

Der Erhärtungsprozess der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel

Von
Dr. Michaëlis sen.

F. Nr. 28798



DRESDEN 1909
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298512

Der Erhärtungsprozess der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel

Nach dem Vortrage des Verfassers, am 9. März 1909, in der 32. General-
versammlung des Vereins deutscher Portland-Zement-Fabrikanten

von
Dr. Michaëlis sen.

F. B. 28498



DRESDEN 1909
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF

G 12 / 489 ^{xx}

II 31815



Akc. Nr. 4604/50

VORWORT

Vorliegende Abhandlung bildet einen erweiterten Abdruck eines Vortrages, den ich am 9. März 1909 in der „32. General-Versammlung des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten“ gehalten habe und der zunächst im Juliheft des V. Bandes der „Kolloid-Zeitschrift“ zum Abdruck gelangte.

Um meine Untersuchungen jedoch auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen, habe ich mich entschlossen, die Arbeit als selbständige Broschüre im Handel erscheinen zu lassen. Vielleicht findet dieselbe namentlich auch unter *Ingenieuren, Bautechnikern* usw. einiges Interesse mit Rücksicht auf die darin enthaltenen grundsätzlichen und für die Praxis wichtigen Ansichten über den physikalisch-chemischen Vorgang beim Abbinden und Erhärten der hydraulischen Bindemittel.

Es dürfte sich zum besseren Verständnis der Arbeit empfehlen, das Nachwort zuerst zu lesen.

Berlin, den 15. Juli 1909

Dr. Wilhelm Michaëlis sen.

Seit etwa 150 Jahren haben viele Forscher sich vergeblich bemüht, den Erhärtungsvorgang der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel richtig zu deuten. Die Gründe für die Erfolglosigkeit ihrer Bestrebungen sind darin zu suchen, daß die Umwandlung, welche diese Stoffe bei ihrer Wechselwirkung mit Wasser erfahren, sich teilweise nicht nach festen Proportionen vollziehen, sondern in unbestimmten und schwankenden Verhältnissen; und daß gerade der für den hydraulischen Erhärtungsprozeß wesentliche Teil der stattfindenden Reaktionen solche Hemmnisse für den vollständigen Ablauf derselben bereitet, daß die Umsetzung praktisch niemals zu Ende kommen kann, sondern das Erhärtungsprodukt immer aus einem Gemisch von umgewandeltem und von unzersetzt gebliebenem Ausgangsmaterial besteht. Daher auch die Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit, mittels Analyse reine und bestimmte Reaktionsprodukte nachweisen zu können. Vor 16 Jahren stellte ich bereits¹⁾ die Behauptung auf: „Daß die kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel in der Hauptsache ihre Erhärtung der Bildung kolloidchemischen Kalkhydrosilikates verdanken müßten, weil kieselsaurer Kalk vollkommen wasserunlöslich sei“. Diese Begründung will ich jetzt dahin abändern,

¹⁾ Chem. Zeitg. 17, 982 (1893).

„weil das Kalkhydrosilikat sehr schwer löslich ist und eine zu große Bildungsgeschwindigkeit besitzt“. Wenn man blankes Kieselsäuresol in eine wässrige Kalklösung 1 : 120 000 (1 Gewt. Kalkerde auf 120 000 Gewt. Wasser) gießt, so tritt nach dem Durchschütteln alsbald Opaleszenz ein; wenn man das Sol in eine Kalklösung 1:60 000 gießt, so entsteht nach dem Mischen sofort eine Suspension; wenn man 1:30 000 anwendet, so tritt alsbald Ausflockung, Hydrogel-Bildung ein.

Wenn sich in einer Lösung zwei Körper vereinigen, sei es direkt oder durch Wechselumsetzung, so können, wie dies der russische Forscher P. P. von Weimarn als Ergebnis seiner ausgezeichneten Untersuchungen über den „Zustand der Materie“ als Lehrsätze aufgestellt hat, ganz allgemein die folgenden Fälle eintreten:

1. Die Bildung der festen Phase geht sehr langsam vor sich aus sehr wenig übersättigter Lösung; dann scheidet sich die Verbindung in wohlausgebildeten, großflächigen Kristallen ab; darüber können oft Jahre vergehen; je langsamer die Bildung erfolgt, desto größer werden die Kristalle.

2. Die Bildung erfolgt bald aus übersättigter Lösung, das Produkt ist aber nicht sehr schwer löslich; dann erfolgt die Ausscheidung in Kristallskeletten, vorzugsweise in Nadelform.

Das Kristallisieren in Nadelform ist also eine ganz allgemeine Erscheinung.

Man denke nur an die Bildung der Gipskristalle. Langsam, aus eben übersättigter Lösung herauskristal-

lisierend, bildet der Gips großflächige Kristalle; schnell, aus stärker übersättigter Lösung, feine Nadeln.

3. Die Bildung erfolgt schnell aus stark übersättigter Lösung und das Produkt ist schwer löslich; dann erhalten wir die Verbindung als Suspension, als Gallerte oder Hydrogel, also in kolloidem Zustand.

In diesem Zustand scheidet sich nun immer die Verbindung von Kieselsäure- und Kalkhydrat aus; bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich immer amorphes Kalkhydrosilikat, Hydrogel und Gel. Bei 90° und darüber bildet sich kryptokristallinisches Metasilikat (Plombiërit [Daubrée], Kalksandstein [Michaëlis], Metasilikat [Dr. Ludwig]) $\text{CaSiO}_3 + 2 \text{aq.}$ Bei $700 - 900^{\circ}$ entstehen Makrokristalle von $\text{CaH}_2\text{SiO}_4 + 4 \text{aq.}$ (Robert Bunsen).

Auf dem Stockholmer Kongreß für die Materialprüfungen der Technik im Jahre 1897 führte ich Bergkristallmehl vor, welches durch Kalkwasser bei 100° in Hydrogel übergeführt worden war.

Was ich damals durch Erhöhung der Temperatur bewirkt hatte, habe ich in der Folge durch Erhöhung der Feinheit des Bergkristallpulvers erzielen können, indem ich ein Pulver verwendete, dessen Körner wesentlich unter 1μ ($0,001 \text{ mm}$) Durchmesser hatten. Eine solche Feinheit erreicht man immer, wenn man eine sehr kleine Menge schon recht feinen Pulvers genügend lange in einer sauber polierten Achatreibeischaale zerreibt; zum Beispiel 20 mg eine Stunde lang reibt. Das ist zwar eine mühsame Arbeit, aber für derartige Versuche, insbesondere auch für die

Versuche mit den hydraulischen Bindemitteln nach meinem seit mehreren Jahren angewendeten Verfahren der Behandlung mit großen Mengen Wasser und Kalkwasser, ist eine solche Vorbereitung von größter Wichtigkeit.

