Veränderungen hervorgerufen werden.

Die Erwartung, daß diese Zusätze bei der Hydratation des Kalziumsulfates und des Kalziumoxydes in derselben Weise wirken würden, bestätigte sich nicht. Nicht nur die Intensität ihrer Wirkung ist bei beiden Reaktionen verschieden, sondern es wechselt auch die Richtung ihres Einflusses. Dagegen machen diese Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Portland-Zementes die gleiche Beeinflussung nicht nur

1) conf. Über die Hydratation des Kalziumoxydes. Zeitschr. f. anorg. Chem. 21. 28. (1899). 2) W. OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie.

dem Sinne, sondern auch der Größe derselben nach, wie auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydratation des Kalziumoxyds geltend. Zugleich konnte der Nachweis für das Vorhandensein eines beträchtlichen Teiles von nicht gebundenem Kalziumoxyd im Portland-Zement erbracht werden.

Die folgende Tabelle gibt eine vergleichende Zusammenstellung der bei diesen Reaktionen aktiven Stoffe:

TABELLE XIX.

	Kalziumoxyd	Portland-Zement	Kalziumsulfat
Na Cl	0	0	→
Li Cl	0	0	→
Ca Cl <sub>2</sub>	→	→	0
Al Cl <sub>3</sub>	→	→	→
Fe Cl <sub>3</sub>	←	←	←
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	←	←	→
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	←	←	→
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	←	←	→

Der Pfeil nach rechts deutet die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigende, der Pfeil nach links die dieselbe verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes an, eine Null seine Wirkungslosigkeit.

Es kann keine spezifische Eigenschaft eines dieser Stoffe sein, die Hydratationsgeschwindigkeit in einem ganz bestimmten, eindeutigen Sinne zu beeinflussen, denn dieselben sind mit Ausnahme des Aluminiumchlorids und Eisenchlorids häufig in entgegengesetzter Richtung wirksam. Chlornatrium verhält sich bei der Hydratation des Kalziumoxyds, beziehungsweise des Portland-Zementes inaktiv, während es auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Kalziumsulfates einen stark beschleunigenden Einfluß ausübt. Ebenso verhält sich bei diesen beiden Reaktionen, doch die Geschwindigkeit der letzteren in geringerem Maße als Chlornatrium beschleunigend, Lithiumchlorid. Kalziumchlorid dagegen betätigt sich gerade umgekehrt: bei dieser ist es indifferent, bei jener wirkt es in positivem, d. h. beschleunigendem Sinne. Kalibichromat ist negativer Tendenz bei der Hydratation des Kalziumoxyds und des Portland-Zements, positiver bei der des Kalziumsulfates; und Kaliumsulfat macht eine verzögernde Beeinflussung auf die Hydratation des Kalziumoxyds und des Portland-Zements geltend, eine stark beschleunigende auf die des Kalziumsulfates.

Die durch diese Versuche erwiesenen Tatsachen geben der von mir schon früher ausgesprochenen Vermutung <sup>1)</sup>, daß diese zugesetzten, primär oder sekundär wirkenden Stoffe und der Körper, dessen Reaktionsgeschwindigkeit sie ändern, stoffliche Veränderungen erfahren, eine weitere Stütze. Da aber ein Nachweis derselben mit den zurzeit uns zu Gebote stehenden Mitteln nicht möglich ist, so bleibt einstweilen nur die Ermittlung weiterer Tatsachen und deren Zusammenfassung übrig.

1) Baumaterialienkunde 1900, No. 15/16.

## 2.

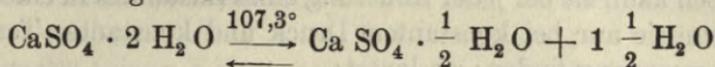
In den beiden vorigen Abschnitten hatte ich auf die Bedeutung folgender Punkte hingewiesen. Einmal sind zwei Modifikationen des Kalziumsulfates zu unterscheiden; der Umwandlungspunkt der ersten liegt zwischen  $100^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$ , genau bei  $107^{\circ}$ , der Umwandlungspunkt der zweiten ist zwischen den Temperaturen  $500^{\circ}$  bis  $600^{\circ}$  zu suchen. Ferner ist die Hydratation der ersten Modifikation, des Halbhydrates, nicht im Sinne einer einfachen Aufnahme von Kristallisationswasser aufzufassen, sondern es liegt eine chemische Reaktion vor, welche nach ZULKOWSKI darin besteht, daß das Kalziumsalz einer Ditetrahydroxylschwefelsäure in das der Hexahydroxylschwefelsäure unter Bindung von drei Molekülen Wasser übergeht. Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Reaktion sich vollzieht, kann durch Katalysatoren geändert, sowohl im positiven wie im negativen Sinne verschoben werden, während eine größere Anzahl von Substanzen sich indifferent verhält. Gerade dieser Umstand ist für die Auffassung Beweis, daß der Hydratation des Halbhydrates eine chemische Reaktion zu Grunde liegt. Wie für alle Hydratationsreaktionen gilt auch für sie die quantitative Beziehung, daß zwischen der Wirkung des positiven oder negativen Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit und seiner Konzentration sehr angenäherte Proportionalität stattfindet. Wie bereits angedeutet, liegen die Ursachen der Änderung dieser Reaktionsgeschwindigkeit so ziemlich im Dunkeln; vermutlich erleiden die Katalysatoren und die Stoffe, deren Reaktionsgeschwindigkeit sie ändern, stoffliche Veränderungen, doch könnten auch rein physikalische Ursachen zur Erklärung herangezogen werden; über einen speziellen Fall eines positiv-negativen Katalysators, dessen Richtung seiner Wirksamkeit von der Temperatur beeinflußt wird, und dessen Wirkung wahrscheinlich chemische wie physikalische Ursachen zu Grunde liegen, werde ich weiter unten berichten.

Nun hat VAN T'HOFF kürzlich nach Versuchen von ihm selbst und ARMSTRONG<sup>1)</sup> einen Vortrag im Verein deutscher Ingenieure zu Berlin<sup>2)</sup> gehalten, in welchem er Analogien zwischen den Modifikationsänderungen des gewöhnlichen und des grauen Zinns und des normalen Kalziumsulfates und des Halbhydrates findet. Auch er betrachtet letzteres als eine Modifikation des Gipses, und dieselbe muß auch den Gesetzen, die Umwandlung solcher Modifikationen betreffend, unterliegen. Wie bei der Modifikationsänderung des Zinns, welche durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht wird, graues  $\xrightarrow{20^{\circ}}$  weißes Zinn und dessen Umwandlungstemperatur bei  $20^{\circ}$  liegt, eine Ausdehnung beziehungsweise Kontraktion stattfindet, so läßt sich auch derselbe Vorgang bei der Umwandlung des normalen Kalziumsulfates in seine erste Modifikation bei den

1) Sitzungsberichte der Kgl. preuß. Akademie, 1900. 559.

2) Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt. München 1902.

entsprechenden Versuchen im Dilatometer beobachten; er läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



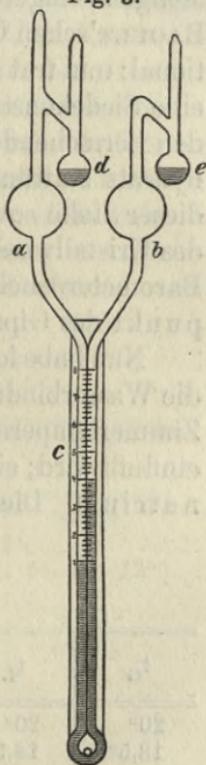
indem bei  $107^\circ$  die Umwandlungstemperatur liegt. Da nach den VAN T'HOFF'schen Versuchen im oben abgeschmolzenen Dilatometer gearbeitet wurde, der Druck bei dieser Temperatur über 1 Atmosphäre (970 mm) liegt, so muß oberhalb  $107^\circ$  eine Verflüssigung des von dem Kalziumsulfate abgegebenen Konstitutionswassers stattfinden. VAN T'HOFF ist der Ansicht, daß diese Erscheinung mit dem physikalischen Schmelzen Ähnlichkeit besitzt, und bezeichnet  $107,3^\circ$  als Schmelzpunkt des Gipses.

Hier muß allerdings hinzugefügt werden, daß diese Temperatur für die in der Praxis in Gebrauch befindlichen Gipsbrennapparate bei weitem nicht ausreicht, vielmehr das Temperaturgebiet, welches der Gipsbrenner benötigt, zwischen  $107^\circ$  bis höchstens  $150^\circ$  liegen muß. Bei manchen dieser Apparate wird selbst jenseits dieser oberen Temperaturgrenze Gips gebrannt werden, z. B. beträgt die Brenntemperatur in der rotierenden Trommel des Gipskochapparates von PETRI HECKING nach KÖSTER<sup>1)</sup>  $220^\circ$ , ohne daß scheinbar die Hydratations- und Erhärtungsfähigkeit des gewonnenen Halbhydrats sich verringert hat.

Weiterhin zieht VAN T'HOFF zwischen der physikalischen Verdampfung und der Wasserentbindung des kristallwasserhaltigen Kalziumsulfates eine Parallele und den Schluß, daß auch für den letzteren Vorgang gilt, daß er an eine bestimmte Maximaltension für jede Temperatur gebunden ist. Er bestimmt diese Maximaltension in einem Tensimeter, welcher in nebenstehender Figur 3 abgebildet ist. Die Glaskugel *d* enthält den Gips, die Glaskugel *e* Schwefelsäure; in dem U-Rohr *c* befindet sich Quecksilber, hinter demselben eine Skala zur Ablesung des Druckunterschiedes. Alsdann wird der Tensimeter evakuiert und abgeschmolzen. Als Flüssigkeit wurde bei der Messung kleiner Tensionen ein Paraffinöl von bekanntem spezifischen Gewicht verwendet. Zur Erhaltung konstanter Temperatur stand der Apparat im HERWIG'schen Wasserbad mit dem OSTWALD'schen Rührwerk.

Die auf diese Weise angestellten Versuche ergaben, daß für die jeweilige Temperatur eine bestimmte Maximaltension erreicht wird, analog dem Verdampfungsvorgang. Daher wendet VAN T'HOFF auf denselben die thermodynamische Gleichung an, welche die Änderung der Spannung mit der Temperatur zum Ausdruck bringt.

Fig. 3.



1) Tonindustrie-Zeitung 1901, No. 32.

Diese Gleichung gilt zunächst für den Übergang einer Flüssigkeit in Dampf, doch kann sie bei jeder Änderung eines Zustandes in einen heterogenen, wenn sie nur bei konstantem Druck und konstanter Temperatur erfolgt, Verwendung finden; sie lautet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{uT},$$

worin  $p$  die Maximaltension,  $T$  die Umwandlungstemperatur in absoluter Skala,  $r$  die latente Verdampfungswärme, in Kalorien ausgedrückt,  $u$  die Volumenänderung bedeutet.

Ferner hat VAN T'HOFF den Siedepunkt des Gipses auf folgende Weise bestimmt; als diesen bezeichnet er die Temperatur, bei welcher die Maximaltension des Konstitutionswassers 760 mm erreicht hat, und er bestimmte denselben mit Hilfe des BECKMANN'schen Siedeapparates auf folgende Weise: 20 g Wasser und 10 g Gips wurden darin zum Sieden erhitzt und die Siedepunkterhöhung fixiert, welche durch bestimmte Mengen eingeführten Chlornatriums hervorgerufen wird. Nach dem RAOULT'schen Gesetz ist diese Erhöhung der zugesetzten Menge proportional; nun trat aber unter einem Barometerdruck von 758 mm bei 101,45° eine Siedekonstanz ein, weil die Tension des Kristallwassers des Gipses den herrschenden Druck gerade überwindet, also die Bildung des Halhydrats stattfindet, während die Spannung der Chlornatriumlösung an dieser Stelle soweit vermindert worden ist, daß sie unterhalb der Tension des Kristallwassers des Gipses liegt. Diesen Punkt, welcher bei normalem Barometerdruck bei 106,5° erreicht wird, nennt VAN T'HOFF den Siedepunkt des Gipses.

Nun habe ich gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher die Wasserbindung des zum größten Teil entwässerten Kalziumsulfates bei Zimmertemperatur erfolgt, durch positive und negative Katalysatoren beeinflusst wird; einer der stärker beschleunigenden Katalysatoren ist Chlornatrium. Die Zahlen, die dort<sup>1)</sup> ermittelt wurden, waren die folgenden:

TABELLE XX.  
Versuchsreihe mit Chlornatrium.

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	% <sub>L</sub>	% <sub>G</sub>	$\zeta$	B. B.
20°	20°	33,3%	0	0	6'50''	ca. 4°
18,5°	18,5°	33,3 „	0,50	0,288	5'15''	„ 5,3°
19,0°	19,0°	33,3 „	0,90	0,480	3'52''	„ —
19,5°	19,5°	33,3 „	1,35	0,670	3'15''	„ 8,5°
19,5°	19,5°	33,3 „	1,80	0,892	2'10''	„ 8,7°
18,0°	18,0°	33,3 „	2,40	1,180	1'50''	„ —
19,5°	19,5°	33,3 „	2,92	1,470	1'37''	„ 13°
						Z.-T.: ca. 20°

1) Abschnitt II. a.

Die Anordnung der Tabelle ist die gleiche wie bei den vorhergehenden. Das verwendete Kalziumsulfat enthielt noch 7,016% Konstitutionswasser.

Wie aus der Tabelle XX zu ersehen ist, nimmt die Beeinflussung dieses positiven Katalysators auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Halhydrates in das normale Kalziumsulfat sehr angenähert mit steigender Konzentration der ersteren zu; bei einem Prozentgehalt von 1,47 an Chlornatrium ist die Hydratationszeit bereits um 4 Minuten 13 Sekunden verkürzt; und es hatte den Anschein, als ob bei Fortsetzung dieser Versuche nach dieser Richtung hin diese Reaktion eine Maximalgeschwindigkeit annehmen und auch bei noch größerer Konzentration des Katalysators behalten müßte. So erreicht z. B. bei Verwendung eines anderen positiven Katalysators des Kaliumsulfates diese Reaktionsgeschwindigkeit einen so hohen Wert bei einem Prozentgehalt von ca. 1,5 an Kaliumsulfat, daß die Hydratationszeit überhaupt nicht mehr ermittelt werden konnte.<sup>1)</sup>

Während aber der oben erwähnte erstere Vorgang — die Erreichung einer Maximalgeschwindigkeit — auch bei Anwendung von Chlornatrium eintrat, wurde die Erwartung in Bezug auf den zweiten, der Erhaltung dieses Wertes der Reaktionsgeschwindigkeit auch bei noch größerer Konzentration des Katalysators nicht bestätigt. Vielmehr wechselt die Wirkung des Katalysators das Zeichen: statt einer Beschleunigung ist eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar, welche nunmehr ebenfalls proportional der Konzentration des Katalysators in angenäherter Weise zunimmt. Folgende Versuche liefern den Beweis:

TABELLE XXI.  
Versuchsreihe mit Chlornatrium.

$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O-Verwendung	%L	%G	S	B.B.
19,5°	19°	33,3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	0	0	13'30''	ca. 1,4°
20,6°	21°	33,3 „	1,96	0,99	5'	—
18,0°	17°	33,3 „	3,84	1,96	3'	ca. 11—12°
14,3°	14°	33,3 „	5,66	2,91	3'30''	—
18,5°	17,7°	33,3 „	7,40	3,84	4'	—
20,0°	21°	33,3 „	13,79	7,40	7'	ca. 8,3°
17,0°	17°	33,3 „	19,35	10,71	17'30''	—
19,0°	20°	33,3 „	24,24	13,79	32'30''	ca. 2,5—3°
20,0°	21°	33,3 „	26,48	15,15	48'	—

bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung.

Die Zimmertemperatur betrug während der Dauer der Versuche 18—21°.

Die Hydratationszeiten wurden wiederum mit Hilfe des VICAT'schen Apparates in der bereits erwähnten Modifikation für den Gips gemessen.

1) l. c.

Das verwendete Kalziumsulfat enthielt noch 7,50% Konstitutionswasser.

Der Wendepunkt der Beeinflussung des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei der Konzentration seiner Lösung von 6—7%. Der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit ist ohne jeglichen Zusatz von Chlornatrium genau so groß, als er sein würde, wenn etwa 9,5% desselben in Bezug auf das Kalziumsulfat darin enthalten wären. Bei dieser Konzentration verhält sich dieser sonst positive Katalysator anscheinend ebenso indifferent in Beziehung auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Kalziumsulfates wie Chlorkalzium in Konzentration seiner Lösungen von 0,97 bis 5,66. Von diesem Punkte macht sich dann ein verzögernder Einfluß des Katalysators geltend, der auch hier approximativ seiner Konzentration proportional ist und schließlich sich dem Wert unendlich nähern müßte, so daß für diese Temperatur wenigstens dann nur das Halbhydrat existenzfähig bleibt.

Dieses Verhalten des positiv-negativen Katalysators gelangt auch in der Temperaturänderung zum Ausdruck, dieselbe ist unter den Bemerkungen der Tabelle notiert worden, welche erst eine Zunahme, dann ein Fallen der Temperatur aufweist.

Eine derartige Umkehrung eines positiven Katalysators nach der entgegengesetzten Richtung bei steigender Konzentration habe ich bereits bei der Hydratation des Portland-Zementes beobachtet.<sup>1)</sup> Auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion übt wechselnden Einfluß, — und zwar ebenfalls zuerst beschleunigenden, alsdann verzögernden — Aluminiumchlorid aus. Der Wendepunkt der Beeinflussung dieses Katalysators liegt bei Lösungen des Aluminiumchlorids, deren Prozentgehalt etwas größer als 7 ist, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist.

TABELLE XXII.

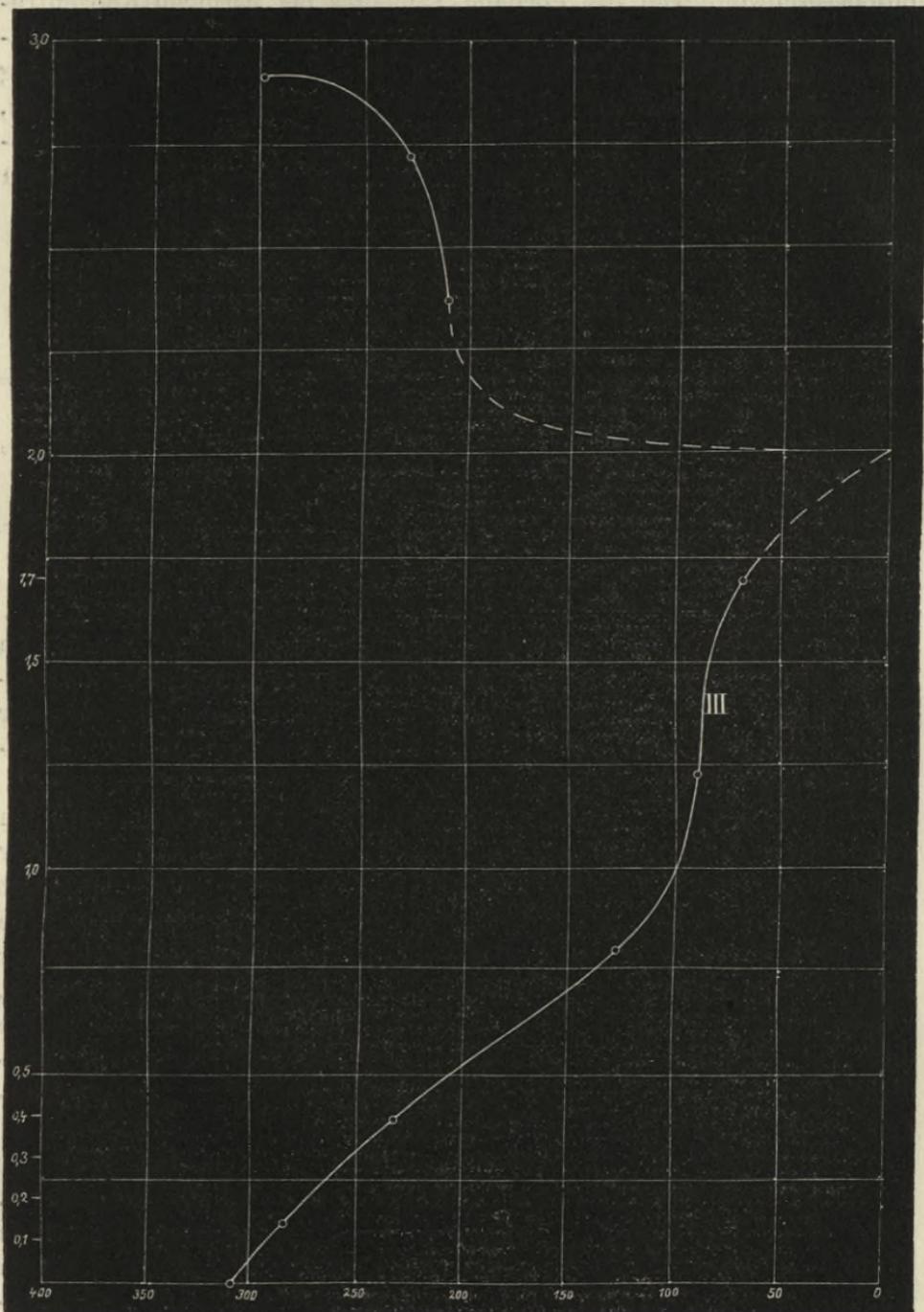
Versuchsreihe mit Aluminiumchlorid:  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

Portland-Cement: D.