Wenn so fein geriebenes Bergkristallmehl mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt wird, so bleibt ein Teil des allerfeinsten Pulvers suspendiert, weil die Körnchen durch Wasseraufnahme sich derart vergrößern, aufquellen, daß sie schwimmfähig werden. Kocht man diese Quarzmilch mehrere Tage unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so erhält man Kieselsäurehydrogel²⁾. Setzt man dem suspendierten Quarzpulver so viel Kalkwasser hinzu, daß wenigstens 1 Gewt. Kalkerde auf 3000 Gewt. Gesamtflüssigkeit kommt, so tritt alsbald Koagulation ein; große Flocken von Kalksilikathydrogel werden gebildet und abgeschieden.

Daß hier keine reine Oberflächenenergie im Spiele ist, geht daraus hervor, daß, wenn man das gebildete Hydrogel mit verdünnter Salzsäure behandelt und von den dann unangegriffen bleibenden Kernen des Quarzpulvers blank abfiltriert, das klare Filtrat lösliche Kieselsäure oder richtiger lösliche Kieselerde enthält. In den hydraulischen Bindemitteln haben die drei sogenannten Hydraul-

²⁾ Die Plastizität der Tone ist, wofern nicht ausschließlich, so doch in der Hauptsache bedingt durch ihren Gehalt an kolloider Kieselerde. Das Mauken oder Faulen des Tones bezweckt, den Gehalt an kolloider Kieselerde zu erhöhen, indem die feinsten Quarzteilchen sich hydratisieren, besonders unter Mitwirkung geringer Mengen von solbildenden Alkalien und des bei diesem Prozeß entstehenden Ammoniaks.

faktoren immer den Charakter einer Säure, weil sie einer so starken Base gegenüber, wie es die Kalkerde ist, auch bei gewöhnlicher Temperatur noch als, wenn auch sehr schwache, Säuren wirken; alle drei Körper aber haben amphoteren Charakter, was von dem Aluminiumoxyd ja längst allgemein bekannt ist, aber von dem Siliziumdioxid noch beinahe unbekannt sein dürfte. Mein Vorschlag geht deshalb dahin, in unserer Sprache diese drei Körper zu unterscheiden, je nach der Rolle, welche sie spielen: als Kieselsäure und Kieselerde, als Tonsäure und Tonerde, als eisenige Säure und Eisenoxyd, denn wir kennen beim Eisen schon die der Mangansäure entsprechende Eisensäure. Kieselsäure und Tonsäure werden mit steigender Temperatur immer stärkere Säuren; bei den höchsten Temperaturen ist die Tonsäure sogar eine stärkere Säure als die Kieselsäure.

Hierüber sollten die Mineralchemiker einmal etwas nachdenken, nämlich wie sie sich eine heteropolare Verbindung von kieselsaurer Tonerde im Schmelzfluß vorstellen. Ich erachte solche Verbindungen als homopolare Lösungen von Kieselsäure und Tonsäure, wenigstens in weitaus den meisten Fällen.

In welchem Maße die chemische Reaktionsfähigkeit von der Kohärenz und der Korngröße abhängig ist, wurde an dem Verhalten der Quarzkieselsäure zum Kalkwasser und zum reinen Wasser ermittelt.

a) Wasserklarer Bergkristall mit vollkommen spiegelblanken Kristallflächen wurde in einem geräumigen Platintiegel in nahezu steifen, chemisch reinen Kalkbrei ganz eingebettet, 48 Stunden bei 180° im Autoklaven behandelt.

Der getrocknete Kristall wog 9,024 g. Nach dem Erkalten wurde der Kalkbrei abgespült, der Kristall mit verdünnter heißer Salzsäure, sodann mit heißer Sodalösung und nochmals mit verdünnter Salzsäure und Wasser behandelt, getrocknet und gewogen. Das Gewicht war nun 9,0157 g; die Flächen waren ebenso spiegelblank als vor dem Versuch. In Lösung gegangen — und auch direkt bestimmt — waren 0,0083 g nach dem Gewichtsverlust und 0,009 g nach der Bestimmung der löslichen Kieselsäure; diese betrug also um 1 Promille der angewendeten Quarzkieselsäure.

b) Reinster wasserklarer Bergkristall mit matt geschliffenen Flächen, an welchen aber unter dem Mikroskop, bei 50 facher Vergrößerung, keine Furchen wahrnehmbar waren, wurde auf dieselbe Weise behandelt. 12,7945 g verloren 0,0313 g, also um 2,5 Promille.

c) Geschmolzenes reinstes Quarzglas von W. C. Heraeus, mit vollkommen blanken Flächen (aber mehr Fettglanz, als Glasglanz), ebenso behandelt, zeigte sich nach dem Versuch matt geätzt und hatte auf 8,0917 g 0,0132 g verloren, also um 1,6 Promille.

d) Reinster wasserklarer Bergkristall in ein solches Pulver verwandelt, daß auf dem Siebe mit 900 Maschen pro qcm kein Rückstand, auf dem Siebe mit 4900 Maschen pro qcm 30 Proz. Rückstand verblieben, in Mischung mit so viel Kalkbrei, daß auf 92 Gewt. Quarzpulver 8 Gewt. Kalkerde kamen, 24 Stunden bei 180° im Autoklaven behandelt, ergab einen Stein mit 11,433 Gewt. löslicher Kieselsäure, also waren 12,4 Proz. der angewendeten Quarzkieselsäure in lösliche Kieselsäure umgewandelt worden.

e) Derselbe Bergkristall so fein zerrieben — je 20 mg eine Stunde im Achatmörser — daß die größten Körner unter $1\ \mu$ Durchmesser hatten, dann in 6 Liter destilliertem Wasser aufgeschlämmt, ließ infolge direkter Wasseraufnahme einen Teil tagelang suspendiert. Mehrere Tage unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, ergab Kieselsäure-Gallerte. Die höchst fein zerteilte Quarzkieselsäure verbindet sich also schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel leichter und reichlicher bei Siedehitze, mit Wasser und bildet kolloide Kieselsäure.

Daß eine scharfe Trennung der Quarzkieselsäure von der amorphen Kieselsäure nicht möglich, ist bekannt. Sodalösung bringt sehr fein zerteilte Quarzkieselsäure merklich in Lösung.

Auf der 31. Generalversammlung des Vereins deutscher Portland-Zement-Fabrikanten (1908) hat Herr Dr. Cabolet-Hemmoor die Mitteilung gemacht, daß Quellungerscheinungen, Hydrogelbildung, bei der Behandlung von Portland-Zement-Pulver mit großem Wasser-Ueberschuß, z. B. 1 Gewt. Zement auf 500 bis 1000 Gewt. Wasser, erst bei einem Gehalt der sich bildenden Kalklösung von 1:3300 auftreten; mit anderen Worten, daß die Kalklösung erst eine bestimmte Konzentration erreicht haben müsse, damit Quellung, d. h. Gallertbildung stattfinden könne.