$t_{\text{O}}$	$t_{\text{L}}$	$\text{H}_2\text{O}$ - Verwendung	% <sub>L</sub>	% <sub>PC</sub>	$\zeta$	B. B.
19,5°	19,8°	23%	0	0	307'	—
18,4°	18,8°	23 „	7,4	2,36	210'	Z.-T. 17°
17,3°	18,9°	23 „	8,5	2,72	229'	Z.-T. 22°
19,5°	22,2°	23 „	9,0	2,91	299'	—

1) Der Portland-Zement vom physikalisch-chemischen Standpunkte. Leipzig, Quandt u. Händel. 1903. Einige andere derartige Fälle, die Umwandlung eines negativen Katalysators in einen positiven,  $\text{CaCl}_2$ , eines positiven in einen negativen,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , eines indifferenten Stoffes in einen negativen Katalysator,  $\text{NaCl}$ , habe ich ausführlich untersucht und in einer besonderen Abhandlung (Ztsch. für angewandte Chemie, 1903. Nr. 44) dargelegt.

Fig. 4.



Portland-Zement D :  $Al_2Cl_3$ .

Die Intensität der Wirkung des Aluminiumchlorides auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Portland-Zementes bei geringen Konzentrationen seiner Lösung, kommt, wie aus der Tabelle hervorgeht, der des Natriumchlorids auf die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher die Bildung des Kalziumsalses der Ditetrahydroxylschwefelsäure erfolgt, nahezu gleich, und auch die Punkte, an welchen in beiden Reaktionen die Hydratationsgeschwindigkeit den höchsten Wert erreicht, sind bei annähernd gleichem Prozentgehalt des Katalysators — bei 2 bis 3% — zu finden.

TABELLE XXIII.

Versuchsreihe mit Aluminiumchlorid:  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

Portland-Zement: D.

$t_C$	$t_L$	$\text{H}_2\text{O}$ - Verwendung	%L	%PC	$\mathfrak{S}$	B. B.
19,5°	19,8°	23 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0	0	308'	—
21,5°	19,8°	23 „	0,49	0,149	284'	—
18,8°	18,0°	23 „	1,81	0,39	233'	Z.-T. 23°
17,7°	17,5°	23 „	2,50	0,799	127'	—
19,3°	18,4°	23 „	4,00	1,23	91'	Z.-T. 18°
19,7°	18,6°	23 „	5,50	1,70	68'	—

Zur vergleichenden und übersichtlichen Darstellung sind in neben gezeichneten Koordinatensystemen auf den Abszissen die Hydratationszeiten,  $\mathfrak{S}$ , in Minuten und Sekunden ausgedrückt, auf den Ordinaten der Prozentgehalt der Katalysatoren in Bezug auf den Gips und Portland-Zement abgetragen worden. (Fig. 4 u. Fig. 5.)

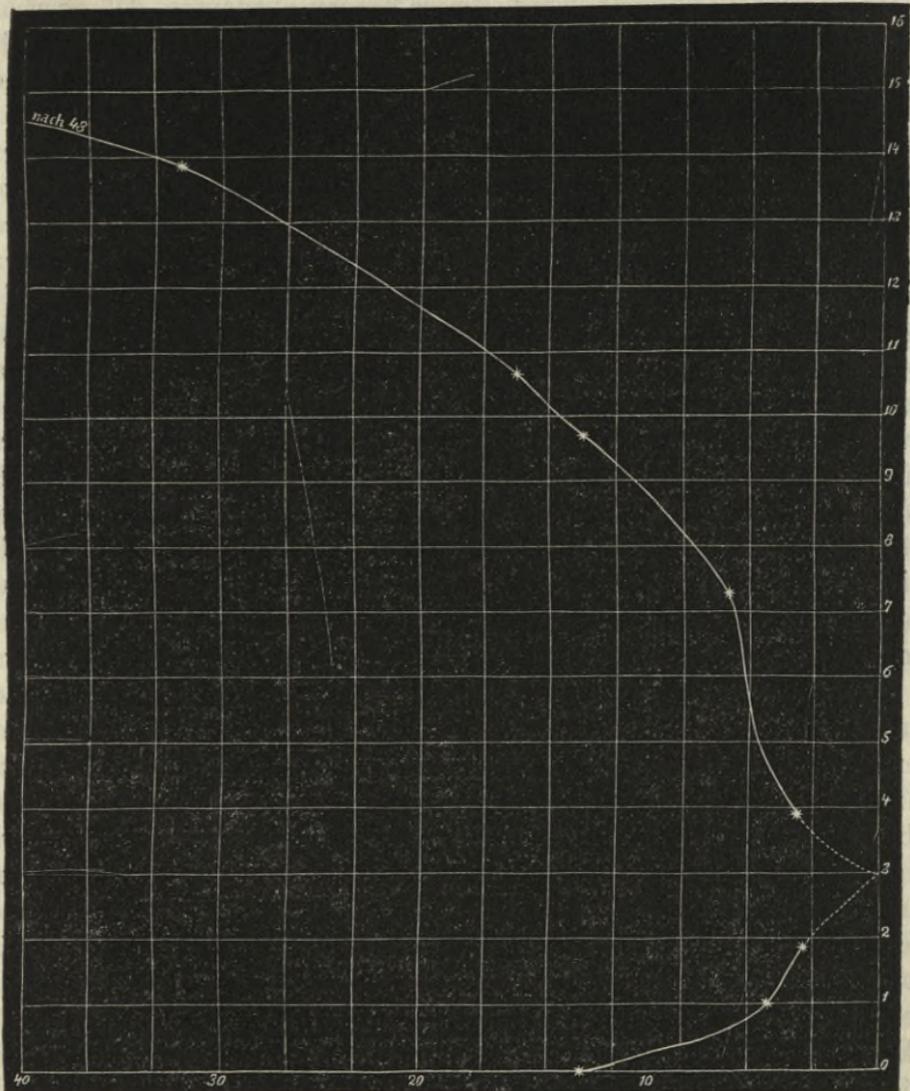
Obwohl hier scheinbar besondere Komplikationen vorliegen, da durch denselben Katalysator erst Beschleunigung, dann Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen wird, so können doch vielleicht gerade aus diesen Vorgängen die Ursachen aufgefunden werden, welche dem positiven, negativen oder positiv-negativ wechselnden Einfluß der Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit zu Grunde liegen, worauf ich schon früher <sup>1)</sup> mit den Worten hinwies: „Vielleicht kann auch diese Tatsache (die wechselnde Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit durch ein und denselben Katalysator) einen Beitrag zu einer sinn-gemäßen Deutung dieser Vorgänge liefern.“

Nun hat VAN T'HOFF die Dampfdruckkurve des Konstitutionswassers des Kalziumsulfates mit Hilfe des oben beschriebenen Tensimeters bestimmt. Dieselbe schneidet sich mit der Kurve für die Maximaltension des reinen Wassers, welche zwar bei niederen Temperaturen höher liegt, in einem Punkte (107,3°); oberhalb desselben hat der vom Gips abgegebene Wasserdampf die größere Spannkraft, während sie unterhalb desselben von dem vom reinen Wasser abgegebenen Wasserdampf übertroffen wird. Daher

1) Baumaterialienkunde, 1900, No. 15/16.

ist oberhalb des Temperaturpunktes  $107,3^{\circ}$  nur die erste Modifikation des Kalziumsulfates, das Halbhydrat, beständig, und unterhalb desselben das normale Kalziumsulfat existenzfähig. Das Halbhydrat wird mit einer seinen variablen Eigenschaften, die von seiner Brennart, Wassergehalt u. s. w. herrühren, entsprechenden Geschwindigkeit die ZULKOWSKI'sche Reaktion

Fig. 5.



Gips, Halbhydrat: NaCl.

vollziehen, und der Wert derselben kann durch Katalysatoren geändert werden. Es erhebt sich nun die Frage, in welchem Sinne diese Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserbindung einwirken, und welche Ursachen ihrem Verhalten zu Grunde liegen. Auf rein theoretischem Wege gelangt VAN T'HOFF zu der Behauptung, daß bei Ver-

wendung z. B. einer gesättigten Chlornatriumlösung der Gips das Wasser aus dieser Salzlösung erst aufnehmen wird bei der Temperatur, bei welcher die Maximaltension seines Konstitutionswassers unter diejenige dieser Salzlösung gesunken ist. Diese Temperatur, bei welcher sich die Kurven der Maximaltension des Gipses und der gesättigten Kochsalzlösungen schneiden, beträgt  $75^{\circ}$ . Vom chemischen Standpunkte, im Sinne der Reaktion von ZULKOWSKI, würde dieser Vorgang bedeuten, daß oberhalb dieser Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratation des Gipses den Nullwert erreicht hat, während sie unterhalb derselben einen meßbaren Wert besitzt.

Aus diesem Verhalten zog ich den Schluß, daß eine gesättigte Kochsalzlösung bei Zimmertemperatur eine Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit hervorrufen müsse; und diese Vermutung wurde durch die oben erwähnten Versuche bestätigt. Sehr angenähert der Konzentration des Katalysators proportional, nimmt zunächst der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit zu, um dann einen Punkt zu erreichen, an welchem dieselbe einen Maximalwert besitzt. Von diesem Punkte an nimmt dann wiederum approximativ der Konzentration des Katalysators proportional der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit ab. Bei Verwendung nicht gesättigter Chlornatriumlösungen wird der Punkt, an welchem der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null ist, oberhalb  $75^{\circ}$  liegen, nämlich da, wo die Kurve der Maximaltension derselben sich mit der des Gipses schneidet; und die Verzögerungen der Reaktionsgeschwindigkeit werden entsprechend kleiner sein, wie die Versuche es zeigen. Bei Verwendung reinen Wassers endlich gelangt man zum Punkte bei  $107,3^{\circ}$  zurück.

Es hat fast den Anschein, daß alle bei geringen Konzentrationen anfangs positiven Katalysatoren bei einem bestimmten Werte ihrer Konzentration, welche für jeden einzelnen variabel sein wird, die Richtung ihrer Wirksamkeit umkehren. Ehe sie aber diesen Zustand erreichen, üben sie auf die Hydratationsgeschwindigkeit einen positiven, beschleunigenden Einfluß aus. Doch scheinen bei dieser Reaktionsbeschleunigung auch noch chemische Ursachen mitzusprechen. Die Beziehungen zwischen Temperatur und Richtung des Einflusses auf die Hydratationsgeschwindigkeit eines solchen Katalysators werden sich so gestalten, daß z. B. eine gesättigte Kochsalzlösung, welche oberhalb  $75^{\circ}$  in das Gebiet der Reaktionslosigkeit eingetreten ist, bei Zimmertemperatur eine größere Verzögerung hervorruft, welche mit steigender Temperatur noch wächst. Je mehr der Punkt, bei welchem Reaktionslosigkeit eintritt, sich  $107,3^{\circ}$  nähert, um so kleiner wird bei gewöhnlicher Temperatur die Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit eines solchen Katalysators sein. Aus dem Gesagten erklärt sich nunmehr ungezwungen die Tatsache, daß bei den verschiedenen anorganischen Hydratationsreaktionen, deren Eigenschaften sonst in vieler Hinsicht identisch sind, ein und derselbe Katalysator

in ganz verschiedenem Sinne einen Einfluß auf die Hydratationsgeschwindigkeit geltend machen kann.

Nach O. DAMMER<sup>1)</sup> bestehen die meisten Kesselsteine aus Anhydrid:  $\text{CaSO}_4$ , aus dem Halbhydrat  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , und aus  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welche je nach der herrschenden Temperatur gebildet werden; nur bei einer Temperatur unter  $120^\circ$  soll sich das normale Kalziumsulfat  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ausscheiden. MRAZEK hat das Vorkommen und die Entstehung von Anhydrid im Kesselstein nachgewiesen. VAN T'HOFF zieht zwar in seinem mehrfach citierten Vortrag aus seinen Versuchen den Schluß, daß der Kesselstein das oberhalb  $107^\circ$  gebildete Halbhydrat ist, während die Bildung des normalen Kalziumsulfates erst unterhalb dieser Temperatur vor sich gehen kann; weist aber neuerdings darauf hin, daß das Halbhydrat im metastabilen Gleichgewichte sich befindet, da, wenn Anhydrid zugegen ist, die Umwandlung in diesen mit größerem Druck bei sehr viel niedriger Temperatur erfolgt.<sup>2)</sup> Tatsächlich haben Analysenergebnisse<sup>3)</sup> ergeben, daß sowohl Hemihydrat als auch Anhydrid, und zwar letzterer zum größten Teile, sich im Kesselstein vorfinden. Die Zusammensetzung des letzteren ändert sich demnach mit den in den Kesseln herrschenden Drucken und Temperaturen.

Die Hydratationsgeschwindigkeit des Kesselsteins aber, selbst wenn er ausschließlich aus Halbhydrat besteht, wird infolge sonstiger kleiner Beimengungen, Magnesia, Eisen, Aluminium, Natriumsalzen eine vom gebrannten Gips verschiedene sein, da ja dieselben sowohl als positive, wie als negative Katalysatoren den Betrag derselben beeinflussen können.

### 3. a.

Ich habe schon der Vermutung Ausdruck gegeben, daß die primär oder sekundär wirkenden, positiven und negativen Katalysatoren sowie das Kalziumsulfat selbst, dessen Hydratationsgeschwindigkeit sie tangieren, stoffliche Veränderungen erleiden, deren Natur bisher noch nicht aufgeklärt ist. Diese Vermutung hat sich nunmehr im bestimmten Sinne bestätigen lassen.

Die Versuche hatten das Resultat ergeben, daß die Hydratationsgeschwindigkeit des zum Teil entwässerten Kalziumsulfates, des Hemihydrates, durch eine Reihe von Stoffen — ich möchte hier gleich einschalten, daß dieselben sämtlich Elektrolyte sind — geändert, beschleunigt oder verzögert werden kann. Außer diesem qualitativen Ergebnis ließen sich die quantitativen Beziehungen, welche zwischen der Konzentration der

1) O. DAMMER, Handbuch der chemischen Technologie, Bd. I.

2) Sitzungsber. Kgl. Akad. Wiss. Berlin 1901. 570—578.

3) O. DAMMER, Handbuch der chemischen Technologie, Bd. I.

verwendeten Lösungen, beziehungsweise der Menge der zugesetzten Stoffe und ihrer Wirkung auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates bestehen, zunächst dahin zusammenfassen, daß eine sich allerdings nur in den äußersten Grenzen haltende Proportionalität stattfindet. Außerdem ist erkennbar, daß in den Fällen, in welchen die Hydratationsgeschwindigkeit des Halbhydrates einen sehr kleinen Wert besitzt, der Katalysator, möge er eine Beschleunigung oder Verzögerung veranlassen, eine größere Wirkung erzielt, als da, wo die Hydratationszeit klein ist; da ferner die Umwandlungsgeschwindigkeit des Hemihydrates in das Dihydrat von der Menge des noch gebundenen Konstitutionswassers abhängig ist, so ist die Wirkung des Katalysators um so stärker, je größer die letztere ist. Ferner macht sich die Beziehung geltend, daß die Beeinflussung für geringere und mittlere Zusätze relativ größer ist, als für große Zusätze, gleichgültig ob dieselben beschleunigender oder verzögernder Natur sind. Schließlich wurde beobachtet, daß, sobald eine bestimmte, von dem sich hydratisierenden Stoffe und dem betreffenden Katalysator abhängige Grenze in der Konzentration seiner Lösung erreicht ist, die Wirkung des Katalysators sich umkehren und statt der erwarteten Beschleunigung eine mit wachsender Konzentration der Lösungen sich steigernde Verzögerung eintritt und umgekehrt; so kann ein in verdünnten Lösungen positiv wirkender Katalysator, wie Natriumchlorid, in konzentrierteren Lösungen auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Kalziumsulfates negative Wirkungen erzielen.

Die Beziehung dieser Hydratation selbst oder die ZULKOWSKI'sche Reaktion zur Temperatur ist die folgende: Sie ist nur möglich unterhalb des Umwandlungspunktes des Dihydrates in das Hemihydrat, nämlich  $107,3^\circ$ ; unterhalb derselben kann das Halbhydrat und reines Wasser nebeneinander nicht bestehen bleiben, wenn nicht zugleich ein Katalysator vorhanden ist. Es wird das Hemihydrat bei der Temperatur sich hydratisieren, bei welcher die Maximaltension seines Konstitutionswassers unter diejenige der „katalytischen“ Lösung gesunken ist; es würde also bei Verwendung einer gesättigten Chlornatriumlösung die Hydratation des Halbhydrates sich erst unter  $75^\circ$  vollziehen bei Anwendung nicht gesättigter Kochsalzlösungen wird der Temperaturpunkt, von welchem ab der Wert der Hydratationsgeschwindigkeit gleich Null ist, oberhalb  $75^\circ$  liegen, nämlich da, wo die Kurven der Maximaltension derselben und des Konstitutionswassers des Hemihydrates sich schneiden, bis man bei Verwendung reinen Wassers wieder zu dem Punkt  $107,3^\circ$  zurückgelangt.

Für jede andere katalytische Lösung wird eine entsprechende Kurve ihrer Maximaltension vorhanden sein müssen, bei deren Schnittpunkt mit der Maximaltension des Konstitutionswassers des Hemihydrates ein Nebeneinanderbestehen desselben mit dem Wasser noch möglich ist.

Unterhalb dieser verschiedenen Umwandlungspunkte innerhalb des

Bereiches der Reaktionsfähigkeit des Halbhydrates gilt auch für die Hydratation desselben die sonst für chemische Reaktionen gültige Regel, daß ihre Geschwindigkeit mit wachsender Temperatur zunimmt, und zwar bei Erhöhung der Temperatur um  $10^\circ$  sich verdoppelt, bezw. sich verdreifacht.

Endlich wurde die für viele andere unter katalytischen Einflüssen stehende Reaktionen geltende Gesetzmäßigkeit<sup>1)</sup>, daß die Wirkung zweier oder mehrerer Katalysatoren teils additiv ist, teils dieselben sich gegenseitig abschwächen — in manchen Fällen so, daß die schließliche Gesamtwirkung gleich Null ist — und daß sie sich in ihrer Wirkung über die Summierung hinaus steigern können, auch für die Hydratationsreaktion des Hemihydrates des Gipses bestätigt.