Es war nun von großem Interesse zu ermitteln, wie groß diese Konzentration für Kieselsäure sein müsse, wo sozusagen der Schwellenwert liege für die Bildung von Kalksilikatgel. Um dieses zu erforschen, ging ich in folgender Weise vor: Die 1 g wasserfreier Kieselsäure entsprechende

Menge Kieselsäurehalbhydrat³⁾, ein äußerst feines, lockeres, glasiges Pulver, wurde 90 Tage lang mit jedesmal ca. 1 Liter Kalkwasser in 5 ansteigenden Konzentrationsstufen durchgeschüttelt, nämlich mit Kalkwasser, welches enthielt: 1 Gewt. CaO auf 5230, 3860, 1630, 1340 und 866 Gewt. Wasser. Dabei wurden, ohne daß die Adsorptionsfähigkeit vollkommen erschöpft worden war — aus der nahezu gesättigten Kalklösung wurden zuletzt innerhalb 14 Tagen noch 0,01613 g CaO aufgenommen —, im ganzen 1,0253 g CaO adsorbiert, also ein Hydrosilikat gebildet, welches auf 10 Mole Kieselsäure um 11 Mole Kalkerde enthielt, also etwas kalkreicher als Monokalziumhydrosilikat war.

Bei der ersten Behandlung (täglich mehrmaliges Durchschütteln) mit Kalkwasser 1:5230 wurden 72 mg CaO adsorbiert; es trat dabei keine Quellung ein. Die Lösung hatte nach der Adsorption 1:12000; bei der zweiten und dritten Behandlung wurden zusammen 612 mg CaO aufgenommen, unter bedeutender Aufquellung; die nachbleibenden Lösungen hatten eine Konzentration von 1:9160 und 1:9870; bei der vierten Behandlung wurden 325 mg CaO adsorbiert, die nachbleibende Lösung hatte 1:1350 und die nach der fünften Behandlung verbleibende Lösung hatte 1:878. Danach kann man den Schwellenwert bei

³⁾ Die im Handel befindliche, als *Silica via humida parata sicca* bezeichnete Kieselsäure mit 12 bis 13 Proz. Wasser. Da die wasserhaltige Kieselsäure beim Trocknen einen stetigen Wasserverlust aufweist, ist es höchst wahrscheinlich, daß dieselbe keine eigentlichen Hydrate bildet. Siehe auch: H. Le Chatelier, Ueber gefällte Kieselsäure. *Compt. rend.* **147**, 683 (1908).

der Behandlung von Kieselsäurepulver mit Kalklösung bei 1:10000 bis 1:12000 ansetzen; während, wie wir gesehen hatten, derselbe für gelöste Kieselsäure mindestens 1:60000 ist.

Wenn 1 g feinzerriebener Portland-Zement, von welchem 1 ccm etwa 0,8 g wiegt, mit 2 Liter ausgekochtem destillierten Wasser geschüttelt wird, dessen freie Schwefelsäure⁴⁾ zuvor noch mit 1 ccm gesättigtem Kalkwasser neutralisiert worden war, so findet wohl eine Wasseraufnahme, aber keine Quellung, keine Hydrogelbildung statt; es gehen 0,336 g CaO in Lösung, also pro Liter 0,168 g; diese Konzentration — 1:6000 — reicht eben nicht hin für die Hydrogelbildung.

Wenn 1 g Zement mit der doppelten Menge Wasser behandelt wird, immer 6 bis 8 Wochen lang fleißig durchgeschüttelt und so, daß anfangs keine Verballung, kein Zusammenbacken stattfindet, so gehen 0,402 g CaO in Lösung, also pro Liter 0,1005 g, Konzentration 1:10000. Im ersten Falle waren 53 Proz., im zweiten 64 Proz. des gesamten im Zement vorhandenen Kalkes in Lösung gegangen; es ergibt sich daraus, daß annähernd Monokalzium-Verbindungen nachgeblieben waren, welche schon recht schwer durch Wasser, besonders kalkhaltiges Wasser zerlegbar sind. Je kalkarmer das Kalkhydro-Silikat, -Aluminat und -Ferrit wird, desto fester wird die Kalkerde von den Säuren zurückgehalten.

Wenn man nun, nach vollkommenem Absitzen, die klare Lösung abzieht und die verdünnte Kalklösung durch

⁴⁾ Das hier käufliche destillierte Wasser enthält stets etwas Chlor, Kalkerde und Schwefelsäure und reagiert sauer.

eine konzentrierte ersetzt, welche dieselbe Menge Kalkerde enthält, also etwa durch 300 ccm gesättigtes Kalkwasser ersetzt, und damit den Rückstand des extrahierten Zementes durchschüttelt, so tritt alsbald eine sehr starke Quellung, Gallert-Bildung und Ausflockung ein, indem eine gewisse, aber nur geringe Menge Kalkerde aus der konzentrierten Kalklösung wieder aufgenommen wird. Diese Menge beträgt nur wenige Prozente des dem Versuche unterworfenen Materials. Von den 33 bis 40 Proz. Kalkerde, welche durch die Behandlung mit Wasser aus dem Zement ausgezogen worden waren, werden nur 3 bis 5 Proz. wieder aufgenommen. Für die Kolloid-Bildung sind mithin, was man wohl beachten möge, nur einige wenige Prozent Kalk erforderlich.

Man hat eingewendet, daß der mit einem so großen Ueberschuß von Wasser behandelte Portland-Zement kein Portland-Zement mehr sei; darauf ist zu bemerken, daß, ob nun die einfache oder die 1000fache Menge Wasser auf Zement einwirke, der Zement in jedem Falle zersetzt wird, also kein Portland-Zement mehr bleibt; nur dadurch vermag er ja auch zu erhärten und zu verkitten. Mit der für seine praktische Verwendung erforderlichen geringen Wassermenge wird er immer nur oberflächlich zersetzt. Je größer die auf ihn einwirkende Wassermenge ist, desto vollkommener wird der Zement zersetzt, wofern man dafür sorgt, daß er nicht zusammenbacken und sich mit Hydrogel umkleiden kann. Selbst bei Anwendung der tausendfachen Wassermenge wird man immer noch beobachten können, daß unveränderte Kerne,

selbst recht kleiner Zementkörner, verbleiben, weil sie durch das sie einhüllende Gel vor dem weiteren Zutritt des Wassers geschützt sind. Aus diesem Grunde ist es auch nicht gut möglich, durch die Analyse die Zusammensetzung der entstandenen Hydrate zu ermitteln.

Verfährt man aber so, daß man den, auf dem Boden des Kolbens abgelagerten losen Extraktionsrückstand vorsichtig, ohne ihn aufzuwirbeln, mit konzentriertem Kalkwasser überschichtet, so wird derselbe durch die Kalkadsorption, statt aufzuquellen, wieder Zusammenhang gewinnen und verkittet werden; dabei wird seine braune Farbe immer heller und schließlich sieht er weiß aus wie reines Kalkhydrat oder wie frischer Schnee.

Die Behandlung von Tonerdehydrat und Eisenoxydhydrat mit 3 Molen Wasser — $R_2O_3, 3H_2O$ — mit gesättigtem Kalkwasser ergibt, weil die entstehenden Kalkverbindungen sich langsamer bilden, in der Hauptsache nur Kristalle, und zwar Trikalziumhydroaluminat und -ferrit in sehr kleinen, äußerst dünnen hexagonalen Tafeln; es kann aber auch, wenn sehr starke Uebersättigung eintritt, Hydrogel, also kolloides Kalziumhydroaluminat und -ferrit, gebildet werden.