## b.

Dem Anscheine nach sind diese Tatsachen sehr verwickelter Natur; und auf den ersten Blick scheint es erhebliche Schwierigkeiten zu bieten, die dieselben — sowohl die qualitativen wie die quantitativen — verknüpfenden Ursachen zu erkennen. Es liegt zwar nahe, an analoge organische Hydratationsreaktionen, wie die Inversion des Rohrzuckers und des Salicins, zu denken, und ähnliche Ursachen auch für die Hydratation des Kalziumsulfates geltend zu machen. Bei ersteren Vorgängen ist es die spezifische Eigenschaft einer besonderen Klasse von Stoffen, beziehungsweise eines Teiles derselben, nämlich der Säuren oder Wasserstoffionen, die Hydratationsgeschwindigkeit in einem ganz bestimmten, eindeutigen Sinne zu beeinflussen; und ferner sind für diese Reaktionen bisher nur positive Katalysatoren bekannt geworden. Verzögerungen der Hydratationsgeschwindigkeit durch negative Katalysatoren sind nicht beobachtet worden. A. NOYES und SAMMET<sup>2)</sup> glauben eine neue Hypothese über die Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren bei derartigen Inversionen aufgestellt zu haben, sie vermuten nämlich, daß diese Ionen hydratisiert werden, und daß das von ihnen gebundene Wasser reaktionsfähiger als gewöhnliches Wasser ist; das Wasserstoffion wirke als Wasserüberträger. Ich habe bereits früher<sup>3)</sup> in einer Abhandlung über die molekularen und Ionenreaktionen des Wassers derselben Vermutung, wenn auch mit anderen Worten, Ausdruck gegeben und in Bezug auf die Umwandlung des Formamids in Ameisensäure und Ammoniumhydroxyd<sup>4)</sup>, ein Vorgang, dessen Reaktionsgeschwindigkeit durch Säuren wie durch Basen, und zwar wahrscheinlich in angenäherter Weise proportional der Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen beschleunigt wird, ausgeführt, daß die Ursache dieser Reaktionsbeschleunigung darin zu suchen ist, daß aus dem Hydroxylion des Wassers und

1) Ztschr. phys. Chem. 37. 323. 2) Ztschr. phys. Chem. 41. 22. 3) Chem.-Ztg. 25. 91. 1901. 4) Auch die Umwandlung des Harnstoffs durch Wasseraufnahme in Ammoniumkarbonat dürfte hierher gehören.

dem Wasserstoffion der Säure oder dem Wasserstoffion des Wassers und dem Hydroxylion der Basis nicht dissociiertes, aber sehr reaktionsfähiges Wasser, welches sich gleichsam in statu nascendi befindet, gebildet wird. Demnach ist auch diese Reaktion, wie die Inversion des Rohrzuckers, die Umwandlung der Stärke in Dextrin und etwas Zucker, die Inversion des Salicins in Dextrose und etwas Zucker zu den organischen Hydratationsreaktionen zu zählen, bei denen das Wasser im sekundären Stadium der Reaktion in Molekularform für dieselbe von Bedeutung ist.

Mit einem Schlage dagegen werden die beobachteten komplizierten Tatsachen bei der Hydratation des Kalziumsulfates auf folgende Weise erklärt: sie lassen sich auf den verschiedenen großen Lösungsdruck des sich hydratisierenden Kalziumsulfates in diesen Salzlösungen zurückführen; und wenn man das noch nicht als zureichenden Grund gelten lassen will, vermutlich auf komplexe Ionenbildung. Hierdurch finden die sämtlichen beobachteten, oben erwähnten Tatsachen eine ungezwungene Erklärung; zunächst die sonst bei Reaktionen noch wenig aufgefundene, bisher unerklärliche Erscheinung, daß Reaktionsgeschwindigkeiten durch negative Katalysatoren verzögert werden können; ferner die Regelmäßigkeit, daß die Wirkung des positiven wie negativen Katalysators und seine Konzentration in sehr angenäherter Proportionalität stehen; endlich der Umstand, daß die Wirkung des Katalysators bei einer bestimmten, von seiner Natur abhängigen Konzentration, bezw. Menge umschlägt, so daß statt der erwarteten Beschleunigung nunmehr Verzögerung eintritt; weiterhin die Tatsache, daß bei Anwesenheit von zwei oder mehreren Katalysatoren eine ganz ungewöhnliche Mannigfaltigkeit in der Art ihrer Wirkungen bestehen kann. Auch der Umstand, daß die Wirkung des Katalysators um so stärker ist, je größer der Gehalt an Konstitutionswasser innerhalb der bei den Brennapparaten erreichten möglichen Grenzen ist, kann mit obigen Beziehungen in Zusammenhang gebracht werden; schließlich sind die Temperaturdifferenzen bei der Hydratation auf die Änderung des Lösungsdruckes durch die positiven und negativen „Katalysatoren“ zurückzuführen.

Auf die Beziehungen, welche zwischen der Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses und diesen Salzlösungen bestehen, werfen nun die zu anderen, theoretischen Zwecken unternommenen Untersuchungen von FR. CAMERON und A. SEIDELL<sup>1)</sup> einiges Licht; dieselben erstrecken sich auf die Löslichkeit des Gipses in Lösungen einiger Salze, welche den Charakter der Elektrolyte haben, z. B. von Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kalziumchlorid, Magnesiumchlorid, und zwar bei bestimmter Temperatur, 23—26°. Die Lösungen wurden argentometrisch auf Ag und gravimetrisch auf  $\text{SO}_4$  untersucht. Das Hauptergebnis ist zunächst, daß die Lösungstension des Gipses in diesen elektrolytischen Salzlösungen

1) Journ. Phys. Chem. 1901. 5. 556 u. 643.

größer oder kleiner sein kann, als in reiner Wasserlösung, und daß dieselbe in Lösungen von wechselnder Konzentration keine Konstante ist, sondern daß sie eine variable Größe darstellt. In den Einzelheiten wurde von CAMERON und SEIDELL folgendes ermittelt: in Bezug auf das Chlornatrium fanden sie, daß unterhalb  $37,5^\circ$  die Löslichkeitskurven, welche die Beziehung zwischen der gelösten Menge Gips und der Konzentration der Lösung von Chlornatrium bei konstanter Temperatur ausdrücken, ein Maximum aufweisen; daß derselbe bei  $23^\circ$  einem Gehalt von 135—140 g Chlornatrium im Liter entspricht, wobei die Löslichkeit des Gipses etwa 9,3 g oder 7,4 g Anhydrid im Liter beträgt.<sup>1)</sup> Sehr bemerkenswert ist das Resultat, daß bei höheren Temperaturen das Maximum zweifelhaft ist, und daß die Auflösungs geschwindigkeit des Gipses ziemlich klein ist. N. ORLOW<sup>2)</sup> konstatierte ebenfalls die Erhöhung der Löslichkeit des Kalziumsulfates in verdünnten Lösungen von Chlornatrium und erklärt sie durch Bildung eines Ionenkomplexes von der Form  $\text{NaCl}, \text{NaSO}_4'$ . Ferner wurde in Bezug auf das Magnesiumchlorid festgestellt, daß die Löslichkeit des Gipses in Lösungen desselben erheblich größer als in reinem Wasser ist, und ein ziemlich ausgesprochenes Maximum bei einem Gehalt von 105 g Magnesiumchlorid im Liter vorhanden ist, welches ungefähr demselben Gehalte an Chlor, wie auch das bei Chlornatrium beobachtete, entspricht; daß jedoch die maximale Löslichkeit von der des Chlornatriums verschieden ist, da dieselbe 8,8 g im Liter beträgt. Ferner ist der Gips in Lösungen von Kalziumchlorid erheblich weniger löslich, als in reinem Wasser; und zwar ist die Abnahme der Löslichkeit bis zu einem Gehalt von 2% Kalziumchlorid viel größer als bei höheren Konzentrationen. Was Natriumsulfat anbetrifft, so ist in sehr verdünnten Lösungen die Löslichkeit des Gipses kleiner als in Wasser, doch nimmt dieselbe mit steigenden Konzentrationen von Natriumsulfat zu und überschreitet sogar die Löslichkeit in reinem Wasser.

In allen diesen Fällen ist die Menge der festen Masse ohne irgendwelchen Einfluß auf diese Löslichkeitsverhältnisse.

Über die Ursachen dieser Löslichkeitsvermehrung oder -Verminderung sind FR. CAMERON und A. SEIDELL anfangs der Ansicht, daß weder die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes den gefundenen Tatsachen gerecht zu werden vermag, worauf später noch zurückgekommen werden soll, noch die Annahme der Existenz komplexer Ionen zu

1) Gegenüber den in den verschiedenen anorganischen Lehr- und technologischen Handbüchern vorkommenden Angaben, daß die Auflösung des Dihydrates des Gipses in reinem Wasser im Verhältnis 1:400 vor sich geht, fanden die oben genannten Autoren, daß der Lösungsdruck dieses Hydrates um einiges kleiner ist; nach ihnen löst sich 1 Teil Gips in 372 Teilen reinen Wassers bei  $26^\circ$  auf, wobei Volumkontraktion stattfindet. Das spezifische Gewicht einer bei  $26^\circ$  gesättigten Lösung von Dihydrat in reinem Wasser beträgt 1,0026, bei  $31^\circ$  1,0031. Die Lösungstension des Dihydrates wird aber voraussichtlich von der des Hemihydrates übertroffen werden.

2) Journ. russ. phys. chem. Ges. 34. 949.

einer Erklärung, besonders des Auftretens des Maximums, führt, und vermuten einen Zusammenhang dieser Erscheinungen mit der Kontraktion des Lösungsmittels. Auf Grund weiterer Untersuchungen neigen sie doch der Meinung zu, daß die von A. NOYES<sup>1)</sup> angegebene Bildung komplexer Ionen dabei eine Rolle spielt und ferner die Kondensation des Lösungsmittels von Bedeutung ist.

## c.

Nun werde ich zunächst die Resultate von FR. CAMERON und A. SEIDELL über den verschiedenen großen Lösungsdruck des Gipses in diesen elektrolytischen Salzlösungen mit den meinigen über die Beschleunigung oder Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses durch eben dieselben Stoffe vergleichen. Die Hydratationsgeschwindigkeit eines sich hydratisierenden Stoffes ist, wenn er überhaupt die Eigenschaft der Hydratation besitzt, worauf schon LE CHATELIER<sup>2)</sup> hingewiesen hat, um so größer, je erheblicher seine Lösungstension gegen das Wasser ist; und es ist nunmehr hinzuzufügen, daß durch solche Stoffe, welche seine Löslichkeit erhöhen, die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigt, während durch Stoffe, welche seine Löslichkeit zu vermindern im stande sind, dieselbe verzögert wird.

Außerdem ist in Betracht zu ziehen, daß diese Löslichkeitsverminderung und -Vermehrung und damit Beschleunigung oder Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit nicht nur von der Natur dieser Elektrolyte, sondern von ihrer Menge bezw. Konzentration abhängig ist.

Gemäß dem variablen Lösungsdrucke des Gipses in Lösungen von Natriumchlorid muß die Hydratationsgeschwindigkeit des ersteren durch geringe Mengen dieser Elektrolyten beschleunigt werden, um bei einer bestimmten Konzentration der Salzlösung — etwa 6% — eine Maximalgeschwindigkeit, welche dem Maximum der Löslichkeit entspricht, zu erreichen, welchem dann wiederum eine mehr oder weniger schnell verlaufende Abnahme beider Werte folgt. Die Lösungstension des Gipses in den Lösungen von Chlornatrium und damit die Beschleunigung seiner Hydratationsgeschwindigkeit steigt zunächst mit wachsender Konzentration — 0,6% bis 5,66% oder 0,288% bis 2,91% in Bezug auf den Gips an; alsdann beginnt eine Verringerung der Löslichkeit des Gipses und damit eine Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit — etwa von 7,4% an der Chlornatriumlösung oder 3,84% in Bezug auf den Gips ausgedrückt —, welche wiederum sehr angenähert proportional der steigenden Konzentration der Lösungen abnimmt. Bei Verwendung von ungefähr 16,5% Chlornatriumlösung an dürfte die Lösungstension des Gipses und seine Hydratationsgeschwindigkeit den gleichen Wert haben, wie wenn

1) Ztschr. phys. Chem. 36. 61.

2) Annal. des Mines 1892. Tonindustrie-Zeitung 1899, 1032.

überhaupt kein Chlornatrium in der Lösung vorhanden gewesen wäre. Ist der Gehalt an Chlornatrium noch größer, so nimmt der Lösungsdruck des Gipses weiter ab, womit eine mit steigender Konzentration der Lösungen in angenäherter Proportionalität gehende Verminderung der Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses verbunden ist. Diese Beziehung zwischen Löslichkeitsvermehrung bzw. Verminderung und Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit läßt sich bis zur Verwendung von bei Zimmertemperatur gesättigten Chlornatriumlösungen verfolgen. Der Temperatureinfluß auf dieselbe, beispielsweise Erhöhung derselben, gestaltet sich so, daß beide Werte — Lösungstension wie Hydratationsgeschwindigkeit — in demselben Sinne wie bei Zimmertemperatur zunehmen, wenn hierbei eine obere Grenze von etwa 40° nicht überschritten wird. Alsdann wird diese Beziehung allerdings dadurch gestört, daß die Maximaltensionen des Konstitutionswassers des Gipses und der Chlornatriumlösungen ihren Einfluß geltend zu machen beginnen.

Am stärksten beeinflussen die Löslichkeit des Gipses, und damit seine Hydratationsgeschwindigkeit, Lösungen von Kaliumsulfat und Natriumsulfat im positiven Sinne, wenn auch sehr verdünnte Lösungen die umgekehrte Wirkung auszuüben scheinen. Aber schon bei Verwendung von 0,3% Lösungen z. B. von Kaliumsulfat, macht sich eine Vermehrung des Lösungsdruckes und der Hydratationsgeschwindigkeit geltend, welche sich bei der zehnfachen Vermehrung von Kaliumsulfat so steigert, daß wenigstens letzterer Wert kaum meßbar ist. Derselbe ist aber auf mindestens das Vierzehnfache seines ursprünglichen Wertes gestiegen.

Nicht ganz übereinstimmend sind die Resultate, welche sich aus dem Vergleiche der Beeinflussung der Löslichkeit des Gipses durch Kalziumchloridlösungen nach FR. CAMERON und A. SEIDELL und seiner Hydratationsgeschwindigkeit durch erstere nach meinen Versuchen ergeben. Während FR. CAMERON und A. SEIDELL fanden, daß der Lösungsdruck des Gipses in Lösungen von Chlorkalzium kleiner als in reinem Wasser ist, und erst in höheren Konzentrationen sich wiederum dem Werte dem reinem Wasser gegenüber nähert, und demgemäß eine Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit festgestellt werden mußte, hatten meine Versuche mit wasserfreiem Kalziumchlorid gezeigt, daß dasselbe zu den indifferenten sich verhaltenden Stoffen zu zählen ist. Die Verringerung der Löslichkeit des Kalziumsulfates in Chlorkalziumlösungen erklärt sich leicht aus dem Massenwirkungsgesetz, dessen mathematischer Ausdruck ist:

$$a \cdot b = c \cdot k$$

wo im vorliegendem Falle

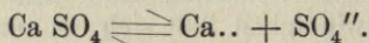
a die Konzentration der Ca<sup>..</sup>-ionen

b die Konzentration der SO<sub>4</sub>''-ionen

c die Konzentration des nicht dissociierten Kalziumsulfates

k eine Konstante

bedeutet. Setzt man einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Kalziumchlorid der Lösung von Kalziumsulfat, in welcher zugleich festes Kalziumsulfat vorhanden ist, hinzu, so besteht ein zusammengesetztes Gleichgewicht; denn einmal muß sich das feste Salz mit dem gelösten, nicht dissociierten in der Gleichgewichtslage befinden, und ferner herrscht Gleichgewicht zwischen diesem und den Ionen des Salzes:



Wird nun noch mehr von der Chlorkalziumlösung hinzugesetzt, so wird zwar das erste Gleichgewicht nicht tangiert, wohl aber das zweite, indem durch die Menge der Ca..-ionen der Faktor a und dementsprechend der Faktor c sich entsprechend vergrößert. Da nun schon die Lösung in Bezug auf das nicht dissocierte Baryumsulfat übersättigt war, so wird leicht das Löslichkeitsprodukt für das Kalziumsulfat überschritten, oder mit andern Worten, der Lösungsdruck des Kalziumsulfates verringert. Wie neue Versuche zeigten, blieb dieses Resultat bestehen; erst bei Verwendung sehr konzentrierter Lösungen — von etwa 10% an — macht sich eine geringe Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit bemerkbar. Die Ursache dieser nicht ganz vollständigen Übereinstimmung zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit bei dem Kalziumchlorid ist wahrscheinlich darin zu finden, daß hier eine Komplikation der Vorgänge dadurch eintritt, daß wasserfreies Kalziumchlorid selbst einer Hydratationsreaktion unterliegt.

Dagegen fanden F. CAMERON und A. SEIDELL in Bezug auf ein von mir noch nicht untersuchtes Salz, Magnesiumchlorid, das bereits erwähnte Resultat, nämlich, daß die Lösungstension des Gipses in verdünnten Lösungen von Magnesiumchlorid bis zu einem Gehalt von 105 g  $\text{MgCl}_2$  im Liter größer als in reinem Wasser ist. Wie nachträgliche Versuche zeigten, wird durch Magnesiumchlorid die Hydratationsgeschwindigkeit des Kalziumsulfates beschleunigt, durch 10% Lösungen dieses Elektrolyten wird die Hydratationszeit etwa um ein Drittel verkürzt.

Andererseits haben frühere Versuche älterer Autoren<sup>1)</sup> ergeben, daß der Lösungsdruck des Gipses in verdünnten Lösungen von Chlorammonium noch größer als in denjenigen von Magnesiumchlorid ist; auch hier zeigte sich der Parallelismus zwischen größerer Löslichkeit und Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit; gemäß der größeren Löslichkeitsvermehrung, welche diejenige durch Magnesiumchlorid übertrifft, wird durch etwa 10% Ammoniumchloridlösungen die Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses um zwei Drittel vergrößert. Es läßt sich leicht voraussagen, daß Lösungen von Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumazetat, welche die Löslichkeit des Hemihydrates erhöhen<sup>2)</sup>, seine Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigen werden.

1) O. DAMMER. Handbuch der chem. Technologie.

2) Jour. pr. Ch. (2) 35. (1887).

Diejenigen Elektrolyte, welche die Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses nicht beeinflussen, weder verzögern noch beschleunigen, rufen auch keine Löslichkeitsvermehrung oder -Verminderung hervor.

Über die Ursachen der Löslichkeitsvermehrung und -Verminderung des Gipses in diesen elektrolytischen Salzlösungen kann folgendes gesagt werden: Auf der Basis des Massenwirkungsgesetzes, mit Hilfe der allgemeinen Löslichkeitsbeziehungen<sup>1)</sup> zwischen Elektrolyten, kann diese Löslichkeitsänderung nicht im vollen Umfange erklärt werden. Denn dieselben besagen nur, daß Stoffe, welche eines der Ionen des festen Stoffes aus der Lösung entfernen, die Löslichkeit erhöhen, während solche, welche ein Ion mit dem festen Stoffe gemeinsam haben, dieselbe erniedrigen. Auf die genannten Elektrolyten, welche eine Löslichkeitsverschiebung nach der positiven oder negativen Seite veranlassen, treffen diese Beziehungen nicht immer zu. Es besitzt daher die von A. NOYES gegebene, von F. CAMERON und A. SEIDELL zuletzt aufgenommene Vermutung, daß komplexe Ionenbildung als Ursache aufzufassen ist, einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit. Es existiert nämlich noch ein anderer Weg, auf welchem ein Ion aus der Lösung zum Verschwinden gebracht werden kann und somit die Löslichkeit des betreffenden festen Stoffes vermehrt werden muß. Es geschieht dies durch den Übergang des Ions in eine zusammengesetzte oder komplexe Verbindung. Beispielsweise ist der Lösungsdruck der Silbersalze in Lösungen von Cyankalium größer als reinem Wasser gegenüber, weil die Ionen des Silbers sich mit den Cyanionen zu dem komplexen Ion der Silbercyanwasserstoffsäure  $\text{HAg}(\text{CN})_2$  vereinigen. Diese komplexe Bildung hat zur Folge, daß die Konzentration der Silberionen so stark verringert wird, daß der Wert des Löslichkeitsproduktes nicht mehr erreicht wird. Damit dieser Vorgang geschieht, muß eine neue Menge des festen Stoffes in Lösung gehen. Es kann also die erhöhte Löslichkeit eines sonst schwerlöslichen Stoffes auf die Vereinigung eines seiner Ionen in eine Verbindung, die als komplexes Ion bezeichnet werden muß, bequem zurückgeführt werden. Ferner haben so LE BLANC und A. NOYES<sup>2)</sup> die gegenseitige Löslichkeitsvermehrung von Kaliumnitrat und Bleinitrat durch die Bildung komplexer Ionen erklärt. Das ist gerade ein Fall, bei dem die Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines gleichionigen Salzes, wodurch sonst Löslichkeitserniedrigung hervorgerufen wird, gesteigert wird. Auch die Tatsache, daß die Lösungstension des Quecksilberchlorids in salzsäurehaltigem Wasser größer ist als in reinem Wasser, gehört zu diesen anomalen Löslichkeitserscheinungen. NERNST<sup>3)</sup> macht darauf aufmerksam, daß es sich nur um scheinbare Ausnahmen des allgemeinen Gesetzes

1) W. OSTWALD, Grundriß. 3. Auflage.