Das Trikalziumaluminat ist ebenso wie die Doppelverbindung desselben mit 3 Molen Kalziumsulfat in starkem Kalkwasser äußerst schwer löslich. Mit Kalkbrei erhärten nur die höchsten Hydrate der Tonerde und des Eisenoxyds. Die entwässerten Oxyde, die Mono- und Dihydrate derselben erhärten mit Kalkbrei nicht oder

doch so langsam, daß ihre Erhärtung praktisch ohne Bedeutung ist.

Wenn man bei den zuvor geschilderten Versuchen — Behandlung des Portland-Zementes mit großem Wasserüberschuß — die klare, blanke, schwache Kalklösung filtriert, so erkennt man sofort an dem trägen Filtrieren, daß man kein reines Kalkwasser, keine echte Lösung vor sich hat, sondern ein Sol; dies beruht darauf, daß infolge der im Portland-Zement immer vorhandenen Alkalien — im Mittel 0,8 Proz. — kieselsaures Alkali mit in Lösung geht; wohlverstanden in so schwachem Kalkwasser, daß der Schwellenwert für die Hydrogelbildung nicht erreicht worden ist. Setzt man dieser klaren Lösung so viel starkes Kalkwasser hinzu, daß etwa halbgesättigtes Kalkwasser gebildet wird, so tritt Opaleszenz ein, Suspension und schließlich Ausflockung der sehr geringen Menge Kieselsäure, welche sich in Lösung befand, als Kalkhydrosilikat-Gallerte.

Durch die Behandlung des Portland-Zements mit einem so großen Ueberschuß von Wasser ist also dem Zementklinker, welcher eine mit Kalk übersättigte feste Lösung darstellt, Kalk entzogen worden, und damit die Menge der Säure-Bestandteile, sagen wir der Anionen⁵⁾, im Rückstand angereichert worden, so daß wir uns diesen hydratisierten Rückstand als den elektro-negativen Bestandteil, gegenüber dem Kalkion, vorstellen können. Bei einer hinreichenden Konzentration der Kalklösung

⁵⁾ Oder auch der Anionen-Bildner.

wandern nun die Kalk-Kationen zu den Anionen, oder es wandern beide Ionen zueinander; da ihre Verbindung sehr schnell erfolgt, die entstehende Verbindung aber zugleich sehr schwer löslich ist, so erfolgt, wie oben der dritte Lehrsatz von Weimarn's besagt, Gallertbildung.

Daß der Schwellenwert, die Konzentration des Kalkwassers, hier bei etwa 1:3300 liegt, während, wie zuvor gezeigt wurde, dieser Wert für die Kieselsäure in löslicher Form bei mindestens 1:60 000 und für die Kieselsäure in fester Form (aber sehr fein zerteilter) bei 1:10 000 liegt, kommt von der Gegenwirkung der Alkalien her. Diese arbeiten dadurch dem Kalk entgegen, daß sie in bestimmter Mindestkonzentration Solbildner par excellence sind, die Kalkerde aber der wirksamste Gelbildner für die Kieselsäure ist. Weiter ist in diesem Falle, wo 1 Gewt. Zement mit 1000 Wasser reagiert, auch die Hydrolyse zu überwinden.

Ein sehr vorzüglicher römischer Zement, der Peissenberger, mit 23,9 Kieselsäure, 9,7 Tonerde, 4 eiseniger Säure und 47,2 Kalkerde, Gips usw. gab bei der Behandlung mit der 3000fachen Menge Wasser an dieses 8,4 Proz. Kalkerde ab. Darauf mit einer Kalklösung, von 0,28 g CaO im Liter, geschüttelt, trat keine Quellung ein und wurde keine Kalkerde adsorbiert; danach mit einer Kalklösung, von 0,4816 g CaO im Liter, geschüttelt, trat sehr bedeutende Quellung ein und wurden 0,0504 g CaO aufgenommen, also nur 5 Proz. von der angewendeten Versuchsmenge Zement. Kalk von Teil, Chaux Lafarge I,

gab bei der Behandlung von 1 g mit 3 Liter Wasser — immer ausgekochtes mit Kalkwasserzusatz genau neutralisiertes destilliertes Wasser — 0,3612 g CaO an dasselbe ab. Es trat keine Quellung ein, da ja die Lösung nur 0,1204 g CaO im Liter enthielt; nun wurde der Kalkgehalt der Lösung auf 0,2311 g CaO im Liter erhöht; auch dabei trat keine Quellung ein und wurde keine Kalkerde adsorbiert; jetzt wurde der Kalkgehalt auf 0,419 g CaO im Liter erhöht. Es trat nun Quellung ein, und es wurden 0,0319 g CaO aufgenommen, also nur etwa 3 Proz. der angewendeten Versuchsmenge Teil-Kalk adsorbiert.

Man erkennt, daß nach der Hydrolyse in allen Fällen annähernd Monokalzium-Verbindungen als recht beständige zurückbleiben; damit ist aber der Rückstand in jedem Falle mit Anionen oder Anionen-Bildnern angereichert, also elektro-negativ geladen worden, indem ihm die Kationen Kalk, Kali, Natron teilweise oder ganz entzogen worden sind. Sobald dann die Konzentration des Kalkwassers hinreichend angewachsen ist, wandern die Kalkkationen zu den Anionen etwa so, wie das Eisenpulver zum Magneten, oder es wandern die Ionen zueinander; rapid bildet sich die sehr schwer lösliche Kalkhydrosilikat-Verbindung, diese scheidet sich immer als Hydrogel aus; langsamer bilden sich die schwer löslichen Kalkhydrolyminat- und -ferritverbindungen und bilden äußerst kleine Kristalle, aber auch zum Teil Hydrogele.

Betrachten wir nun den Abbindungs- und Erhärtungsvorgang von Portland-Zement an einer Gruppe von drei Klinkerkörnern, in sehr starker Vergrößerung schematisch

als Kugeln dargestellt — in Wirklichkeit sind es ja zackig splittrige, mehr oder weniger poröse Körnchen —, mit etwa ein Drittel ihres Gewichtes, also mit nahezu dem gleichen Volum Wasser angemacht, und fügen wir auch gleich noch ein Gipskörnchen, die üblichen ca. 2 Proz., hinzu (Fig. 1). Der Zementklinker ist eine mit Kalk sehr übersättigte feste Lösung von Kalk, Kieselsäure, Tonsäure und eiseniger Säure. Das Anmachwasser löst⁶⁾ sofort Kalkerde, Kalkaluminat, Kalksulfat, Alkalisilikat und auch wohl etwas Kalkferrit auf; es bildet sich eine übersättigte Lösung von Kalkerde, Trikalziumaluminat und -ferrit und von Kalksulfat. Dieses vereinigt sich mit dem Trikalziumaluminat zu Kalksulfoaluminat, soweit als der Vorrat an Gips reicht — jedes Prozent Tonsäure erfordert für die Bildung dieses Doppelsalzes 5 Proz. Gips. Wegen der starken Uebersättigung, welche in der geringen Wassermenge alsbald eintreten muß, und wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in starker Kalklösung entstehen Kristallskelette, schießen diese Verbindungen vorzugsweise in Nadeln an, und zwar meist von Kristallisationszentren aus büschelförmig; wegen der langsamen Bildung des Kalkhydroaluminates und -ferrites tritt dasselbe aber auch in hexagonalen, äußerst kleinen Tafeln auf.