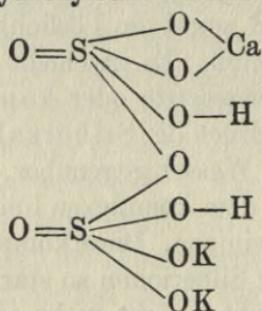
2) Ztschr. phys. Chem. 6. 385. (1890.)

3) W. NERNST, Theoretische Chemie, 2. Auflage.

handelt. Denn, indem die Bildung neuer komplexer Ionen stattfindet, wird das Löslichkeitsproduct durch den Zusatz des gleichionigen Salzes nicht vergrößert, sondern verkleinert, da eine Addition einer Ionengattung durch den Zusatz stattfindet.

Wie die Untersuchungen von FR. CAMERON und A. SEIDELL ergeben haben, scheinen diese anomalen Löslichkeitsverhältnisse von Stoffen im festen Aggregatzustande in elektrolytischen Salzlösungen eine weitere Ausdehnung, als man anfangs anzunehmen geneigt war, zu haben, und ich glaube, daß weitere Versuche nach dieser Richtung, z. B. über die Löslichkeitsvermehrung oder -Verminderung anderer technisch wichtiger Stoffe, z. B. des Portlandzementes, des gebrannten Kalkes, des Glases in solchen elektrolytischen Salzlösungen sowohl chemisch höchst interessante, als auch technisch wichtige Ergebnisse zeitigen werden.

In einem weiteren Falle, dem Zusammentreffen von Kalziumsulfat und Kaliumsulfat ist schon früher Analoges vermutet worden. Einem Hinweise von GMELIN nachgehend, fand SCHOTT<sup>1)</sup>, daß das Kalium- und Kalziumsalz zu einer neuen „Verbindung“ zusammentreten, welcher als einem Derivat der Ditetrahydroxylschwefelsäure das Schema zuzuschreiben



ist. ZULKOWSKI<sup>2)</sup> erblickt die Ursache der sehr schnell verlaufenden Hydratation und Erhärtung dieses Gemisches in der leichten Kristallisierbarkeit der entstehenden neuen „Verbindung“.

Es ist bemerkenswert, daß auch längere Zeit über 130° erhitztes Kalziumsulfat, sog. totgebrannter Gips, unter geringem Zusatz von Kaliumsulfat der Hydratations- und Erhärtungsreaktion unterliegt. Voraussichtlich wird durch den Zusatz von Kaliumsulfat der Lösungsdruck des Gipses so weit erhöht, daß eine und zwar mit ziemlich großer Geschwindigkeit verlaufende Hydratation stattfinden kann.

Es sind demnach hinreichende Gründe vorhanden, welche für die Annahme der Existenz komplexer Ionen, woraus dann die Löslichkeitsvermehrung des Gipses hergeleitet werden kann, sprechen. Da für die Verminderung des Lösungsdruckes des Gipses eine solche Annahme nicht statthaft ist, haben FR. CAMERON und A. SEIDELL zur Erklärung dieser

1) Tonindustrie-Zeitung 23. 1251 (1899).

2) Baumaterialienkunde. VI. 14. (1901).

Erscheinung dieselbe noch mit einer Kondensation oder Kontraktion des Lösungsmittels in Zusammenhang gebracht.

Nebenbei sei bemerkt, daß sich aus der Löslichkeitsvermehrung des Gipses in Lösungen von Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid weiter ergibt, daß das Löslichkeitsprodukt des Kalziumsulfates nicht vollständig überschritten werden kann, sobald sich Ionen dieser Salze in der Lösung befinden oder entstehen.

Die Frage, ob ein Katalysator in der festen oder in der gelösten Form die stärkere katalytische Kraft besitzt, ist dahin zu beantworten, daß der Katalysator im festen Aggregatzustande in viel geringerem Maße wirksam ist, als im gelösten; denn, mögen die Ursachen der Vergrößerung oder Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Katalysatoren sein welche sie wollen, so wird jedenfalls doch im gelösten Zustande eine innigere Berührung mit dem Gips erreicht werden, als im festen.

Aber gerade diese Tatsachen können als Beweis für die Behauptung gelten, daß die Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses im positiven oder negativen Sinne auf seinen variablen Lösungsdruck in den katalytischen Lösungen, welche zugleich elektrolytische sind, zurückzuführen ist.

Wenn man aber auch die Vergrößerung der Lösungstension des sich hydratisierenden Stoffes als Ursache der Beschleunigung seiner Hydratationsgeschwindigkeit, oder die Verringerung des Lösungsdruckes als Ursache der Verzögerung des ersteren noch nicht als zureichenden Grund anerkennen will, so kann man weitergehend die mit großer Wahrscheinlichkeit bestehende Vermutung aussprechen, daß die letzte Ursache der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit in der Bildung komplexer Ionen für die Fälle, welche mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes nicht erklärt werden können, ihrer Verringerung in einer Kontraktion oder Kondensation des Lösungsmittels zu suchen ist.

Was gerade die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit, welche parallel mit der Vergrößerung des Lösungsdruckes geht, anbetrifft, so erscheinen die gegebenen Erklärungen besonders einleuchtend, wenn man den Wirkungsgrad positiver und negativer Katalysatoren im gelösten und festen Aggregatzustand in Betracht zieht. Dann ist selbstverständlich, daß das Massenwirkungsgesetz und für besondere Fälle die Bildung komplexer Ionen in größerer Konzentration erst dann wirksam werden kann, wenn sich eine größere Menge des Katalysators aufgelöst hat. Ist komplexe Ionenbildung erfolgt, so muß zur Herstellung des chemischen Gleichgewichtes von neuem der Katalysator in Lösung gehen.

Wird aber ein Katalysator gleich im gelösten Zustand angewendet, so können diese Vorgänge sogleich von statten gehen; daher stammt das schnelle Anwachsen des Betrages des Lösungsdruckes und die damit im

Zusammenhang stehende Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit. Aber auch für die Vermutung, daß die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit mit einer Kondensation des Lösungsmittels in Verbindung steht, kann durch diese Tatsachen gestützt werden; denn auch diese Kontraktion muß mit dem Anwachsen der Menge des negativen Katalysators in der Lösung zunehmen, was in viel schnellerem Maße bei Anwendung eines gelösten Katalysators als eines im festen Aggregatzustande geschieht.

Ein Fall, welcher auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes nicht erklärt werden kann, ist die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates (Stuckgips) und seiner zweiten anhydridischen Modifikation (Estrichgips) durch Zusatz von Natrium- und Kaliumsulfat; da ja der Gips mit diesen Katalysatoren ein gemeinsames Ion besitzt, so müßte eine Löslichkeitsverringerung und demnach eine Verminderung der Hydratationsgeschwindigkeit erwartet werden. Da gerade das Gegenteil der Fall ist, so muß die Bildung eines komplexen Ions, von einer Ditetrahydroxylschwefelsäure sich herleitend, als Ursache der Beschleunigung und Löslichkeitsverringerung erkannt werden. Das gleiche gilt für die beschleunigende Wirksamkeit des Aluminiumsulfates.

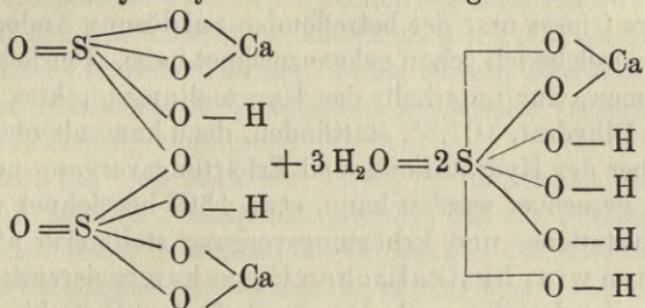
Ohne Zweifel hängen nun auch die Wirkungen mehrerer Katalysatoren, mögen sich ihre Wirkungen einfach addieren oder sie sich über die Summierung hinaus verstärken, oder sich gegenseitig abschwächen, mit den Änderungen der Lösungstension des Gipses zusammen, wenn auch hier die Löslichkeitsbeziehungen sehr kompliziert und nicht in der Weise übersichtlich sind, wie bei der Anwendung eines positiven oder negativen Katalysators.

#### d.

Die gewonnene Erkenntnis über die Löslichkeitsänderung des Gipses in diesen elektrolytischen Salzlösungen läßt nun auch die Möglichkeit zu, über den Hydratations- und Erhärtungsvorgang desselben ein der Wirklichkeit angenähertes Bild sich zu konstruieren. Der Vorgang besteht in mehr, als in einer Verfilzung von Gipskristallen und dadurch erfolgenden Bildung einer zusammenhängenden Masse.

Zunächst ist aus diesen Tatsachen der auch in technischer Beziehung höchst wichtige Schluß zu ziehen, daß das feste Hemihydrat des Gipses erst in Lösung gehen muß, bevor die Reaktion mit dem Wasser erfolgen kann. Ferner ist erkennbar, daß eine Löslichkeitsvermehrung des Gipses eine größere Hydratationsgeschwindigkeit zur Folge hat, während eine Löslichkeitsverminderung diesen Wert verringert. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß allgemein ein fester Stoff sich um so schneller hydratisiert, je größer seine Lösungstension dem Wasser gegenüber ist. In der Lösung

erfolgt alsdann, wofür untrügliche Zeichen sprechen, eine exothermische Reaktion. Das bereits im ersten Abschnitt erwähnte ZULKOWSKI'sche Schema, nach welchem das als Kalziums Salz einer Ditetrahydroxylschwefelsäure aufzufassende Halbhydrat unter Bindung von 3 Molekülen Wasser in das einer Hexahydroxylschwefelsäure übergeht nach der Gleichung:



kann diese Reaktion veranschaulichen.

Im Falle einer Löslichkeitsvermehrung durch einen Elektrolyten tritt die Bildung einer komplexen „Verbindung“ ein. Ist dann das Löslichkeitsprodukt des Kalziumsalzes der Hexahydroxylschwefelsäure überschritten, so findet die als sekundärer Umstand anzusehende kristallinische Abscheidung derselben aus der übersättigten Lösung statt. Weiterhin erfolgt dann in einer Periode, die wohl am besten als Erhärtungsperiode bezeichnet werden kann, eine gegenseitige Verwachsung und Verklammerung der Gipskristalle, welche die erwünschte Verfestigung des erhärteten Gipses zur Folge hat. Doch sind letztere Vorgänge nur Begleiterscheinungen des Erhärtungsvorganges; als letzte Ursache ist die Bildung einer verdünnten, festen Lösung, nämlich des Wassers, welches als Kristallisations- oder Konstitutionswasser bezeichnet wird, in dem Kalziumsulfat aufzufassen.

Im weiteren Verlaufe dieser Periode findet eine eigentümliche Umwandlung statt, worauf VAN'T HOFF<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht hat. Derselbe stellt fest, daß das Wasser, welches in der Verbindung vorhanden ist, sich so verteilt, daß der eine Teil mehr Wasser erhält, und zum gewöhnlichen wasserhaltigen Gips, oder nach der Auffassung von ZULKOWSKI das Kalziumsalz der Hexahydroxylschwefelsäure wird, während der andere Teil sein Wasser abgibt und sich in Anhydrid verwandelt. Das technischerseits als Stuckgips bezeichnete Produkt, welcher längere Zeit, 8—10 Jahre aufbewahrt worden ist, ist zum Teil, wie es VAN'T HOFF mit Hilfe des Dilatometers nachgewiesen hat, in gewöhnlichen Gips und Anhydrid gespalten.

Auch in der Natur sind häufig Dihydrat des Gipses und der Anhydrit nebeneinander in direkter Berührung, während das Hemihydrat, offenbar eine unbeständige Verbindung, in der Natur nie erscheint.

1) VAN'T HOFF: Vortrag über Gips. Tonindustrie-Zeitung 1902. 38.

Die oben angeführte Darstellung des Hydratations- und Erhärtungsvorganges wird auf denselben bei gewöhnlicher Temperatur auch bei Gegenwart von elektrolytischen, „katalytisch“ wirkenden Salzlösungen zutreffen; in Temperaturgebieten, welche sehr viel über Zimmertemperatur liegen, treten infolge des Einflusses der Maximaltensionen das Konstitutionswasser des Gipses und der betreffenden Salzlösung Änderungen des Vorganges ein, welche ich schon gekennzeichnet habe. Der letztere kann, streng genommen, nur unterhalb des Umwandlungspunktes des Halhydrats in das Dihydrat,  $107,3^\circ$ , stattfinden, doch kann als obere Grenze, diesseits welcher der Hydratations- und Erhärtungsvorgang noch zu den Möglichkeiten gerechnet werden kann, etwa  $130^\circ$  bezeichnet werden.

Der Hydratations- und Erhärtungsvorgang stellt sich also als ein auf chemischen wie physikalischen Ursachen basierender Vorgang dar, allerdings ist derselbe nach der physikalischen Seite hin deutlicher beschrieben im Sinne des KIRCHHOFF'schen Wortes, und daher aufgeklärt, weshalb auch die physikalischen Ursachen zuerst erkannt wurden; der Forschung einer späteren Zeit wird es voraussichtlich vorbehalten sein den physikalischen wie chemischen Ursachen eine gemeinsame Grundlage zu geben.

Ich möchte an dieser Stelle gleich bemerken, daß auch die katalytischen Beeinflussungen der Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzementes durch positiv oder negativ wirkende Substanzen auf analoge Ursachen zurückzuführen sind. Hier sei nur das Folgende angedeutet: Die Beziehungen, welche zwischen Lösungstension, Löslichkeitsvermehrung und -Verminderung und der Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzementes bestehen, sind allerdings viel verwickelter als bei der Hydratation des Kalziumsulfates; schon aus dem Grunde, weil bis jetzt noch nicht sicher die Verbindungen, welche hier der Hydratationsreaktion unterliegen, angegeben werden können. Auch die Beeinflussungen der Temperatur, des Feuchtigkeitsgehalts der Luft<sup>1)</sup> auf die Hydratationsgeschwindigkeit, der Umstand, daß der Grad der Feinung dieselbe tangiert, die Verwendung des technisch zur Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit verwendeten Dihydrates des Gipses lassen sich von den Löslichkeitsverhältnissen herleiten. Vermutlich gibt die Untersuchung derselben auch eine befriedigende Antwort auf die noch nicht ganz erledigte Frage, welche Stoffe bei der Hydratation des Portlandzementes in Betracht kommen. Als Ursache der Löslichkeitsvermehrung in diesen elektrolytischen Salzlösungen ist wohl auch hier die Bildung komplexer Ionen zu betrachten. Endlich kann auch der vielumstrittene Punkt, ob und in welcher Weise das Meerwasser auf den Portlandzement einwirkt, von diesem Gesichtspunkt aus von neuem der Diskussion unter-

1) W. BÜSING und SCHUMANN, der Portlandzement und seine Anwendungen.

zogen werden. Denn das Seesalz, welches je nach der Örtlichkeit des Meerwassers bis zu 4% betragen kann, enthält solche Elektrolyte, wie Chlornatrium, Chlorkalzium, Chlormagnesium, schwefelsaure Magnesia, schwefelsauren Kalk und andere mehr. Rein physikalische und mechanische Ursachen sprechen bei einer Einwirkung des Meerwassers auf den Portlandzement allerdings auch mit; und infolge des Zusammenwirkens so vieler Faktoren haben sowohl die durch die Erfahrung gewonnenen Tatsachen wie gelegentlich angestellte Versuche bisher keine eindeutige Erklärung zugelassen.

Bis jetzt hat sich auch der Verein der deutschen Portlandzement-Fabrikanten auf den Standpunkt gestellt, daß die Chemie bisher keine ausreichenden Mittel kennt, um die Wirkungen des Meerwassers auf Seebauten von Portlandzement vollständig klar zu legen.<sup>1)</sup> Allerdings können Laboratoriumsversuche, welche ja wesentlich die chemischen Ursachen der Einwirkung erkennen lassen dürften, nicht vollständig der Wirklichkeit der Praxis entsprechen, da ja die physikalischen und mechanischen Ursachen nicht berücksichtigt werden können.<sup>2)</sup>

Auf die besprochenen anorganischen Hydratationsreaktionen, besonders auf die des Kalziumsulfates scheint die bekannte Bemerkung von W. RICHARDS<sup>3)</sup> zuzutreffen, welche er in Bezug auf die Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride gemacht hat, nämlich, daß sich die Fälle mehren, bei denen eine Reaktion nach tieferem Eindringen in den Verlauf derselben aus der Reihe der unter dem Namen „Katalyse“ zusammengefaßten Vorgänge gestrichen werden kann.

1) BÜSING und SCHUMANN, a. a. O.

2) In meiner Abhandlung: über die Einwirkung des Meerwassers auf den Portlandzement habe ich die Ursachen derselben angegeben. (Tonindustrie-Zeitung 27. 132. 1903). Die wesentlichsten sind physikalisch-chemischer Natur; sie sind in Änderungen des Betrages des Lösungsdruckes des Portlandzements in der elektrolytischen Lösung „Meerwasser“ zu suchen.

3) Ztschr. phys. Chem. 40. 385. 1901.

### III.

## Über die Hydratation der zweiten anhydridischen Modifikation. (Estrichgips.)

#### 1.

Meine Untersuchungen über den Gips haben sich bisher auf diejenige Modifikation desselben erstreckt, welche technischerseits als „Stuckgips“ bezeichnet wird, in wissenschaftlicher Beziehung den Namen „Hemihydrat“, —  $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , führt, da er noch ungefähr 6% Konstitutionswasser enthält. Der Umwandlungspunkt des natürlichen Bihydrates in das Halbhydrat liegt, genau genommen, bei  $107,3^\circ$ . VAN'T HOFF<sup>1)</sup> macht darauf aufmerksam, daß diese Umwandlung, wenn sie noch nicht stattgefunden hat, erst bei  $120^\circ$  anfängt, sobald sie aber einmal eingetreten ist, sich bei  $107,3^\circ$  bereits wiederholt. Jedoch beziehen sich diese Temperaturangaben auf Versuche im Laboratorium, während in technischen Brennapparaten die Temperatur an  $200^\circ$  heranreichen kann, ohne daß die Befürchtung Platz greifen müßte, daß das hergestellte Produkt seine wertvollen Eigenschaften verloren hätte; in der rotierenden Trommel des Gipskochapparates von PETRI-HECKING beträgt nach KÖSTER<sup>2)</sup> die Brenntemperatur sogar  $220^\circ$ . Allerdings ist bei diesen technischen Brennapparaten nicht ausgeschlossen, daß wenigstens teilweise die erste künstliche Modifikation des Kalziumsulfates, sogen. totgebrannter Gips, ein in technischer Beziehung wertloses Objekt, gebildet wird.

Außer dieser ersten anhydridischen sogen. toten Modifikation besteht nun noch eine zweite Form, für deren größere technische Verwendung, als es bisher geschehen ist, das vom deutschen Gipsverein herausgegebene Gipsbuch<sup>3)</sup> eintritt. Unter anderem hebt es die hervorragende Wetterbeständigkeit und außerordentliche Druckfestigkeit des Estrichgipses, welche  $250 \text{ kg/qcm}$  durchschnittlich beträgt, hervor; zu Verwendungszwecken empfiehlt dasselbe den Estrichgips als Mörtel, Wandputz, als Material zur Herstellung von Gipsstrichböden, Quadern und Werk-

1) Tonindustrie-Zeitung 1902. No. 38.

2) Tonindustrie-Zeitung 1901. No. 32.

3) Das kleine Gipsbuch; ein kurzer Überblick über die Herstellung und Verwendung des Gipses; bearbeitet vom Chem. Labor. für Tonindustrie Prof. Dr. SEGER & E. CRAMER.

stücken; es betont schließlich, daß die Eigenschaften des Estrichgipses selbst in technischen Kreisen noch viel zu wenig bekannt sind.