⁶⁾ Insbesondere wird der Alit, soweit solcher im Klinker auskristallisiert vorkommt — mein geschmolzener Portland-Zement enthielt, weil rapid gekühlt, keine Alitkristalle —, vom Wasser sogleich zerlegt; Kalkerde und Kalkaluminat gehen in Lösung, die Kieselsäure aber, welche in, auch nur schwachem, Kalkwasser vollkommen unlöslich ist, bleibt als Hydrat oder als kalkarmes Hydrosilikat zurück.

Fig. 1

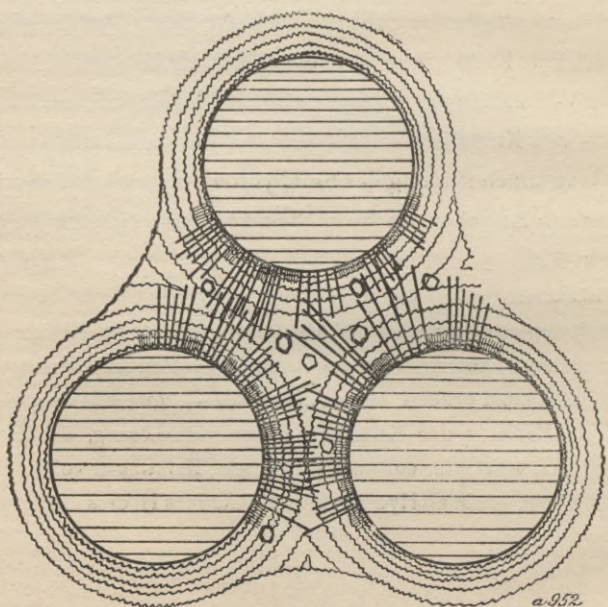
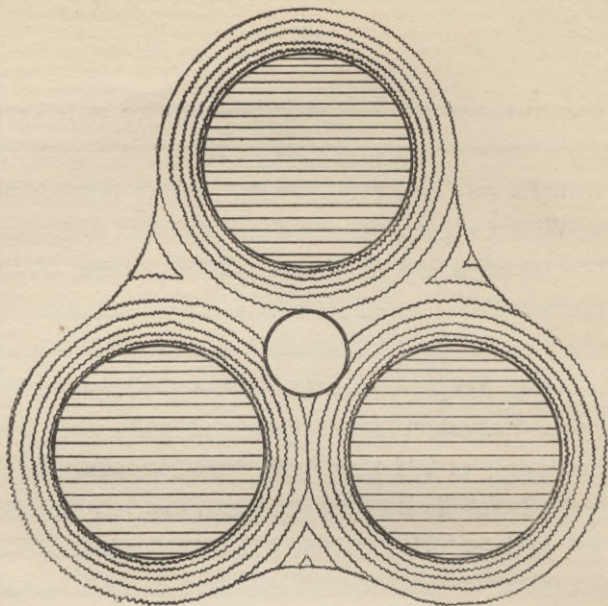


Fig. 2

a. 952

Soweit haben wir nun den reinen Kristallisationsprozeß, genau so, wie wir denselben bei dem Abbinden und Erhärten des Gipses sich vollziehen sehen (Fig. 2). Damit kann wohl das Abbinden und Erhärten des Zements bewirkt, niemals aber ein Wassermörtel gebildet werden; denn das auf diesen kristalloiden Mörtel einwirkende Wasser würde gerade so, wie bei dem Gipsmörtel, dauernd bis in das Innere einzudringen vermögen, den Mörtel also erweichen, auflösen und gänzlich zerstören können.

Der zwingende Beweis, daß dieser Kristallisationsprozeß nicht der eigentliche hydraulische Erhärtungsprozeß sein kann, liegt nun allein schon darin, daß die Kieselsäure an dieser Kristallbildung gänzlich unbeteiligt ist. Wir wissen aber, daß, um einen Wassermörtel zu bilden, nichts weiter erforderlich ist als Kieselsäure und Kalk. Dieselbe Kieselsäure (*via humida parata sicca*) mit ca. 13 Proz. Wasser oder das Monohydrat mit 23 Proz. Wasser, welche mit Kalkwasser Gallerte erzeugen, geben mit Kalkbrei, wie eine Puzzuolane angemacht, alsbald ein hartes Gel. Die Kieselsäure von Analysen, also die auf nassem Wege abgeschiedene und bei ca. 1400° auf dem Gebläse geglühte, wie Portland-Zement gebrannte, Kieselsäure gibt, mit Kalkbrei innig gemischt und gut abgepreßt, ein ebenso festes Gel, wie der reine Portland-Zementmörtel. Damit ist also längst erwiesen, daß kolloides Kalkhydrosilikat, Kalksilikatgel, eine sehr große Härte und Festigkeit erlangen kann.

Nun wissen wir aber jetzt, daß bei einer hinreichenden Konzentration der Kalklösung, infolge der großen Bildungsgeschwindigkeit und Schwerlöslichkeit des Kalkhydrosilikates dieses nur in Gallertform als kolloide Bildung entstehen kann, und daß auch Kalkaluminat und -ferrit aus sehr übersättigter Lösung infolge ihrer Schwerlöslichkeit in gesättigtem Kalkwasser Hydrogele bilden können.

Je rascher übersättigte Lösungen sich bilden können (Feinheit der Mahlung, geringe Menge des Anmachwassers) und je schneller infolge die in Kalkwasser sehr schwerlöslichen Verbindungen von Kiesel-, Ton- und eiseniger Säure mit Kalk zustande kommen, desto mehr Kolloide und desto weniger Kristalloide werden entstehen.

Plötzlich wird die ganze übersättigte Lösung, welche die Zementkörner umgibt, als Hydrogel gerinnen. Das ist nun der Moment, wo wir bei unsern Kuchenproben auf einmal das blanke Wasser verschwinden sehen, wo der Kuchen ein trocknes, mattes Aussehen annimmt, kurz, wo der eigentliche Abbindungsprozeß sich vollzogen hat.

Das entstandene Hydrogel ist zunächst ein sehr kalkarmes, verhält sich also dem Kieselsäurehydrogel sehr ähnlich; es trocknet durch Wasserentziehung zu einer festen, opalartigen Masse, zum festen Gel ein. Inzwischen geht aber immer mehr Kalkerde in dasselbe ein durch Adsorption, da das Hydrogel nur das Wasser durchläßt, den Kalk aber zurückhält (Semipermeabilität); mit der zunehmenden Kalkabscheidung in demselben wird es immer dichter, unplastischer und starrer.

In Fig. 3 ist die Hydrogelbildung durch Punktierung gekennzeichnet. Die Kristalle stecken nun wie Fasern oder Haarbüschel in einer Leimbrühe. Das Hydrogel ist anfänglich wasserreich und weich, aber die innere Masse der Klinkerkörner entzieht mit Begierde demselben sein Wasser, um sich selbst zu hydratisieren. Das Wasser wandert also in das Innere der Körner, und damit verdichtet sich das Hydrogel an der Oberfläche der Körner mehr und mehr und wird schließlich zum vollkommen wasserundurchlässigen festen Gel. In diesem stecken dann die Kristallnadeln sozusagen wie Degen in wasserdichter Scheide (Fig. 4), wie wir alle das kennen vom Tonschlamm, welcher durch eine wasserabsaugende Unterlage zu einer gänzlich wasserdichten Masse umgewandelt wird. Diese innere Wasserentziehung erklärt das Fest- und Hartwerden unter Wasser und bewirkt auch die zunehmende Erhärtung des Mörtels. In welchem Maße das Kalksilikatgel durch Wasserabgabe erhärtet, ist am besten durch Frederik Ransome's Kunstsandstein erwiesen. Wenn z. B. 90 Gewt. gemischtkörniger reiner Quarzsand mit so viel konzentriertem Natronwasserglas angemacht werden, daß darin 5 Gewt. lösliche Kieselsäure enthalten sind und die zusammengeknetete und geformte Masse dann in eine entsprechend starke Chlorkalziumlösung verbracht wird, so erhärtet dieselbe darin durch Bildung von Kalksilikatgel, hervorgehend aus der Umsetzung des kieselsauren Natrons mit dem Chlorkalzium. Nach dem Auslaugen des zugleich gebildeten Chlornatriums mittels fließendem Wasser (oder Regenbäder) und Trocknen an

Fig. 3

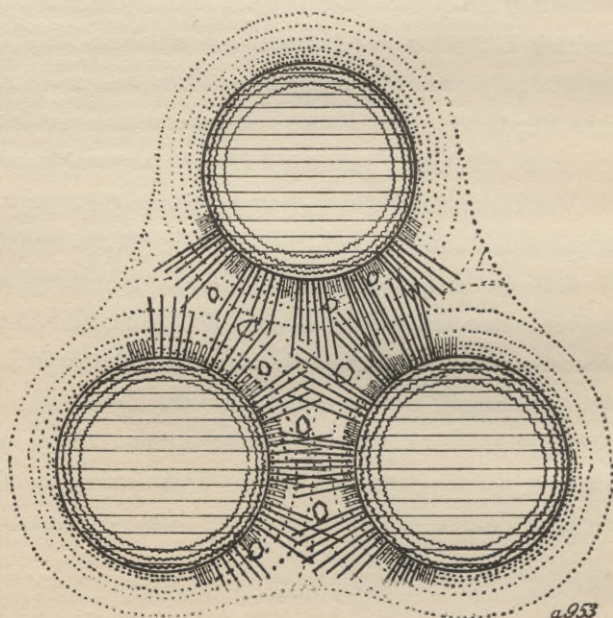
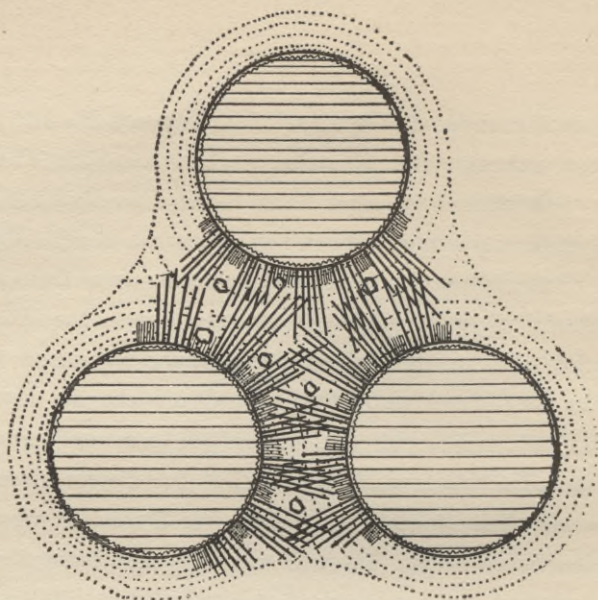


Fig. 4

der Luft erhält man einen ganz vorzüglichen Sandstein von 500 bis 600 kg/qcm Druckfestigkeit; was mit Portland-Zement 1:9 Sand niemals auch nur annähernd erreicht worden ist.

Bei der Erhärtung des Zements kommt zu der Gelerhärtung noch hinzu der Zuwachs an Festigkeit aus der in der Folge durch Umkristallisieren aus eben übersättigter Lösung langsam sich vollziehenden Kristallisation von Kalkhydrat, Kalkaluminat und -ferrit und von Kalksulfoaluminat, falls noch Gips zur Verfügung geblieben, oder neu hinzutritt; manchmal sogar von Kalksulfat, in großflächigen Kristallen.

Im Portland-Zement kommt nur Trikalzium hydroaluminat und -ferrit vor; in den kalkärmeren hydraulischen Bindemitteln, den römischen Zementen, dürften auch Sesqui- und Dikalziumverbindungen vorkommen. Bereits vor 30 Jahren habe ich das Trikalziumhydroaluminat in der Weise erzeugt, daß ich irgend eine geschmolzene Verbindung von Tonsäure mit Kalk, aber mit weniger Kalk als dem Trikalziumaluminat entsprach, in Wasser löste und mit einem Ueberschuß von gesättigtem Kalkwasser mischte, oder daß ich rein ausgewaschenes gefälltes kolloides Tonerdehydrat mit einem großen Ueberschuß von Kalkwasser kräftig durchschüttelte. Es entstehen in beiden Fällen immer nach spätestens 24 Stunden hexagonale Tafeln, welche sich beim Schütteln infolge Lichtspiegelung durch ihren Seidenglanz (Atlas-Streifung) bemerkbar machen, wenn sie auch äußerst klein sind.

Das Trikalziumhydroferrit habe ich auch auf diese Weise aus dem in der Kälte gefällten und rein aus-

gewaschenen Eisenoxyd-Hydrogel dargestellt. Auf der Bildung dieses Kalkhydroferrits beruht es, daß verrostetes Eisen in Kalk- und Zement-Mörtel vom Rost befreit wird und in blankes, wie abgebeiztes oder abgescheuertes Eisen übergeht. Vor beinahe 40 Jahren habe ich, soviel mir bewußt, als erster Barytzement hergestellt, indem ich den kohlensauren Kalk durch Witherit ersetzte. Ich erhielt einen, weil spezifisch schwereren, viel stärkeren Zement als Portland-Zement, erkannte aber sofort, daß dieser Barytzement kein hydraulisches Bindemittel sei, weil er seiner Leichtlöslichkeit wegen, und weil nur durch Kristallisation erhärtend, sich gerade so wie Gipsmörtel verhielt, im Wasser völlig aufweichte.