Noch viel weniger scheinen die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser zweiten anhydridischen Modifikation des Kalziumsulfates in wissenschaftlicher Hinsicht bekannt und durchforscht zu sein. Eine Übersicht über die Angaben der gebräuchlichen anorganischen Lehr- und Handbücher über diese Formart des Gipses ergibt ein mehr oder weniger negatives Resultat; in manchen ist derselben überhaupt keiner Erwähnung getan worden; in anderen finden sich nicht ganz richtige Angaben. Es würde ganz entschieden das Befremden eines Chemikers erregen, wenn in einem organischen Handbuche, z. B. im Beilstein der Siedepunkt oder Schmelzpunkt einer nur in theoretischer Beziehung wichtigen und aus diesem Grunde dargestellten organischen Verbindung nicht auf das genaueste angegeben wäre. Über die Umwandlungstemperatur des Dihydrates in das Hemihydrat, die von VAN'T HOFF als Schmelzpunkt des Gipses mit Recht bezeichnet worden ist, schwanken die Angaben der anorganischen Handbücher zwischen ca. 30°! Beispielsweise ist in einem anorganischen Lehrbuche die Rede davon, daß die zweite anhydridische Modifikation eine alabasterartig glänzende, sehr harte Masse liefert, welche bei 150° wieder in gebrannten, gewöhnlichen Gips übergeht. In dem Lehrbuch der anorganischen Chemie von H. ERDMANN, ist die zweite anhydridische Modifikation des Kalziumsulfates überhaupt nicht erwähnt.

Genauere Mitteilungen über die Darstellung und Natur des Estrichgipses, welche allerdings auch keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen können, sind in den technologischen Lehrbüchern enthalten. H. OST<sup>1)</sup> bezeichnet diese Modifikation als Hartgips und bemerkt, daß nicht alle Gippsorten die Eigenschaften derselben besitzen, aber die Ursache dieser Verschiedenheit noch unbekannt ist.

Der letztere Umstand scheint mir ganz besondere Berücksichtigung zu verdienen, und es wäre zunächst durch Versuche festzustellen, wo die Arten des Dihydrates in der Natur vorkommen, welche nicht diese zweite anhydridische Modifikation zu bilden in der Lage sind. Denn es ist nicht unwahrscheinlich, daß eben durch Verwendung dieser Arten der Estrichgips überhaupt in der Praxis in Mißkredit geraten und infolgedessen seine Bedeutung weniger bekannt geworden ist, als es seinen vortrefflichen Eigenschaften zugekommen wäre. Falls die zweite anhydridische Modifikation überhaupt genannt wird, wird meistens als Brenntemperatur 400—500° angegeben.

Auf einer Verwechslung des sogen. totgebrannten Gipses mit der zweiten anhydridischen Modifikation beruht vermutlich die Angabe in dem

1) H. Ost, Lehrbuch der technischen Chemie. 3. Auflage.

Lehrbuche von L. MEDICUS<sup>1)</sup>, daß bei zu hoher Temperatur, über 200° gebrannt („totgebrannt“), der Gips eine hydraulische Modifikation bildet, welche wegen der größeren Dichtigkeit Wasser in geringerer Menge bindet und erst nach Wochen erhärtet.

Richtiger ist der Umwandlungspunkt der ersten in die zweite anhydridische Modifikation in dem Handbuch der chemischen Technologie von O. DAMMER<sup>2)</sup> angegeben; nach demselben entsteht letztere, wenn die Temperatur längere Zeit auf 500° erhalten wird. Aber weiterhin findet sich dort die Beobachtung, daß solcher Gips im Verlauf von Wochen eine sehr harte, durchscheinende Masse bildet.

Ferner enthalten die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden von FR. BÖCKMANN<sup>3)</sup> Prüfungsangaben über das Bihydrat, Hemihydrat des Gipses, nicht aber über seine zweite anhydridische Modifikation.

Nun hatte sich durch meine Versuche ergeben, daß die Hydratationsgeschwindigkeit des Halbhydrates durch eine Reihe von Stoffen, welche der Gattung der Salze, also der Elektrolyte angehören, geändert, verzögert oder beschleunigt werden kann. Außerdem war beobachtet worden, daß nicht nur die Natur des betreffenden Salzes in Frage kommt, sondern auch der Sinn der Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit von der Konzentration, bezw. Menge desselben abhängig ist. Diese Tatsachen beziehen sich auf die Zimmertemperatur; oberhalb etwa 40° verschieben sich die Verhältnisse insofern, als durch die Maximaltensionen des Konstitutionswassers des Halbhydrates und der fraglichen Salzlösungen Störungen veranlaßt werden.

Die Ursachen dieser „katalytischen“ Wirkungen lassen sich in der Vergrößerung oder der Verkleinerung der Lösungstension des Gipses in den erwähnten elektrolytischen Salzlösungen — in dem ersteren Falle vermutlich auch in komplexer Ionenbildung — erkennen; es besteht also ein Parallelismus zwischen Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit und Löslichkeitsvermehrung des Gipses einerseits und Verzögerung derselben und Löslichkeitsverminderung andererseits.

Von vornherein schien es wahrscheinlich, daß die Frage, ob die zweite anhydridische Modifikation des Gipses (Estrichgips), das gleiche Verhalten Salzlösungen gegenüber zeigen würde, bejaht werden müßte. In der Tat haben die Versuche zunächst gezeigt, daß auch die Hydratationsgeschwindigkeit des Anhydrids diesen „katalytischen“ Einflüssen zugänglich ist, daß sie durch Elektrolyte beschleunigt und verzögert werden kann. Allerdings ist ein Unterschied insofern erkennbar, als diese Salze ihren Einfluß auf die Hydratationsgeschwindigkeit und somit auf die Lösungstension des Gipses nicht in demselben Sinne geltend machen.

1) L. MEDICUS, Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie.

2) O. DAMMER, Handbuch der chemischen Technologie. B. I.

3) FR. BÖCKMANN, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

## 2.

Der zu diesem Versuch benutzte Estrichgips war aus einer Fabrik von Gipsdielen etc. bezogen; derselbe war, seinen Verwendungszwecken entsprechend, nur ziemlich grob gemahlen; infolgedessen betrug seine Hydratationszeit über 12 Stunden. Die geringe Feinung ist gewiß nicht die einzige Ursache seiner langen Abbindezeit; aber sie trägt zur Verlängerung derselben bei; denn durch größere Zerteilung dieses Estrichgipses konnte seine Hydratationszeit auf 7—8 Stunden verkürzt werden; mit der Verkleinerung der Korngröße wächst der Betrag des Lösungsdruckes und der Hydratationsgeschwindigkeit.

Ferner war dieser Estrichgips infolge seiner Brennart, stark Kalziumsulfidhaltig und mit Kohlepartikelchen versetzt. Es stellte sich heraus, daß Kalziumsulfid, ebenso Natriumsulfid die Hydratationsgeschwindigkeit dieser zweiten Modifikation des Anhydrids verzögernd beeinflusst.

In qualitativer Beziehung verhielten sich die einzelnen verwendeten Substanzen folgendermaßen: einige wirken als positive Katalysatoren, andere als negative, während einzelne sich als indifferent erwiesen; dieselben wurden zunächst in geringer Menge bzw. Konzentration in ihrem Einfluß auf die Hydratationsgeschwindigkeit geprüft.

Zum Vergleich sind in der nachstehenden Zusammenstellung die Wirkungen derselben Stoffe auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates (Stuckgips) und des Anhydrids (Estrichgips) herangezogen worden.

	Hemihydrat $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Anhydrid II. $\text{CaSO}_4$
NaCl	→	→
CaCl <sub>2</sub>	0	←
AlCl <sub>3</sub>	→	←
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	→	←
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	→	→
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	→	→
MgCl <sub>2</sub>	→	←
NH <sub>4</sub> Cl	→	←
KNO <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	→	→
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	→	→
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 10aq	←	←

Die Versuchstemperatur war die gewöhnliche: infolge der langen Hydratationszeit kamen allerdings Schwankungen derselben bis zu 6—7° vor.

Der Pfeil nach rechts deutet die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigende, der Pfeil nach links die dieselbe verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes an, eine Null seine Wirkungslosigkeit.

1) KNO<sub>3</sub> hat außer dieser beschleunigenden Eigenschaft noch die, den Festigkeitsgrad des Estrichgipses um ganz Bedeutendes zu erhöhen.

Aus der vergleichenden Zusammenstellung der Wirkungen dieser Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates und des Anhydrids ergibt sich im einzelnen noch das Folgende: Natriumchlorid wirkt viel stärker auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Halbhhydrates als auf die des Anhydrids ein, und zwar bei Verwendung der gleichen Menge bzw. Konzentration. Gesättigte Lösungen von Natriumchlorid rufen statt der erwarteten Beschleunigung eine Verzögerung der beiden Modifikationen hervor; doch ist die Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit hier bei dem Anhydrid die stärkere. Also auch bei dem Anhydrid ist festzustellen, daß der Sinn der Wirkungen des Katalysators von der verwendeten Menge bzw. Konzentration abhängig ist, und daß bei einer bestimmten Grenze ein Umschlag der Richtung seiner Wirksamkeit eintritt.

Kalziumchlorid verhält sich dem Hemihydrat gegenüber fast ganz indifferent, allenfalls ist eine geringe Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit bemerkbar, während bei dem Anhydrid eine stark verzögernde Tendenz sich geltend macht. Während die Hydratationsgeschwindigkeit des Halbhhydrates durch Aluminiumchlorid sowohl wie durch das Sulfat beschleunigt wird, zeigt sich bei der Hydratation des Anhydrids nur eine Beeinflussung seiner Reaktionsgeschwindigkeit durch das letztere in demselben Sinne, während das Chlorid verzögernd wirkt. Das Aluminiumsulfat verdankt jedenfalls seine in beiden Fällen beschleunigende Wirkung seinem Gehalt an dem  $\text{SO}_4$ -Radikal. Zu der Reihe von Stoffen, welche die Hydratationsgeschwindigkeit des Halbhhydrates beschleunigend beeinflussen, während sie die des Anhydrids verzögern, gehören ferner Kalibichromat, Magnesiumchlorid; besonders das letztere wirkt im ersten Falle sehr intensiv beschleunigend, im zweiten ebenso stark verzögernd.

Die Sulfate, das bereits erwähnte Aluminiumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat haben die gleiche Tendenz: sie beschleunigen die Hydratation des Anhydrids wie des Hemihydrates; dasselbe Verhalten zeigen die Nitrate, wie Kalium- und Natriumnitrat.

Als starker Verzögerer erweist sich bei beiden Reaktionen Borax.

Vergleicht man diese positiven und negativen Katalysatoren in Bezug auf die Intensität ihrer Wirkung bei beiden Vorgängen, so ergibt sich, daß bei Verwendung der gleichen Menge in den meisten Fällen diese Katalysatoren nicht den gleichen Grad der Wirkung bei der Hydratation des Hemihydrates und des Anhydrids besitzen; so wirkt beispielsweise relativ Kaliumsulfat stärker bei der Hydratation des Halbhhydrates als bei der des Anhydrids.

Die quantitativen Beziehungen zwischen der Konzentration der verwendeten Lösungen bzw. der Menge der zugesetzten Stoffe und ihrer Wirkung auf die Hydratationsgeschwindigkeit sind im wesentlichen die

gleichen wie bei der Hydratation des Hemihydrates; vor allem findet auch hier zwischen beiden Dingen eine sehr angenäherte Proportionalität statt. Ich brauche hier nur auf die bei der Hydratation des Hemihydrates ermittelten Regelmäßigkeiten hinzuweisen.

Auch die Beobachtung, daß die Wirkung mancher dieser Katalysatoren, sobald eine bestimmte, von dem sich hydratisierenden Stoffe und dem betreffenden Katalysator abhängige Grenze in Bezug auf die Konzentration seiner Lösung erreicht ist, das Zeichen wechseln kann und statt der erwarteten Beschleunigung eine wiederum mit wachsender Konzentration der Lösungen steigende Verzögerung, oder umgekehrt indifferentes Verhalten des betreffenden Katalysators eintritt, kann bei der Hydratation des Anhydrids gemacht werden; so ist, wie schon erwähnt, der Einfluß verdünnter Lösungen von Natriumchlorid beschleunigender Natur, während konzentrierte eine Verzögerung hervorrufen. Ganz das gleiche Verhalten dieses Katalysators konnte bei der Hydratation des Halbhydrates beobachtet werden. Eine andere Substanz beschleunigt in geringer Konzentration die Hydratationsgeschwindigkeit des Anhydrids, nur in größerer Menge verhält sie sich dann indifferent.

In Beziehung auf die Hydratation des Hemihydrates hatte ich auf Grund der Versuche von FR. CAMERON und A. SEIDELL<sup>1)</sup> über die Lösungstension des Gipses in Lösungen von Elektrolyten, z. B. Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kalziumchlorid, Magnesiachlorid, Ammoniumchlorid u. s. w. den Parallelismus festgestellt, welcher zwischen Vermehrung der Hydratationsgeschwindigkeit und des Lösungsdruckes einerseits und der Verminderung dieser beiden Eigenschaften besteht. Als Ursache der Vermehrung der Hydratationsgeschwindigkeit und der Löslichkeit ist vermutlich komplexe Ionenbildung anzusehen; die Ursache der Verminderung beider Größen ist weniger leicht zu erkennen; FR. CAMERON und A. SEIDELL stellen die Vermutung auf, daß eine Kondensation oder Kontraktion des Lösungsmittels dabei beteiligt ist.

In Bezug auf die Löslichkeitsverminderung möchte ich hier noch hinzufügen, daß auf diese Verhältnisse das von V. ROTHMUND und M. WILSMORE<sup>2)</sup> aufgestellte Prinzip der Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung Anwendung findet. Dasselbe sagt aus, daß, wenn ein Stoff durch seinen Zusatz zu einem Lösungsmittel dessen Lösungsvermögen für einen zweiten Stoff erniedrigt, seine Löslichkeit selbst durch den zweiten Stoff ebenfalls erniedrigt wird. Das Prinzip der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung gilt nun auch für Vermehrung der Lösungstensionen. Die genannten Autoren prüften die Richtigkeit dieses Satzes unter vielen anderen Stoffen auch am Kalziumsulfat und der Borsäure; als Ursache vermuten auch sie Komplexbildung.

1) Journ. Phys. Chem. 5. 1901. 556—643.

2) Ztschr. phys. Chem. 40. 1902. 611.

Ferner hat A. SEIDELL<sup>1)</sup> die schon früher von VAN'T HOFF und VAN DEVENTER studierte gegenseitige Löslichkeit von Natriumsulfat und Natriumchlorid einer neuen eingehenden Untersuchung unterzogen.

Entgegen dem Gesetze des elektrolytischen Gleichgewichts, nach welchem die Lösungstension eines festen Stoffes durch Zusatz eines zweiten, welcher mit ersterem ein gleichnamiges Ion besitzt, verringert werden müßte, findet in vielen Fällen eine Löslichkeitsvermehrung, so bei dem Gips in Gegenwart von Natriumsulfat und Ammoniumsulfat u. s. w. statt. Auch N. EVANS<sup>2)</sup> führt diese Ausnahmen des elektrolytischen Gleichgewichtsgesetzes auf die Bildung von Doppelsalzen zurück, welche nach ihm wahrscheinlich immer da stattfindet, wenn eine mehrwertige Säure mit zwei Basen zusammentrifft. Doch ist die Bildung derselben und zwar im festen Aggregatzustande nur dann erkennbar, wenn ihre molekulare Löslichkeit geringer als die der Bestandteile ist, wie es beispielsweise bei den Alaunen oder Doppelcäsiumhaloiden der Fall ist, die entgegen ihrer ihnen zugesprochenen Elektroaffinität weniger löslich als ihre Komponenten sind. Hier hätte noch hinzugefügt werden müssen, daß die molekulare Löslichkeit solcher Doppelsalze auch die ihrer Komponenten übertreffen kann.

Während also die Löslichkeitsvermehrung und damit die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit auf diesem Wege in einfacher Weise erklärt werden kann, bleiben für die Löslichkeitsverminderung und Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit bei einigen Fällen die Ursachen einstweilen im Dunkel der „Kondensation“ des Lösungsmittels.

Endlich möchte ich noch eine Anzahl von Versuchen mitteilen, welche über die Einwirkung mehrerer „katalytischer“ Stoffe auf die Hydratationsgeschwindigkeit der zweiten anhydridischen Modifikation (Estrichgips) Aufklärung geben sollen.

Die Hydratationszeit des benutzten Estrichgipses betrug 600'.

Die Versuche unter gleichzeitiger Anwesenheit zweier positiver Katalysatoren, des Kaliumsulfates und des Kaliumnitrates ergaben folgendes Resultat:

TABELLE XXIV.  
Katalysatoren:  $K_2SO_4$  und  $KNO_3$ .

Katalysatoren:	$t_G$	$t_L$	H <sub>2</sub> O- Verwendung	% <sub>0L</sub>	% <sub>0G</sub>	S	B. B.
$K_2SO_4$	18°	19°	28,5%	0	0	600'	18°
	19°	18°	28,5 „	4,95	1,955	60'	—
$KNO_3$	19°	19°	28,5 „	4,95	1,955	über 120'	—
$K_2SO_4$ + $KNO_3$	20°	20°	28,5 „	4,95	1,955	35'	—
				4,95	1,955		

1) Amer. Chem. Journ. 27. 1902. 52.

2) Chem. News 86. 1902. 4.

In diesem Falle findet fast eine einfache Addition der Wirkungen beider positiver Katalysatoren statt, wenn auch eine kleine Verstärkung, im relativen Sinne, im Vergleich zu dem geringen Betrage der Hydratationsgeschwindigkeit überhaupt zu erkennen ist.

Ferner hatten die Versuche mit einem positiven und einem negativen Katalysator zu gleicher Zeit folgendes Ergebnis:

TABELLE XXV.

Katalysatoren:  $K_2SO_4$  und  $NH_4Cl$ .

Katalysatoren:	$t_G$	$t_L$	$H_2O$ - Verwendung	$\%_L$	$\%_G$	$\zeta$	B. B.
$K_2SO_4$	19°	20°	28,5%	0	0	600'	19°
	19°	20°	28,5 „	4,95	1,955	60'	—
$NH_4Cl$	19°	19°	28,5 „	4,95	1,955	780'	—
$K_2SO_4$ + $NH_4Cl$	20°	20°	28,5 „	{ 4,95	{ 1,955	180'	—
				{ 4,95	{ 1,955		

Als verzögernde katalytische Substanz war Ammoniumchlorid gewählt worden, wobei noch ein besonderer Umstand erwähnt werden muß. Infolge der gleichzeitigen Anwesenheit von Kalziumionen und Chlorionen im Hydratationswasser, findet die Bildung von Kalziumchlorid in größerer Menge statt; das hat sonst zur Folge, daß, wenn Chlorkalzium für sich allein zugegen ist, wohl eine Hydratationsreaktion stattfindet, aber die Erhärtungsreaktion infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften ausbleibt; ein Beispiel dafür, daß solchen anorganischen Hydratationsreaktionen nicht notwendig eine Erhärtungsreaktion nachfolgen muß. In ähnlicher Weise verhält sich das Hemihydrat in konzentrierterer Lösung von Gelatine; trotz der genügenden Wassermenge ist auch hier nur eine Hydratationsreaktion zu beobachten, während die Erhärtungsreaktion in diesem kolloidalen Milieu ausbleibt.

Ist nun aber außer dem negativen Katalysator wie Ammoniumchlorid noch eine beschleunigende Substanz wie Kalziumsulfat zugegen, so tritt einerseits noch infolge der Anwesenheit von Kaliumionen die Bildung von Chlorkalium ein, welches sich in Bezug auf die Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit durchaus indifferent verhält; andererseits wird durch die Gegenwart des positiven Katalysators die Hydratationsgeschwindigkeit derartig beschleunigt, daß beide Momente hinreichen, um nicht nur eine Hydratationsreaktion, sondern auch eine Erhärtungsreaktion herbeizuführen.

Was nun die katalytischen Wirkungen des positiven Kalziumsulfats und des negativen Chlorammoniums vereint anbetrifft, so ist aus den entsprechenden Versuchen zu erkennen, daß die intensive verzögernde Wirksamkeit des Ammoniumchlorids durch die positive des Kaliumsulfates zwar nicht aufgehoben, wohl aber herabgemindert wird; andererseits ist

der Einfluß des negativen Katalysators auf die Wirksamkeit des positiven gering; durch vereinte Wirkung beider sinkt die Hydratationszeit von 600' auf 180'.

Auch hierbei ist die gemeinsame Wirksamkeit mehrerer Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit, auf die Änderung der Lösungstension der zweiten anhydridischen Modifikation in diesen elektrolytischen Salzlösungen zurückzuführen, die Änderung des Lösungsdruckes aber wiederum auf das Massenwirkungsgesetz, komplexe Ionenbildung und Kontraktion des Lösungsmittels, demnach eine ganze Reihe ziemlich komplizierter Vorgänge.