Der Barytzement liefert also sehr klar den Beweis, daß die Erhärtung auch ohne jede Quellung, ohne jede Gelbildung erfolgen kann; aber auch den; daß ohne Gelbildung keine hydraulische, wasserbeständig machende Erhärtung erfolgen kann.

Man erhält auch bei der Behandlung von Kieselsäure mit Baryt- und Strontianwasser kein kolloides Hydrosilikat, sondern nur kristallisiertes, und man beobachtet keine Quellung, wenn man den mit viel Wasser extrahierten Portland-Zement, also den puzzuolaneartigen Rückstand, mit Baryt- oder Strontianwasser schüttelt.

Wie ich dies bereits in der 30. Generalversammlung des Vereins deutscher Portland-Zement-Fabrikanten (1907) darlegte, ist die kolloide Bildung von Kalkhydrosilikat und in untergeordnetem Maße auch von Kalk-

hydroaluminat und -ferrit das allein Eigenartige und Wesentliche bei dem Erhärtungsvorgang aller bekannten kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel. Im Grunde handelt es sich bei allen um die Hydrogelbildung, hervorgehend aus der Reaktion einer genügend starken Kalklösung mit einer Puzzuolane; denn dadurch, daß das Anmachwasser dem Klinkerkorn an seiner Oberfläche Kalk entzieht, bleibt eine mit Anionenbildnern, vorzugsweise mit Kieselsäure angereicherte Außenschale des Kornes zurück, auf welcher sich nun das Hydrogel bildet.

Bei der eigentlichen Puzzuolane, Traß, Santorinerde, römischen und neapolitanischen Puzzuolanen, findet die Absaugung des Hydrogels durch die Wasseraufnahme der Puzzuolanmasse statt. Wenn beispielsweise Traß mit Kalkbrei innig vermischt wird solcherart, daß jedes Traßkorn vollkommen in Kalkbrei eingebettet ist, also schon in einem Hydrogel liegt, so reagiert hier die im Kalkbrei enthaltene Kalklösung mit den Anionen im Puzzuolanepulver; denn die Puzzuolane ist eine Anionen bildende, dem Kalkkation gegenüber elektronegative, in Wasser und Dampf granulいたe vulkanische Schlacke, welche zudem noch meistens, durch sekundäre Prozesse gebildete Zeolithe enthält; zersetzbare wasserhaltige Silikate, wie Analcim, Natrolith, Phillipsit, welche alle mit Kalkbrei leicht vorzüglich erhärten, unter Austritt ihres Alkalis. Unter Abgabe des Wassers an die sich hydratisierende Puzzuolane wird der Kalkbrei in immer dichter und fester werdendes Gel übergeführt, und auf der Oberfläche der

Puzzuolanekörnchen verdichtet sich zudem das aus der Reaktion der Kalklösung mit den Anionen hervorgehende Hydrogel, genau so, wie wir es bei den Portland-Zementkörnern gesehen hatten.

Es leuchtet ein, daß die Anwendung von Kalkbrei für die Herstellung von Puzzuolanmörtel bei weitem rationeller ist, als die Verwendung von trockenem Kalkhydratpulver, ja daß diese Anwendung von Hydratpulver geradezu fehlerhaft ist, weil sie einen Hauptvorteil des Puzzuolanmörtel preisgibt, nämlich diesen, schon vor dem Abbinden durch den kolloiden Kalkbrei wasserdicht zu sein, also nicht zerschwemmt zu werden bei dem Einbringen in Wasser.

Seit bald 100 Jahren ist bekannt (Vicat), daß bei mäßiger Rotglut entwässerte, geröstete Tonerdesilikate (Tone, Tonschiefer⁷⁾ sehr brauchbare künstliche Puzzuolanen liefern. Mit der Austreibung des Wassers tritt Dissoziation ein; Kieselsäure und Tonsäure werden frei, jede für sich verbindungsfähig. Die nur mäßig geglühte Tonsäure vermag sich nun mit Kalkhydrat zu Trikalziumhydroaluminat zu verbinden, welches in sehr dünnen hexagonalen Tafeln kristallisiert. Die Kieselsäure bildet mit der Kalklösung kolloides Kalkhydrosilikat von schwankender Zusammensetzung (bis zu 3 Molen Kalkerde können von 2 Molen Kieselsäure gebunden werden).

Mit reinem Kaolin, der bei 600 — 700° entwässert worden ist und der dann in feinsten Verteilung (aufgeschlämmt) in einem Jenaer Kolben mit einem Ueberschuß

⁷⁾ Polhem, Erbauung der Götakanal-Schleusen um 1700.

von Kalkwasser behandelt wird — z. B. 1 g entwässerter Kaolin mit 3 Liter gesättigtem Kalkwasser, anfangs sehr fleißig geschüttelt, damit keine Verkittung stattfindet —, läßt sich dies erweisen und kann in 1 bis 2 Jahren fast der ganze Tonsäuregehalt in Aluminat Al_2O_3 , 3CaO , $8\text{H}_2\text{O}$ (Michaëlis), $10\text{H}_2\text{O}$ (Gino Gallo) übergeführt werden. Durch stärkeres Glühen wird die Befähigung der Tonsäure, sich mit Kalk auf wässerigem Wege zu verbinden, erschwert und schließlich aufgehoben; bei noch höherer Temperatur tritt Wiederverbindung von Kieselsäure und Tonsäure ein, womit auch die Kieselsäure unfähig wird, sich mit Kalkhydrat zu vereinigen.

Es war gezeigt worden, daß eine gewisse Konzentration der Kalklösung erforderlich ist, um der lösenden, solbildenden Wirkung der Alkalien und der hydrolytischen Spaltung gegenüber die Bildung der Gallerte, vorzugsweise Kalksilikatgel, zustande kommen zu lassen. Für die Magnesia, welche erst in 55 000 Teilen Wasser löslich ist, kann bei gewöhnlicher Temperatur die erforderliche Konzentration niemals eintreten. Es hat denn auch noch niemand eine Puzzuolan-Erhärtung, -Quellung oder -Hydrogelbildung mit Magnesia gesehen, und es ist ein Wahn, daß ein dolomitischer Kalk für die Herstellung von Puzzuolanmörtel wirksamer sein könne; ganz im Gegenteil, die Magnesia darin ist reiner Ballast; sie kann nur für sich schwerlösliches Magnesiahydrat liefern und schließlich Magnesiumkarbonat bilden, welches dann, weil leichter löslich, dem Kalkkarbonat gegenüber auch wieder minderwertig ist. Nur bei höherer Temperatur, in mit Wasser-

dampf gesättigtem Raume, bei Hochdruck, kann sich kolloides Magnesiumhydrosilikat bilden, oder durch Wechselsersetzung von löslichen Magnesiumsalzen mit löslichen Silikaten, z. B. mit Wasserglas.