### 3.

VAN'T HOFF hat in einem im Deutschen Gipsverein gehaltenen Vortrage<sup>1)</sup> die Natur des Estrichgipses als „ganz geheimnisvoll“ bezeichnet; wie mir scheint, sind jedoch nicht nur die Eigenschaften dieser Modifikation des Gipses rätselhaft, sondern in demselben Maße auch diejenigen des Hemihydrates und ganz besonders der sog. toten Formart. Denn zwischen letzterer und dem Anhydrid-Estrichgips besteht in ihrer chemischen Zusammensetzung, soweit sie sich mit Hilfe unserer heutigen analytischen Mittel erkennen läßt, nicht der geringste Unterschied, obwohl ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften weit voneinander abweichen; man könnte diese Tatsache vielleicht am besten als chemisch-physikalische Isomerie bezeichnen.

Ein Analogon findet sich bei elementaren Stoffen, beispielsweise bei dem Phosphor, welcher bekanntlich in seiner roten Modifikation physiologisch inaktiv sich verhält, während er in seiner gelben starke Giftwirkung erzielt. Aber in beiden Fällen wird die Umwandlung der einen Form in die andere durch Erhitzen hervorgerufen, und geht dann bei einem ganz bestimmten Temperaturpunkte von statten. Bei dem Phosphor ist die Ursache des so verschiedenen Verhaltens beider Modifikationen voraussichtlich darin zu suchen, daß durch längeres Erhitzen auf 300° eine molekulare Änderung stattfindet. Es erscheint ziemlich einleuchtend, daß durch eine polymolekulare Bildung infolge einer molekularen Kontraktion die Tendenz des Phosphors zur Oxydation und damit seine Giftwirkung verringert wird oder vollständig aufhört. In ähnlicher Weise könnte für die Umwandlung der sog. totgebrannten Modifikation in den reaktionsfähigen Anhydrid als zureichender Grund eine molekulare Änderung angenommen werden, welche hier darin besteht, daß die komplexen Moleküle der toten Formart durch längeres Erhitzen bei beginnender Rotglut, etwa 525°, aufgeschlossen werden. Dadurch wird die Fähigkeit zur Hydratations- und Erhärtungsreaktion zurückgenommen. Aller-

1) Tonindustrie-Zeitung 1902. No. 36. 429.

dings können auch hier wie bei allen molekular-theoretischen Betrachtungen durch dieselben die Tatsachen nur besser veranschaulicht werden, ohne daß sie uns gestatten, tiefer in das eigentliche Wesen der Vorgänge einzudringen.

Derselbe Vorgang, die Transformation des toten Gipses in die zweite anhydridische Modifikation, geht mit ganz minimaler Geschwindigkeit bei langem Lagern vor sich; daraus ist der Schluß zu ziehen, daß letztere durch längeres Erhitzen auf etwa  $525^{\circ}$  nur beschleunigt und nicht erst hierdurch der Vorgang überhaupt eingeleitet wird. Das stimmt andererseits auch mit der Auffassung überein, daß hierbei ein Zerfall komplexer Moleküle, eine Art molekularer Feinung stattfindet, welche die Wiedererlangung der Fähigkeit zur Hydratation und Erhärtung zur Folge hat. Eine ähnliche Rolle spielt bei allen Reaktionen von Stoffen im festen Aggregatzustande die auf künstlichem oder natürlichem Wege hervorgerufene größere Feinung, worauf ich schon ausführlich hingewiesen habe.<sup>1)</sup>

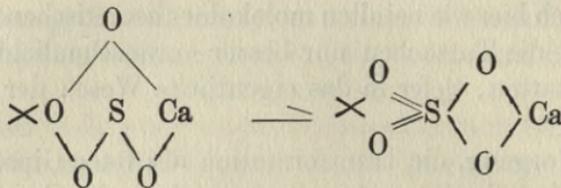
Der gleiche Vorgang, die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit der sog. toten Formart, kann durch Zusatz von einigen positiven Katalysatoren, welche auch hier Elektrolyte sind, herbeigeführt werden. In erster Linie sind hier Sulfate, wie Natrium-, Kalium-, Ammoniumsulfate zu nennen; aber auch Chloride, Ammoniumchlorid, Natriumchlorid erweisen sich als wirksam.

Als Ursache erkennt man auch hier komplexe Ionenbildung während der Hydratation, wodurch zugleich die Lösungstension des Gipses vergrößert wird; aus der übersättigten Lösung scheidet sich dann vermutlich eine „Doppelverbindung“ der betreffenden Salze ab.

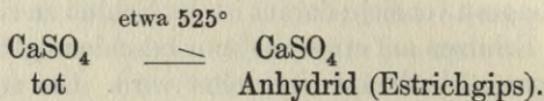
Aus dem ganzen Verhalten des sogen. totgebrannten Gipses geht hervor, daß er, ebenso wie das Hemihydrat desselben, eine unbeständige Formart darstellt, deren Existenz auf das Temperaturgebiet von etwa  $130^{\circ}$  bis  $525^{\circ}$  beschränkt bleibt. Außerhalb desselben besitzt sie das Bestreben, in eine stabilere Form überzugehen, welcher die hydratisierenden und erhärtenden Eigenschaften zurückgegeben worden sind.

Es gibt demnach drei verschiedene Wege, auf welchen die Umwandlung der toten Formart in das Anhydrid erfolgen kann: durch längeres Erhitzen auf etwa  $525^{\circ}$ , durch Zusatz von positiven Katalysatoren, und durch langwährendes Lagern; im dritten Falle findet die Umwandlung von selbst statt. Ob die auf dem dritten Wege erzielte Modifikation mit dem ersten in allen Punkten identisch ist, unterliegt noch einigen Erwägungen, wenn auch manches dafür spricht. Schematisiert könnte dieser nicht reversibele Vorgang vielleicht folgendermaßen zum Ausdruck gebracht werden:

1) Conf. meine Abhandlung: über einige Reaktionen zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande. Chem. Ztg. 26. 1902. No. 91.



und



VAN'T HOFF hat nun in dem oben erwähnten Vortrage der Vermutung Raum gegeben, daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß ein Anhydrid, welches er auf besondere Weise künstlich darstellt, und welches die Fähigkeit hat, ganz wasserfrei dennoch Wasser in sich aufzunehmen, im Estrichgips eine gewisse Rolle spielt.

Nach VAN'T HOFF wird dieses Anhydrid auf folgende Weise dargestellt: Stuckgips wird mit großem Überschuß von Wasser gemischt, so daß auch nach dem Abbinden die ganze Masse flüssig bleibt; man nimmt 1 Teil Stuckgips auf 10 bis 20 Teile Wasser, schüttelt, läßt eine Stunde unter zeitweiligem Schütteln stehen, saugt alsdann das Wasser ab und trocknet. Auf diese Weise wird der Gips in hydratisierter Form in sehr feiner Verteilung in Form von kleinen Nadeln erhalten; erhitzt man dieselben bei nur  $100^\circ$  längere Zeit, etwa 24—48 Stunden lang, so geben sie vollständig ihr Konstitutionswasser ab.

Durch diese Darstellungsweise ist es demnach ermöglicht, eine Modifikation des Gipses herzustellen, welche im Gegensatz zu dem in der Natur vorkommenden Gips, welcher ja erst von  $107^\circ$  an bis  $130^\circ$  etwa sein Konstitutionswasser, und zwar auch nur ein Drittel desselben verliert, bereits bei  $100^\circ$  vollständig wasserfrei existenzfähig ist. Nach VAN'T HOFF ist dieses anhydridische Gebilde kein totgebrannter Gips, auch kein natürliches Anhydrid, sondern eine eigentümliche wasserfreie Form, welche eine große Fähigkeit besitzt, wieder Wasser aufzunehmen und in wenigen Minuten damit zu erstarren.

Die Vermutung VAN'T HOFFS, daß dieses Anhydrid für den Estrichgips von Bedeutung ist, wird durch folgendes unterstützt: positive und negative Katalysatoren beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit eines sich hydratisierenden Stoffes um so stärker, je größer dieser Wert an und für sich schon ist. Nun haben in der Tat die Versuche ergeben, daß dieselben Katalysatoren, in der gleichen Menge angewendet, bei dem Hemihydrat wie bei dem Anhydrid (Estrichgips), bei letzterem relativ, eine intensivere Wirkung erzielen als bei jenem. Die Hydratationsgeschwindigkeit des VAN'T HOFF'schen Anhydrids, welche einen sehr großen Wert besitzt, wird durch die Gegenwart der die große Masse des Estrichgips bildenden toten Modifikation verzögert; eine Beobachtung, wie sie auch

bei anderen sich hydratisierenden und erhärtenden Sulfaten, auch bei dem Portlandzement gemacht werden kann.

Demnach würde der Anhydrid im Estrichgips als eigentlich aktive Masse, welche sich in möglichst feiner Verteilung befinden muß, um dem Wasser gegenüber die größte Reaktionsfähigkeit zu besitzen, anzusehen sein, welche im Verhältnis zur inaktiven Menge bei derartigen Erhärtingsreaktionen nicht allzu groß zu sein braucht.

Ich habe schon darauf aufmerksam gemacht,<sup>1)</sup> daß diese Gesetzmäßigkeit auch in Bezug auf den sich hydratisierenden und erhärtenden Portlandzement Gültigkeit besitzt. Auch O. H. KLEIN und J. F. PECKHAUS<sup>2)</sup> haben neuerdings darauf hingewiesen, daß alle wirksamen Bestandteile des Portlandzements, welchen die Hydratations- und Erhärtingsreaktionen zu verdanken sind, nur in geringer Menge vorhanden zu sein brauchen, und zwar sollen es nach diesen Autoren diejenigen sein, welche sich glatt in 10prozentiger Salzsäure auflösen.

Demnach spielt bei dem Portlandzement die inaktive Masse dieselbe Rolle, wie der Sand, der sonst auch demselben zugesetzt wird, um seine Wetterbeständigkeit zu erhöhen.

In Bezug auf den Estrichgips erhebt sich schließlich noch die Frage, ob und auf welche Weise aus demselben das VAN'T HOFF'sche, schnell sich hydratisierende Anhydrid hergestellt werden kann, und ob es noch auf einem anderen Wege, als den, welchen VAN'T HOFF gegangen ist, etwa durch längeres Erhitzen bei einer Temperatur, welche im Gebiete der Brenntemperaturen des Estrichgipses liegt, also 500—600°, gewonnen werden kann.

Nach dem Verhalten des Hemihydrates, welches ja nur zwischen 107—130° existenzfähig ist, erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß auch dem VAN'T HOFF'schen Anhydrid innerhalb der höheren Temperaturperiode, zwischen 500—600°, eine kürzere Temperaturstrecke zukommt, innerhalb welcher es bestehen kann. Die Versuche würden demnach so einzurichten sein, daß gewöhnlicher Gips im Temperaturgebiete von 500—600° auf kürzere Strecken hin, etwa 10°, längere Zeit im Tensimeter erhitzt wird.

#### 4.

Endlich möchte ich noch zusammenfassend eine kurze Übersicht über die verschiedenen, in der Natur vorkommenden, wie künstlich dargestellten Modifikationen des Gipses ergeben.

In der Natur erscheint der Gips in zwei Formen; einmal als die schwerer lösliche, mit  $2\text{H}_2\text{O}$  kristallisierend im monoklinen System, das Dihydrat, und dann als der leichter lösliche, wasserfrei im rhombischen

1) Der Portland-Zement vom physikalisch-chemischen Standpunkte.

2) l. c.

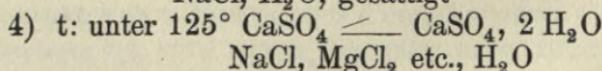
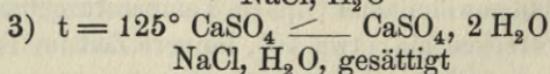
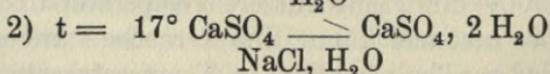
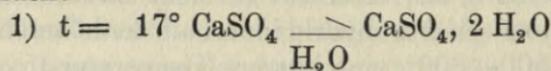
System vorkommende Anhydrit. Nach den verschiedenen Lösungstensionen der beiden Modifikationen muß, wie W. OSTWALD<sup>1)</sup> bemerkt, bei Anwesenheit von Wasser die unbeständigere Form, also die löslichere, der Anhydrit sich in die beständigere, den gewöhnlichen Gips umwandeln. Nach der Keimbildungstheorie desselben Autors spielt dabei die Frage, ob Keime der stabileren Form vorhanden sind oder nicht, eine wichtige Rolle.

Dieser Vorgang ist nun unter bestimmten Bedingungen reversibel; es erfolgt nämlich die Umwandlung des gewöhnlichen Gipses in Anhydrit bei Gegenwart gesättigter Kochsalzlösungen, und zwar bei 125°. W. OSTWALD erkennt als Ursache, daß der Dampfdruck aus dem Konstitutionswasser des Gipses plus Anhydrit größer als der aus gesättigter Kochsalzlösung ist. Als Folge erscheint, daß das Wasser aus dem Gips verdampfen muß, unter Bildung von Anhydrit, um von der gesättigten Kochsalzlösung aufgenommen zu werden.

Diese Tatsachen werfen auf das Entstehen des Anhydrits in der Natur einiges Licht, da derselbe sich meist in Gesellschaft mit Kochsalz als Verdunstungsrückstand früherer Gewässer vorfindet.

Enthalten die Mutterlaugen, aus welchen der Anhydrit hervorgegangen ist, noch andere Salze, z. B. Magnesiumchlorid, so erfolgt der Übergang des gewöhnlichen Gipses in den Anhydrit infolge der größeren Dampfdruckverminderung auch bei niedrigeren Temperaturen als der oben erwähnten.

Andererseits geht der Anhydrit bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Kochsalzlösung infolge ihres größeren Dampfdruckes in gewöhnlichen Gips über. Es sind demnach folgende vier Umwandlungsvorgänge vorhanden:



Ähnliche Verschiebungen des Temperaturpunktes der Umwandlung finden sich bei dem Übergange des Hemihydrates in gewöhnlichen Gips.

In Bezug auf die Bildung des Kesselsteins liegen die Verhältnisse als Erkenntnis der eben angestellten Betrachtungen nunmehr folgendermaßen: während unterhalb 107° der gewöhnliche Gips entstehen muß, ist oberhalb 107° das Halbhydrat existenzfähig; doch werden häufig auch hier infolge des Gehaltes an verschiedenen anderen Salzen im Dampf-

1) W. OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie. 1. Auflage.

kesselspeisewasser durch Dampfdruckverminderung Verschiebungen dieses Umwandlungspunktes eintreten.

Nun hat sich aber gezeigt, daß der größte Teil des Kesselsteins aus Anhydrid und nicht aus Hemihydrat besteht. Ich habe schon darauf hingewiesen, daß dieses Mißverhältnis zwischen Theorie und Erfahrung seine Auflösung in der von VAN'T HOFF<sup>1)</sup> beobachteten Gesetzmäßigkeit findet, welche aussagt, daß die Umwandlung des Hemihydrates bei Gegenwart von Anhydrid in diesen mit größerem Druck bei sehr viel niedriger Temperatur, als sonst, erfolgt. Das Halbhydrat befindet sich eben im metastabilen Gleichgewichte.

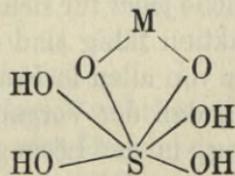
Abgesehen von den verschiedenen Beimengungen bestehen demnach auch die meisten Kesselsteine aus Anhydrid, und zwar der sogenannten totgebrannten Formart zum größten Teil und geringen Mengen von Hemihydrat.

Auf der Grundlage der oben erwähnten Regelmäßigkeit, daß bei hydratisierenden und erhärtenden Vorgängen die aktive Masse in Vergleich zur inaktiven Menge verhältnismäßig nur gering zu sein braucht, müssen auch dem Kesselstein in derselben Weise wie dem Stuckgips die gleichen Funktionen in Bezug auf Hydratation und Erhärtung zugeschrieben werden.

In der Tat zeigten bei entsprechenden Versuchen, besonders wie sie unter Zusatz positiver Katalysatoren angestellt wurden, die verschiedensten Kesselsteine die Eigenschaften des Stuckgipses.

Es erübrigt noch, die Frage einer kurzen Erwägung zu unterziehen, in welcher Art und Weise die Verbindung des Wassers mit dem Gips gedacht werden muß. Die frühere Bezeichnung „Kristallwasser“ brachte den Gedanken zum Ausdruck, daß es sich hierbei um eine lockere molekulare Anlagerung der Wassermolekeln an die des Gipses handelt; wozu im Gegensatz die des letzteren in fester gegenseitiger Bindung unter Benutzung der verschiedenen Valenzen aufgefaßt wurden.

Als die organische Chemie durch Entdeckung der „Substitution“ dahin geführt wurde, Konstitutionsformeln der einzelnen Verbindungen aufzustellen, und die anorganische diesem Vorgehen folgte, wurde für viele der mit Wasser kristallisierenden Verbindungen an Stelle der Bezeichnung Kristallwasser „Konstitutionswasser“ gesetzt, um unter anderem dadurch zum Ausdruck zu bringen, daß nunmehr die Wassermolekeln in engerer Verbindung mit denen des Gipses, in ähnlicher Bindung und in der gleichen Art und Weise etwa, wie die des Gipses selbst, aufgefaßt werden müßten. Demgemäß würden erhärtete Sulfate als Salze hydrirter di-tetrahexa-polyschwefelsauren, entsprechend der nebenstehen-



1) Sitzungsberichte. Kgl. pr. akad. Wiss. Berlin 1901. 570.

den Formel, wo M das entsprechende Metall bedeutet, betrachtet werden können.

Unter dem Einfluß der physikalischen Chemie hat nun auch diese Frage eine andere Gestalt insofern gewonnen, daß mehr durch Versuche über Dampfspannung der „kristallwasser“haltigen Salze u. s. w. den Tatsachen Rechnung getragen wurde, als durch molekulartheoretische Betrachtungen eine Aufklärung dieser in wissenschaftlicher wie praktischer Beziehung gleich wichtigen Angelegenheit zu versuchen.

Es scheint aber, daß auf ersterem Wege eine Förderung derselben am leichtesten erreicht werden würde.

In Bezug auf die Zeolithminerale und deren Kristallwasser hat A. HAMBERG<sup>1)</sup> folgender Betrachtungsweise Raum gegeben. Aus der Tatsache, daß dieselben im Gegensatz zu den „kristallwasser“haltigen Salzen keine konstante Dampfspannung bei konstanter Temperatur haben, sondern daß dies von der Menge des noch im Mineral vorhandenen Wassers abhängig ist, zieht er den Schluß, daß das Wasser mit dem Kristall zu einer festen Lösung zusammentritt und schlägt daher als Bezeichnung „gelöstes“ oder „dilutes“ Wasser vor.

Unsere Kenntnisse über das Verhalten und die Eigenschaften des „Kristall“wassers sind ganz besonders deshalb von Wichtigkeit, weil Hydratations- und Erhärtungsreaktionen damit im engen Zusammenhang zu stehen scheinen; es gilt diese Beziehung ganz besonders für die Sulfate, bei denen sich zwei Gruppen deutlich unterscheiden lassen. Zu der einen gehören die schwefelsauren Salze des Na, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Mn, Al, Cd, welche einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion fähig sind, nachdem sie längere Zeit jedenfalls über 100° erhitzt oder auch geglüht worden sind. Für diese Gruppe ist es bedeutungslos, mit wieviel Molekülen Kristallwasser diese Sulfate kristallisieren, ob mit zwei wie Kalziumsulfat, oder zwölf wie Alaun oder achtzehn wie Aluminiumsulfat. Zu der anderen Gruppe sind die Sulfate des K, NH<sub>4</sub>, Ba, Sr, Sn, Pb u. s. w. zu zählen, welche für sich allein weder sich hydratisieren noch erhärten können.

Wenn dann aber andererseits Versuche zeigen, daß gewöhnlicher Gips unter Zusatz von Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat — also Stoffe, welche jeder für sich allein weder zu einer Hydratations- noch Erhärtungsreaktion fähig sind — diese Eigenschaften erlangt, so bleibt auch hier nur von allen in Frage kommenden Ursachen die eine bestehen, nämlich die, daß der Vorgang der Hydratation und der darauf folgenden Erhärtung, in der Lösung des Hydratationswassers durch Bildung komplexer Ionen, welche zum Entstehen einer Doppel-, „verbindung“ führt, ermöglicht wird.

Aus allen den zuletzt erwähnten Versuchen geht aber mit Deutlich-

1) Ztschr. Kristall. Ref. 36. 1902. 193.

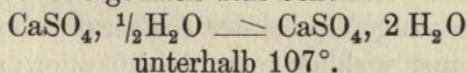
keit hervor, daß die Ursache der Erhärtung, wie gewöhnlich in den anorganischen Lehr- und Handbüchern es sich angegeben findet — selbst die neueren und neuesten machen hierin keine Ausnahme — nicht nur in der Kristallisation und damit verbundener Verfilzung der Gips-Kristalle zu suchen ist; vielmehr ist diese lediglich eine begleitende Erscheinung der Erhärtungsreaktionen, worauf schon LE CHATELIER<sup>1)</sup> hingewiesen hat. Ohne Frage liegt dem Hydratations- und Erhärtungsvorgange eine chemische Reaktion zu Grunde; zu Gunsten dieser Begründung spricht, daß die Geschwindigkeit dieser Vorgänge durch positive und negative Katalysatoren geändert, beschleunigt und verzögert werden kann.

In Bezug auf den in der Natur sich vorfindenden Anhydrit weichen die Ergebnisse der Versuche hinsichtlich seiner Hydratation und Erhärtung voneinander ab; sie stimmen zwar darin überein, daß er ohne weiteres nicht erhärtet, wenn er auch sich hydratisiert.

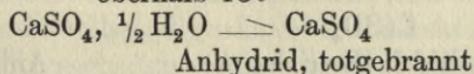
Indessen soll er nach einer älteren Mitteilung<sup>2)</sup> diese Fähigkeit erlangen, wenn er längere Zeit vorher bei 200 — 300° geglüht war; aber es haben nachträglich von mir angestellte Versuche dieses Resultat nicht ergeben, sondern der geglühte Anhydrit verhielt sich wie jeder andere.

Während demnach der Anhydrit durch alle Temperaturgebiete hindurch als solcher bleibt, erstreckt sich die Existenzmöglichkeit des gewöhnlichen Gipses nur bis 107°. Eine Verzögerung der Umwandlung, welche in der Verschiebung des Temperaturpunktes bis zu 120° zum Ausdruck kommt, tritt, wie schon erwähnt, bei ihrem erstmaligen Eintreten auf.

Von da ab bis 130° besteht das Hemihydrat, also nur innerhalb einer sehr kurzen Temperaturstrecke, als eine Verbindung im labilen Gleichgewicht; es kann daher auch nicht überraschen, daß eine ähnliche Umwandlungserscheinung wie bei der totgebrannten Formart auch bei dem Hemihydrat zu finden ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist allerdings gering; sie erfolgt nach dem Schema:



Andererseits bei 130° erfolgt der bereits erwähnte Vorgang:  
oberhalb 130°



VAN'T HOFF<sup>3)</sup> macht auf eine weitere Umwandlungserscheinung des Stuckgipses aufmerksam; das Wasser in demselben verteilt sich so, daß einerseits das Dihydrat, andererseits Anhydrid gebildet wird; auch hier ist die Umwandlungsgeschwindigkeit minimal. VAN'T HOFF beobachtete

1) Annales des mines. 1892.

2) GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie. B. 2.

3) l. c.

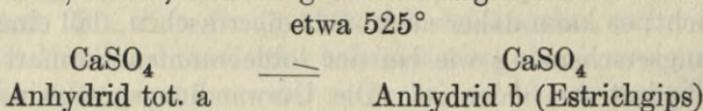
diesen Zerfall des Stuckgipses in Dihydrat und Anhydrit an einem Präparat, welches 8—10 Jahre aufbewahrt worden war.

Von 130—525° etwa ist allein die sog. totgebrannte Modifikation beständig. Merkwürdigerweise haben frühere Beobachter, z. B. MILLON,<sup>1)</sup> beobachten wollen, daß das Dihydrat bei 200—240° wasserfrei wird, der letzte Rest des Wassers sogar erst bei 300° entweicht. Demnach würde erst oberhalb 300° sog. totgebrannter Gips hergestellt werden können. MITSCHERLICH<sup>2)</sup> dagegen ist der Ansicht, daß bereits oberhalb 160° entwässerter Gips totgebrannt ist, und so wenig wie der in der Natur vorkommende Anhydrit erhärtet. ZULKOWSKI,<sup>3)</sup> der von den früheren Forschern am ausführlichsten diesen Gegenstand behandelt hat, fand, daß der Gips von seinen 2 Molekeln Wasser 1,5 Mol bei 128° abgibt, wobei eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{CaSO}_4, 0,5 \text{H}_2\text{O}$  entsteht, die ihr Wasser erst bei 163° verliert. Vermutlich ist von diesen Beobachtern ein längeres Erhitzen bei den entsprechenden Temperaturen versäumt worden.

Die Umwandlungserscheinung, welche bei der sog. toten Formart vorliegt, ist bereits oben besprochen worden.

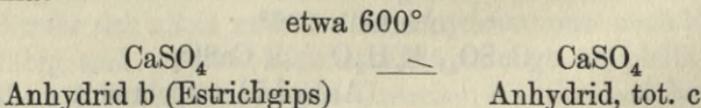
Wenn VAN'T HOFF den totgebrannten Gips mit dem in der Natur vorkommenden Anhydrit für identisch hält, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß dieser Anhydrit eine sehr stabile Formart des Gipses darstellt, und eine Umwandlung in eine hydratations- und zugleich erhärtungsfähige Modifikation nicht beobachtet worden ist, während dieser Vorgang bei der totgebrannten Formart durch langes Lagern, mit geringer Geschwindigkeit allerdings, sich vollzieht.

Viel schneller wird ein solcher Übergang durch längeres Erhitzen, auf 525° etwa, erzielt; derselbe geht nach folgendem Schema:



vor sich.

Darüber hinaus, ungefähr bei der Temperatur des Gebläses, gelangt man wiederum zu einer wirklich toten Modifikation; sie bildet sich nach dem Schema:



Doch unterscheidet sich diese zweite „tote“ Modifikation von der ersten, welche durch längeres Erhitzen oberhalb 130° entsteht, dadurch, daß positive Katalysatoren eine mit Erhärtung verbundene Hydratation nicht herbeizuführen vermögen, wie das bei der ersten totgebrannten

1) Compt. rend. 24. 608.

2) GMELIN-KRAUT. Handbuch der anorganischen Chemie. B. II.

3) Tonindustrietzg. 24. 1900. 1250.

Formart a geschieht. Dieser Modifikation ist es demnach nicht möglich — und zwar ist es die einzige künstlich dargestellte, welche die gleich zu erwähnende Fähigkeit nicht besitzt — mit den Elektrolyten, welche sich als positive Katalysatoren betätigen, komplexe Ionen oder eine „Doppelverbindung“ zu bilden, welche sich zu hydratisieren und zu erhärten im stande ist. Ungewiß ist ferner, da es noch nicht durch Versuche ermittelt worden ist, ob auf dem anderen, früher erwähnten Wege, nämlich durch lange Lagerung eine Umwandlung dieser zweiten toten Formart c in ähnlicher Weise wie bei der ersten erfolgt.

Möglicherweise zeigen sich bei der Temperatur des Gebläses schon größere Spuren der beginnenden Zersetzung des Gipses. W. HINRICHSSEN<sup>1)</sup> glaubt sogar, daß schon bei größerer Steigerung der Temperatur über 100° hinaus teilweise Zersetzung eintritt.

Es werden demnach durch längeres, steigernes Erhitzen des Bihydrates von 107° an bis zu seiner beginnenden stärkeren Zersetzung fünf verschiedene Modifikationen erhalten, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	107°
CaSO <sub>4</sub> , ½H <sub>2</sub> O (Stuckgips)	107—130°
CaSO <sub>4</sub> a	130—525°
CaSO <sub>4</sub> b (Estrichgips)	525—600° etwa
CaSO <sub>4</sub> c	600°

Nur eine derselben ist noch mit Wasser verbunden, das Hemi-hydrat, die drei anderen sind anhydridische Gebilde; zwei dieser fünf Formarten haben hydratische und erhärtende Funktionen, das Hemi-hydrat (Stuckgips) und das Anhydrid b (Estrichgips), zwei sind sog. totgebrannte Modifikationen, ihnen fehlen die Eigenschaften, welche jene beiden zu einem wertvollen technischen Produkte machen; wenigstens können sie nicht ohne weiteres technische Verwendung finden. Die anhydridische Form a unterscheidet sich von c dadurch, daß sie unter gewissen Bedingungen Fähigkeit zur Hydratation und Erhärtung erlangen kann.

Wie aus diesen Untersuchungen über den Gips hervorgeht, lassen sich selbst an einem so einfachen organischen Stoffe, welcher schon seit ältester Zeit technische Verwendung gefunden hat, und welcher auch in wissenschaftlicher Hinsicht vollständig erkannt und durchforscht erschien, dennoch einige neue Eigenschaften infolge der Betrachtungsweise und der Versuchsanordnungen, wie sie der Entwicklung der physikalischen Chemie zu danken sind, erkennen; und damit sollten diese Untersuchungen keineswegs als abgeschlossen gelten, vielmehr glaube ich, daß ihre Fortsetzung, besonders über das Anhydrid b (Estrichgips) noch manche neue und interessante Tatsache, voll Bedeutung sowohl für Wissenschaft wie Technik, zu Tage fördern wird.

1) Ztschr. phys. Chem. XL 1902. 746.

## IV.

# Über die erste anhydridische Modifikation des Kalziumsulfats (sog. totgebrannter Gips).

### 1.

Mit der Bezeichnung „sogen. totgebrannter Gips“ ist einige Verwirrung in die Nomenklatur der verschiedenen Modifikationen des Kalziumsulfats getragen worden. Technischerseits wird die anhydridische Modifikation, die von mir als erste bezeichnet worden ist, totgebrannt genannt; sie wird durch längeres Erhitzen, nach früheren Untersuchungen von SCHOTT bei 300°, ZEIDLER bei 204°, dagegen nach den neuesten vom Deutschen Gipsverein angestellten Forschungen oberhalb 130° erhalten.<sup>1)</sup>

Diese Modifikation des Kalziumsulfats besitzt zwar die Fähigkeit zur Hydratation, ist aber dadurch gekennzeichnet, daß sie zum Gießen oder Stampfen nicht mehr brauchbar ist, demnach sich nicht zu den Verwendungszwecken eignet, welche das Hemihydrat, den Stuckgips, auszeichnen. Daher stammt technischerseits der Ausdruck „totgebrannt“.

Diese erste anhydridische Modifikation des Kalziumsulfats stellt aber doch eine besondere allotrope Modifikation des Kalziumsulfats dar, welche

---

1) Ich möchte nochmals betonen, daß sich diese Temperaturangabe durchaus auf Laboratoriumsversuche, welche unter den genauesten Bedingungen mit kleinen Mengen Gips angestellt werden, bezieht. In technischen Betrieben, bei welchen Ringöfen oder auch rotierende Trommeln in Gebrauch sind, schwankt die Temperatur innerhalb sehr weiter Grenzen so, daß nur zu einem Teile Hemihydrat (Stuckgips) erhalten wird, während vielleicht oft sogar die größere Menge totgebrannt wird. Auch die Brenndauer ist hierbei maßgebend. Wenn trotzdem schließlich, nach der Mahlung und Vermischung, ein verwendbares Produkt erhalten wird, so erklärt das die schon erwähnte Gesetzmäßigkeit, daß die eigentlich aktive Masse, in möglichst großer Feinung, daher auch mit größerem Lösungsdruck und der größten Tendenz zur Hydratation und Erhärtung ausgestattet, im Verhältnis zur inaktiven Masse nur gering zu sein braucht.

Außerdem ist in Betracht zu ziehen, daß in den technischen Brennöfen infolge inkonstanter Temperatur sowohl Hemihydrat, welches oft eine so große Hydratationsgeschwindigkeit besitzt, daß es als Stuckgips unbrauchbar wäre, als auch die erste anhydridische Modifikation („totgebrannt“) erhalten wird, daß aber nach passendem Vermischen beider Sorten das brauchbare, gewünschte Produkt mit einer Hydratationszeit von 8—10' resultiert.

sich selbstverständlich von dem Hemihydrat, aber auch von der zweiten anhydridischen Modifikation, dem Estrichgips, in manchen Punkten ihres physikalisch-chemischen Verhaltens unterscheidet, obwohl sich zwischen den beiden letzteren Modifikationen auf analytischem Wege eine Divergenz in der Zusammensetzung oder in den sonstigen, rein chemischen Eigenschaften nicht erkennen läßt.

Ihre Hydratationsgeschwindigkeiten werden zum Teil durch dieselben Katalysatoren bei gleicher Konzentration und in demselben Sinne beeinflusst; zwei Ausnahmen sind vorhanden, wie aus der nachstehenden Tabelle sich erkennen läßt.

Zum Vergleich sind die Wirkungen derselben Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats mit aufgezeichnet.

Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe wie vorher:

	Hemihydrat.	Anhydrid I.	Anhydrid II.
NaCl	—————→	0	—————→
NH <sub>4</sub> Cl	—————→	←————	←————
MgCl <sub>2</sub>	—————→	←————	←————
CaCl <sub>2</sub>	0	←————	←————
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—————→	—————→	←————
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—————→	—————→	—————→
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	—————→	—————→	—————→
KNO <sub>3</sub>	—————→	—————→	—————→
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 10aq.	←————	←————	←————

Was die Einzelheiten dieser Versuche anbetrifft, so wurde beobachtet, daß bei Anwendung der negativen Katalysatoren Ammoniumchlorid und Kalziumchlorid — bei ersterem infolge der Bildung des letzteren — wohl eine Hydratationsreaktion, aber keine Erhärtungsreaktion bei den beiden Modifikationen I und II stattfindet. Wenn im Falle des Ammoniumchlorids beide Vorgänge bei dem Hemihydrat sich realisieren, so ist als Ursache zu erkennen, daß bei diesem es als positiver Katalysator intensiv wirksam ist, so daß infolge des großen Betrages der Hydratationsgeschwindigkeit die gleichzeitige Gegenwart von Kalzium- und Chlorionen nicht möglich sein kann.

Die analoge Ursache liegt bei der Verwendung von Kalziumchlorid bei der Hydratation des Hemihydrats, obwohl ersteres sich hier indifferent verhält, vor.

Dieselbe Eigenschaft besitzt Kalziumsulfat in allen seinen drei Modifikationen in Gelatinelösung: trotz der genügend vorhandenen Wassermenge und der Wasserbindung findet in diesem kolloidalen Milieu keine Erhärtung statt.

Es sind das Beispiele, bei welchen ausnahmsweise einer Hydratationsreaktion der Sulfate und ähnlicher Stoffe eine Erhärtungsreaktion sich nicht anschließt; daher bringt das schon mehrfach erwähnte ZULKOWSKI'sche Schema wohl die Hydratationsreaktion der Sulfate zum Ausdruck,

aber der darin vermutete Übergang des Kalziumsalzes einer Ditetrahydroxylschwefelsäure unter Bindung von Wasser in das einer Hexahydroxylschwefelsäure kann nicht als zureichender Grund für das Eintreten einer Erhärtungsreaktion angesehen werden. Für letztere treten noch andere Ursachen hinzu, welche mit der Lösungstension des sich hydratisierenden Stoffes in Beziehung stehen, und welche ich bereits namhaft gemacht habe.

Die vergleichende Zusammenstellung der oben erwähnten Katalysatoren in ihrer Wirkungsart und in ihrem Wirkungsgrade bei der Hydratation aller drei Modifikationen hat folgendes Ergebnis: Einige Katalysatoren haben die gleiche Tendenz bei der Hydratation des Anhydrids I und des Hemihydrats: sie beschleunigen die Hydratation beider Vorgänge, so Kalidichromat, die Sulfate von K, Na, Al; die Nitrate von K und Na; von den negativen Borax; andere sind im entgegengesetzten Sinne wirksam, so Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid; Natriumchlorid beschleunigt, und zwar in geringer Konzentration, die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats und des Anhydrids II, verhält sich aber dem Anhydrid I gegenüber indifferent.

Andererseits verhalten sich einige Katalysatoren wie bei dem Anhydrid II; von den positiven wiederum die Sulfate und Nitrate, von den negativen Borax, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid; Natriumchlorid tritt bei der Hydratation des Anhydrids II wiederum als positiver Katalysator auf. Schon diese Eigenschaften der Katalysatoren legen den Gedanken nahe, daß das Anhydrid I als eine Art von Übergangsverbindung zwischen dem Hemihydrat und der zweiten anhydridischen Modifikation anzusehen ist.

## 2.

Es können nun drei Theorien zur Erklärung des Verhaltens des Anhydrids I herangezogen werden, welche einige Berührungspunkte miteinander besitzen. Eine ältere, bereits erwähnte Vermutung, welche von GMELIN und SCHOTT<sup>1)</sup> herrührt, beschränkt sich auf den einen Fall, in welchem Kaliumsulfat das Erhärten des sog. totgebrannten Gipses herbeiführt; sie findet, daß das Kali- und Kalksalz zu einer neuen Verbindung, einer Doppelverbindung, zusammentritt, welche Konstitutionswasser enthält, der Formel  $\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$  entspricht und das Salz einer Ditetrahydroxylschwefelsäure darstellt. Als Ursache der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit ist darnach die leichte Kristallisierbarkeit der neu entstehenden Verbindung zu erkennen.

Zu Gunsten dieser Auffassung spricht, daß auch das Dihydrat des Kalziumsulfats durch Zusatz von Kaliumsulfat und -karbonat die Fähigkeit zur Hydratation und Erhärtung erlangt, welche beide Substanzen

1) Tonindustriezeitung 23. 1251. (1899).

für sich allein überhaupt nicht besitzen. Eine ältere Beobachtung<sup>1)</sup> findet, daß die Hydratationsgeschwindigkeit des Dihydrats unter Zusatz eines der oben erwähnten Salze größer als die des Hemihydrats ohne irgend welchen Katalysator ist; indessen ist das nur der Fall, wenn die Konzentration dieser positiven Katalysatoren eine sehr große ist; bei den Versuchen mit Kaliumsulfat wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung verwendet.

Andererseits braucht die Menge der Zusätze, welche Hydratation und Erhärtung des sog. totgebrannten Gipses herbeiführen, nur gering zu sein; dieser Umstand führt zu der Keimbildungstheorie von W. OSTWALD.<sup>2)</sup> Nach diesem ist die Ursache, daß der sog. totgebrannte Gips nicht „erstarrt“, darin zu finden, daß er keine unzersetzten Reste von Gips, keine Keime mehr enthält. Tatsächlich erlangt er durch geringen Zusatz von Keimen des Dihydrats und auch des Hemihydrats die Fähigkeit zur Hydratations- und Erstarrungsreaktion wieder. Nach den oben mitgeteilten Versuchen mußte die Keimbildungstheorie dahin erweitert werden, daß nicht nur Keime von analogen Substanzen, wie den Sulfaten, sondern auch von fremden chemischen Individuen, Nitraten und Kalidichromat, geliefert werden können.

Anders lautet die Erklärung hierfür auf der Basis der schon angegebenen Ursachen über die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge; in dieser Auffassung erscheinen sie als freiwillig verlaufende Vorgänge, deren Hydratationsgeschwindigkeit durch positive und negative Katalysatoren auf das empfindlichste tangiert wird. Dafür spricht auch folgendes: es gibt drei verschiedene Wege, auf welchen die Umwandlung des sog. totgebrannten Gipses in eine hydratations- und erhärtungsfähige Modifikation, so daß sie technisch brauchbar ist, erfolgen kann: erstens durch Zusatz der oben namhaft gemachten positiven Katalysatoren, zweitens durch längeres Erhitzen auf etwa 525°, und ferner durch langwährendes Lagern; im dritten Falle findet die Umwandlung von selbst statt. Der Lösungsdruck des sich hydratisierenden Stoffes ist von wesentlicher Bedeutung; zwischen der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit und Vergrößerung der Lösungstension einerseits und Verzögerung der ersten und Verringerung der zweiten andererseits besteht Parallelismus. Als Ursache der Löslichkeitsvermehrung kann man mit FR. CAMERON und A. SEIDELL<sup>3)</sup> in Bezug auf den Gips für die Fälle, welche der Theorie nicht entsprechen, z. B. für das Natriumsulfat, eine Bildung komplexer Ionen, für die Löslichkeitsverminderung eine Kondensation oder Kontraktion des Lösungsmittels vermuten.

Von diesem Standpunkte aus ist bei Betrachtung der Eigenschaften

1) GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie. B. 2.

2) W. OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie.

3) Journ. phys. Chem. 5 (1901), 556. 648 u. 5 (1903), 655.

der ersten anhydridischen Modifikation des Kalziumsulfats ihm ein anderer Lösungsdruck, sowohl dem Wasser wie elektrolytischen Salzlösungen gegenüber, als sie das Hemihydrat und auch die zweite anhydridische Modifikation (Estrichgips) besitzen, zuzuschreiben, wie ja auch das Dihydrat und der natürliche Anhydrit verschiedene Löslichkeit haben; und es wird somit die allgemeine Regel<sup>1)</sup> bestätigt, daß bei Modifikationen ein und desselben Stoffes, z. B. den einzelnen festen Hydraten eines Salzes der Betrag ihrer Lösungstension verschiedene Werte annehmen kann.

Bemerkenswert ist ferner ein Vergleich zwischen den Eigenschaften der ersten anhydridischen Modifikation und des natürlichen Anhydrits, welcher der ersteren von den drei Modifikationen des Kalziumsulfats am nächsten steht. Gemeinsam haben beide, daß ihre Hydratationsgeschwindigkeit durch intensiv wirkende positive Katalysatoren, wie Kalium- und Natriumsulfat, beschleunigt wird. Mit Hilfe derselben kann auch der Anhydrit zu einer Erhärtungsreaktion gezwungen werden. Dagegen unterscheidet er sich vom sog. totgebrannten Gips dadurch, daß von den drei erwähnten Umwandlungsmitteln für ihn nur das eben angegebene Gültigkeit hat; weder durch längeres Erhitzen bei irgend welcher Temperatur, noch durch langdauerndes Lagern kann der Anhydrit in eine hydrations- und erhärtungsfähige Modifikation übergeführt werden.

### 3.

Auch VAN'T HOFF und JUST haben sich in letzter Zeit mit Untersuchungen über den Estrichgips beschäftigt;<sup>2)</sup> sie finden, daß der auf 300° oder 400° erhitzte Gips schneller als der auf 200° erhitzte „abbindet“; sie bezeichnen aber den durch längeres Erhitzen bei höherer Temperatur als 120—130°, welcher das Wasser bedeutend langsamer als Stuckgips bindet, als „Estrichgips“, obwohl er es im technischen Sinne nicht ist, da sich diese Modifikation, wenigstens nicht ohne weiteres, technisch nicht verwenden läßt; vielmehr könnte dieser nur scheinbar totgebrannte Gips im Gegensatz zum Estrichgips am besten als erste anhydridische Modifikation bezeichnet werden.

Eine graphische Darstellung möge die Beziehungen, welche zwischen den Hydrationszeiten der drei Modifikationen, des Hemihydrats, der ersten und zweiten anhydridischen Modifikation und den Temperaturgebieten ihrer Existenzmöglichkeit bestehen, zur übersichtlichen Darstellung bringen. Im nebengezeichneten Koordinatensystem (Fig. 6.) sind auf der Abszisse die Hydrationszeiten,  $\mathfrak{Z}$ , in Minuten ausgedrückt, auf der Ordinate die Temperaturen,  $t$ , bei welchen der Gips, längere Zeit erhitzt, erstere erhält, abgetragen worden.

Aber nicht nur die Werte der Hydrationsgeschwindigkeiten werden

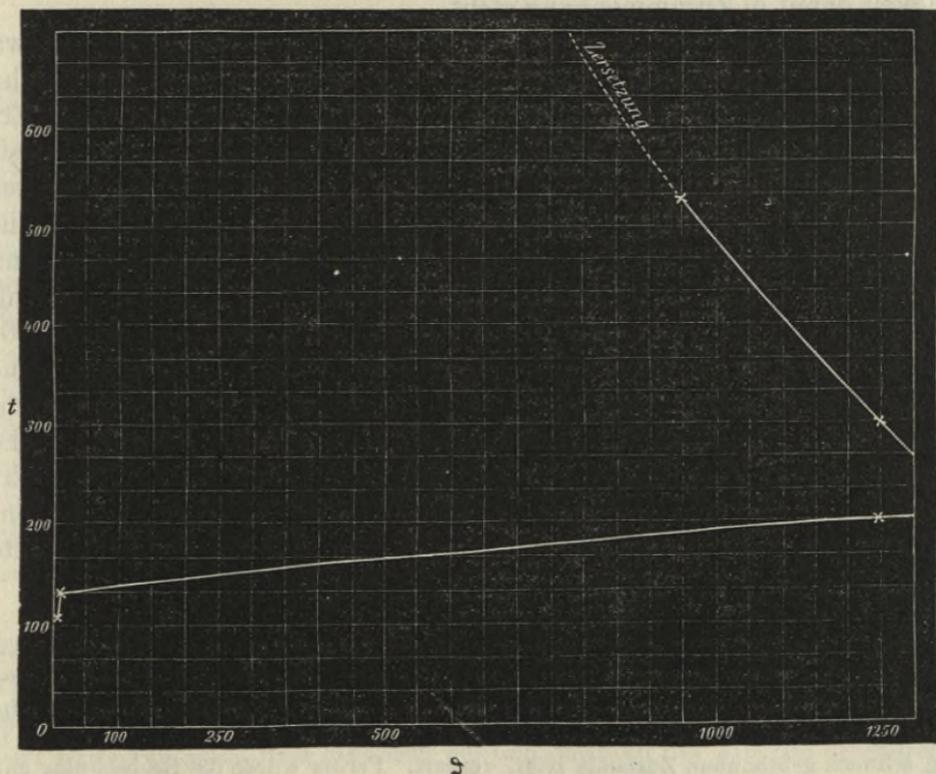
1) W. NERNST. Theoretische Chemie. 3. Aufl. g

2) Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. d. Wiss., Berlin 1903, S. 249.

durch längeres Erhitzen bei bestimmter Temperatur geändert, sondern es ist damit zugleich nach VAN'T HOFF <sup>1)</sup> eine Volumenveränderung bei der Hydratation verbunden, indem bei der des Hemihydrats eine Volumenvergrößerung, bei der der zweiten anhydridischen Modifikation eine Volumenverringernng stattfindet.

Nun ist erwiesen, daß mit der größeren Zerteilung fester Stoffe auch die Lösungstension zunimmt, und da Lösungsdruck und Reaktionsfähigkeit bei den Hydratations- und Erhärtungsreaktionen in den mehrfach erwähnten Beziehungen stehen, so könnte man bei dem Suchen nach einer zureichenden Erklärung für die Eigenschaftsänderungen bei der Umwand-

Fig. 6.



lung der ersten anhydridischen Modifikation in die zweite zu einer Übertragung dieses Gedankens auf molekulare Verhältnisse geführt werden, obwohl durch solche molekular-theoretische Betrachtungen die Tatsachen nur besser veranschaulicht werden, ohne daß sie gestatten, tiefer in das eigentliche Wesen der Vorgänge einzudringen.

Die Tatsachen aber besagen, daß die erste und die zweite anhydridische Modifikation des Kalziumsulfats sich dadurch voneinander unterscheiden, daß die erstere die beständigere ist, da sie erst nach längerer

1) l. c.

Zeit nach der Hydratationsreaktion einer Erhärtungsreaktion unterliegt, während nach der zweiten beides im Laufe von 16 Stunden etwa in maximo erfolgt.

Das wasserfreie Kalziumsulfat — bei Laboratoriumsversuchen von  $130^{\circ}$  an bis zur beginnenden Zersetzung — stellt eine chemische Verbindung dar, welche bei wachsender Temperatur eine stetige Veränderung ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften erfährt.

Außerdem ist die Individualität der einzelnen Dihydrate, aus welchen die drei Modifikationen hergestellt werden, insofern in Betracht zu ziehen, als durch alle drei hindurch der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit damit in Zusammenhang steht.

Endlich wird wirklich totgebrannter Gips durch Glühen, etwa oberhalb  $600^{\circ}$ , erhalten. Keines der oben angegebenen Mittel, welche den sogenannten totgebrannten Gips zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion befähigen, wie langdauerndes Lagern, Zusatz von positiven Katalysatoren, wie Kaliumsulfat, Kalidichromat u. s. w., längeres Erhitzen bei noch höherer Temperatur, ist hierzu im stande; jedenfalls befindet sich der wirklich totgebrannte Gips bereits in einem Stadium, welches der beginnenden stärkeren Zersetzung vorausgeht. In dieser Hinsicht ist er dem totgebrannten Portlandzement, welcher oberhalb  $1400^{\circ}$  erhalten und durch Zusätze von katalytischen Substanzen, welche seine Hydratationsgeschwindigkeit im normalen Zustande beschleunigen, nicht beeinflußt wird — indem jedenfalls die speziellen Verbindungen, welche hydratische und erhärtende Funktionen besitzen, durch die zu hohe Erhitzung zersetzt werden und das nicht gebundene Kalziumoxyd ebenfalls totgebrannt wird — vollständig an die Seite zu stellen; beide Produkte sind technisch wertloses Material.<sup>1)</sup>

1) Die Untersuchungen über den Estrichgips werden nach der technischen Seite hin vom deutschen Gipsverein fortgesetzt; in der letzten Generalversammlung desselben (1904) betonte ein Redner, daß es im Wesentlichen darauf ankommt, den Gips genügend hoch zu brennen, so daß er seine besonderen Eigenschaften, die er in zu schwach gebranntem Zustande zeigt, verliert. Ferner wurde die Beobachtung mitgeteilt, daß die einzelnen, technischen Estrichgipse in ihren Eigenschaften oft voneinander divergieren. Auch die Beschaffenheit des Dihydrates, aus welchem sie hergestellt werden, ist hierbei maßgebend.

## V.

### Über die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate.

---

Die nachfolgenden Untersuchungen erstrecken sich nur auf eine Reihe schwefelsaurer Salze der Metalle, obgleich der Hydratations- und Erhärtungsvorgang eines technisch höchst wichtigen Produktes, des Portland-Zements, ähnliche Grundlagen besitzt.

Die charakteristischen Merkmale einer Hydratationsreaktion, mögen organische oder anorganische Stoffe an ihr beteiligt sein, habe ich schon früher<sup>1)</sup> namhaft gemacht: das Wassermolekül ist als solches an der Reaktion beteiligt; ihre Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Temperaturschwankung bei weitem empfindlicher berührt, als es bei sehr vielen anderen Reaktionen der Fall ist. Ist der sich hydratisierende Stoff in der festen Formart, so muß seine Lösung der Wasserbindungsreaktion vorausgehen. Endlich sind alle Hydratationsreaktionen zu solchen Vorgängen<sup>2)</sup> zu zählen, welche freiwillig verlaufen können, deren Reaktionsgeschwindigkeit aber durch positive und negative Katalysatoren geändert, beschleunigt oder verzögert werden kann.

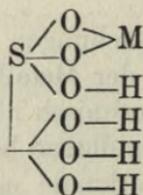
Einigen dieser Hydratationsreaktionen schließen sich nun Erhärtungsvorgänge an, welche, zum Teil wenigstens, nämlich bei den hydraulischen, die Stoffe in einen so gut wie wasserunlöslichen Zustand zu überführen vermögen. Ein Zusammenhang zwischen Hydratations- und Erhärtungsreaktion läßt sich bei den Sulfaten der Metalle erkennen, wobei noch die Temperatur eine wichtige Rolle spielt. Die Frage, welche dieser schwefelsauren Salze einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion zugleich zugänglich sind, läßt sich am einfachsten mit Hilfe der Phasenregel von GIBBS dahin beantworten, daß es diejenigen sind, welche einen mehrfachen, und zwar mehr als dreifachen Punkt aufweisen, welcher durch das gleichzeitige Vorhandensein von vier oder mehr Stoffformen gekennzeichnet ist, da an demselben im Gleichgewicht nebeneinander hydratisches Salz, anhydridisches Salz, Lösung, Dampf

---

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 15. 458.

2) W. OSTWALD, Grundriß. 3. Aufl.

befindlich sein können, an welchem die Anzahl der Bestandteile mindestens,  $B = 2$  und die der Phasen,  $P = 4$  ist. Dieser mindestens vierfache Punkt ist durch eine bei bestimmter Temperatur vor sich gehende Umwandlungserscheinung charakterisiert<sup>1)</sup> und liegt unweit der gleich zu erwähnenden Umwandlungspunkte. Nur unterhalb derselben sind diese Sulfate zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion befähigt; dieselben können einen angemessenen und übersichtlichen Ausdruck in dem schon erwähnten ZULKOWSKI'schen Schema und dessen Ausdehnung auf die übrigen Sulfate finden, auf welche das Phasengesetz in der oben ange-deuteten Weise angewendet werden kann. Demnach würden die erhärteten Sulfate als Salze hydrirter Di-Tetra-Hexa-polyschwefelsäuren, entsprechend dem Schema:



wo M das betreffende Metall bedeutet, und dessen Weiterbildung betrachtet werden können.

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch positive und negative Katalysatoren, deren katalytischer Einfluß auf die Vergrößerung oder Verkleinerung der Lösungstension des in Frage kommenden Sulfats zurückgeführt werden muß, beschleunigt oder verzögert werden; doch wirken diese Katalysatoren auf die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge der einzelnen Sulfate nicht in dem gleichen Sinne; während beispielsweise Borax die Hydratationsgeschwindigkeit des Natriumsulfats beschleunigt, erweist es sich bei der Hydratation des Hemihydrats und des anhydridischen Kalziumsulfats als Verzögerer. Diese Reaktionen sind, entsprechend der oben gegebenen Definition der Hydratationsreaktion, freiwillig verlaufende Vorgänge; wie das Hemihydrat des Kalziumsulfats in normales Kalziumsulfat und eine anhydridische Modifikation von selbst nach langem Lagern übergeht,<sup>2)</sup> so werden auch die wasserärmeren Verbindungen der übrigen Sulfate analoge Veränderungen erfahren; demgemäß sind in diesem Sinne auch die Mineralien, wie Leonit, Kieserit, Kröhnit unbeständige Verbindungen.

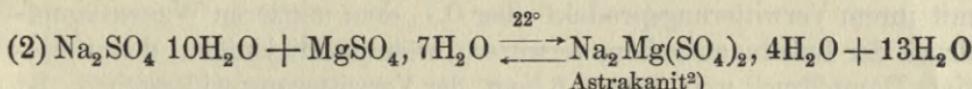
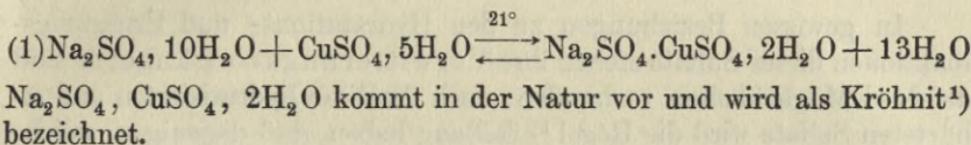
Um nun zu diesen Umwandlungspunkten zu gelangen, sind zwei Wege gangbar; einmal können sie durch längeres Erhitzen der betreffenden Sulfate bei bestimmter konstanter Temperatur erreicht werden; zweitens kann man zu ihnen durch eine solche Anordnung von zwei oder mehreren Sulfaten gelangen, daß durch ihre Vereinigung bei einer be-

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 20 (1902), 4255.

2) Tonindustrie-Ztg. 26 (1902), 430.

stimmten Temperatur aus ihren wasserreicheren Komponenten Wasser-  
austritt erfolgt.

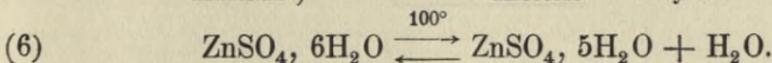
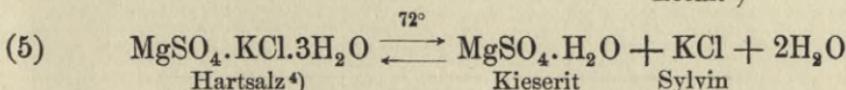
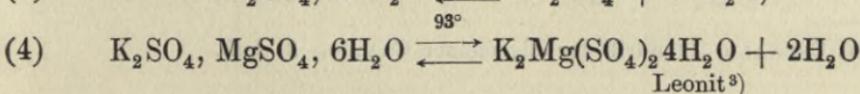
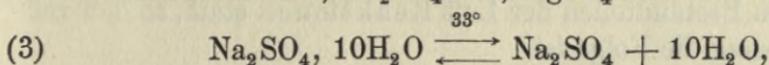
Die einzelnen Umwandlungspunkte sind die folgenden; sie erstrecken  
sich über ein ziemlich großes Temperaturgebiet, dessen obere Grenze  
etwa bei 300° liegt.



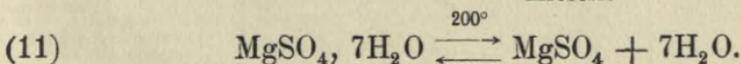
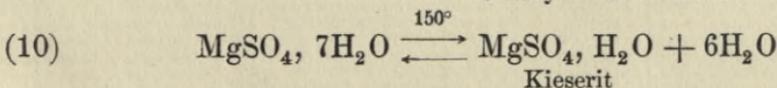
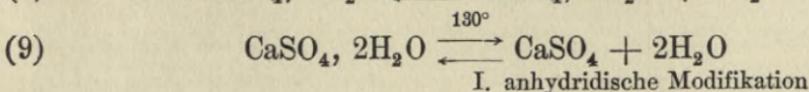
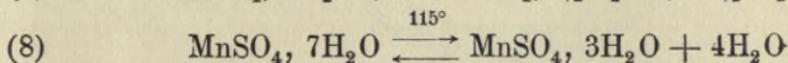
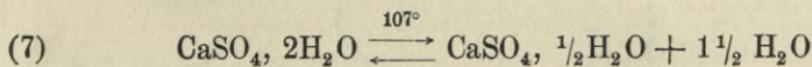
Bemerkenswert ist, daß die einzelnen Komponenten viel höhere  
Umwandlungspunkte als die Doppelverbindungen besitzen:

Kröhnit 21°,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  33°,  $\text{CuSO}_4$  250°;

Astrakanit 22°,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  33°,  $\text{MgSO}_4$  150° bzw. 200°.



Ein zweiter Umwandlungspunkt, bei welchem ein anhydridisches  
Sulfat gebildet wird, läßt sich nur schwierig bei viel höherer Temperatur  
erhalten, da teilweise Zersetzung stattfindet.



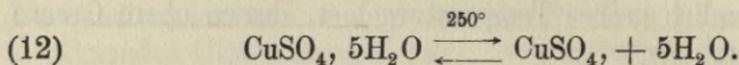
1) Zeitschr. phys. Chem. 42 (1902), 15.

2) Ber. deutsch. chem. Ges. 20 (1902), 4255.

3) Ber. Berl. Akad. 1897; Z. anorg. Chem. 16 (1898), 307.

4) Ber. deutsch. chem. Ges. (1902), 1106.

Das Magnesiumsulfat weist zwei Umwandlungspunkte auf, von welchem bei dem ersten der in der Natur vorkommende Kieserit, bei dem zweiten die anhydridische Modifikation entsteht.



In gewissen Beziehungen zu den Hydratations- und Erhärtungsreaktionen dieser Sulfate stehen ihre Verwitterungsvorgänge; es sind da drei Möglichkeiten vorhanden: auch für diese hydratisierten und erhärteten Sulfate wird die Regel <sup>1)</sup> Geltung haben, daß diejenigen, welche mit ihrem Verwitterungsprodukt über 0,7, dem mittleren Wasserdampfdruck der Luft hinausgehen, verwittern, während diejenigen, deren relativer Dampfdruck weit unter 0,6 liegt, der Verwitterung widerstehen. Ist ersteres der Fall — die Tendenz zur Verwitterung ist bei dem Ferrosulfat und Natriumsulfat am größten, bei dem Kadmiumsulfat am kleinsten —, so kann man entweder bei einfacher Deshydratisierung zu den oben charakterisierten Umwandlungspunkten gelangen, oder es finden noch mit den übrigen Bestandteilen der Luft Reaktionen statt, so daß vollständige Zersetzung die Folge ist.

1) W. OSTWALD, Grundriß der allgemeinen Chemie. 3. Aufl.





S. 61

S-98



WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA



L. inw.

5336

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000294801