Wenn die Annahme richtig ist, daß Gallertbildung nur eintreten kann, wenn Kieselsäuresol oder mit Anionenbildnern angereicherte lösliche Kieselsäureverbindungen mit hinreichend gesättigtem Kalkwasser in Reaktion treten, so müßte Quellung, Hydrogelbildung ausgeschlossen sein, wenn gesättigte oder gar mit Kalk übersättigte Verbindungen, z. B. Portland-Zement, mit gesättigtem Kalkwasser behandelt werden. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, daß derselbe Portland-Zement, welcher nach Entziehung seines Kalküberschusses (mittels großer Wassermenge) mit Kalkwasser eine ganz bedeutende Quellung, Hydrogelbildung ergeben hatte, monatelang mit gesättigtem Kalkwasser — immer 1 : 1000 — durchgeschüttelt, keine Quellung hervorbrachte oder doch nur eine ganz minimale, welche von dem in Lösung gegangenen kieselsaurem Alkali herrührt.

Der Kalk von Teil — Chaux Lafarge I —, der römische Zement von Trifail lieferten, mit gesättigtem Kalk behandelt, keinerlei Quellung. Gesintertes, feinst zerriebenes Dikalziumferrit wurde, monatelang mit gesättigtem Kalkwasser durchgeschüttelt, nur hydratisiert, ohne jede Hydrogelbildung und ohne jede Kalkaufnahme; es war also eine gesättigte Kalkverbindung.

Als dann aber durch Behandlung mit der 1000fachen Menge destillierten Wassers dem Dikalziumferrit Kalk ent-

zogen worden war, trat nunmehr, bei erneuter Behandlung mit konzentriertem Kalkwasser, Kalkadsorption, Quellung und Gallertbildung ein. Geschmolzenes und zerrieseltes Dikalziumsilikat gab, mit gesättigtem Kalkwasser geschüttelt, keine Quellung, keine Kalkadsorption; nachdem aber dann durch Behandlung mit der 1000fachen Menge destillierten Wassers dem Dikalziumsilikat Kalk entzogen worden war, es also in der äußeren Schale seiner Körnchen mit Kieselsäure angereichert worden war, erfolgte bei der erneuten Behandlung mit gesättigtem Kalkwasser Aufquellung, Gallertbildung. Die Annahme, daß nur elektro-negative, disponible Ionen in bestimmter Mindest-Konzentration Quellung, Hydrogelbildung liefern, findet sich durch alle diese Versuche bestätigt. Es könnte nun aber dagegen eingewendet werden, daß ja alsdann Portland-Zement mit Kalkbrei nicht erhärten könnte, während eine solche Mischung bekanntlich doch sehr gut erhärtet. Dazu ist zu sagen, daß in solchem Gemisch nur die kristallinische Erhärtung des Zementes Platz greift und daß der kolloide Kalkbrei den Schutz gewährt, welchen sonst das Kalksilikatgel leistet. Ein solcher gemischter Mörtel wird aber viel leichter vom Wasser angegriffen, weil das reine Kalkgel bereits in weniger als 800 Teilen Wasser löslich, also vielfach löslicher ist, als das Kalkhydrosilikat. Jedoch ist der Fall nicht so bedenklich, als es den Anschein hat; denn wenn das Kalkgel aufgelöst sein wird, so tritt dann immer noch die Bildung des Kalksilikatgels ein, sobald Kalkwasser auf den durch Kalkauflösung in seiner Oberfläche mit Kieselsäure, Tonsäure und eiseniger Säure angereicherten Zement einwirkt;

nur wird der Mörtel durch das ausgewaschene Kalkgel aufgelockert, also wasserzugänglicher geworden sein.

Kehren wir nun noch einmal zurück zu unserer Betrachtung der drei Portland-Zement-Körner, so muß dazu vor allem noch bemerkt werden, daß die hier gegebene Darstellung nicht etwa nur als eine theoretische Schöpfung aufzufassen ist, denn das alles kann unter dem Mikroskop beobachtet werden⁸⁾; nur ist die Gallertbildung nicht gleich zu erkennen, weil die dünnen Häutchen, die Wände der grobzelligen Gallerte zuerst glashell, also vollkommen durchsichtig sind, erst nach einiger Zeit zerfallen diese Wände, verändern sich, werden matt und körnig; erst dann erscheint die Gallerte opak und wird deutlich wahrnehmbar. Je nach der Menge des Anmachwassers wird das gebildete Hydrogel mehr oder weniger konsistent, mehr oder weniger wasserreich sein. Die Erhärtung desselben und damit auch des hydraulischen Mörtels findet, wie schon gesagt, unter Wasser lediglich durch innere Absaugung statt, indem die inneren oder besser gesagt die tiefer liegenden Schichten des Zement- usw. Kornes dem Hydrogel Wasser entziehen und sich selbst hydratisieren. Dadurch wird das der Kornoberfläche aufliegende Hydrogel immer dichter und fester, bis zu dem Grade, wo es

⁸⁾ H. Le Chatelier, *Ann. d. Mines.* **2**, 345 (1887).
A. Martens, *Mitteil. d. Königl. Versuchsanstalten*, S. 89 (1897).
A. E. Törnebohm, *Ueber die Petrographie des Portland-Zements* (Stockholm 1897). *E. Stern, Chem. Ztg.* Nr. 47 und 85 (1908).
H. Ambronn, *Tonindustrie-Ztg.* S. 270 (1909).

vollkommen wasserundurchlässig geworden ist, wofür ich weiter oben schon das Beispiel des Tonschlammes angeführt hatte. Aus dem Hydrogel ist schließlich festes Gel geworden, und damit ist der Kern des Zementkörnchens sozusagen mumifiziert; er ist vor der weiteren Einwirkung des Wassers oder der Kohlensäure vollkommen geschützt; er liegt wirklich tot in dem Mörtel. Wie ich vor mehr als 30 Jahren zeigte, kann jahrelang unter Wasser gelagerter reiner Zementmörtel, fein verpulvert, aufs neue erhärten, und zwar um so stärker erhärten, je gröber derselbe ursprünglich gemahlen worden war, eben infolge der bei dem erneuten Mahlen freigelegten und weiter zerkleinerten, bis dahin ganz unverändert gebliebenen Mehlkerne.

In meiner Schrift „Zur Beurteilung des Portland-Zementes 1876“ hatte ich gezeigt, daß 4 Jahre lang unter Wasser erhärteter Portland-Zement, gepulvert und wieder mit Wasser zu Probekörpern verarbeitet, nach 7 Tagen 5,4 kg/qcm, nach 30 Tagen 8,7 kg/qcm und nach 90 Tagen 18,9 kg/qcm Zugfestigkeit bei Wassererhärtung ergab.

Ja, selbst die zum zweiten Male erhärteten Probekörper ergaben, nach jahrelanger Erhärtung unter Wasser, nochmals fein gepulvert, auch noch zum dritten Male eine meßbare Festigkeit.

Bevor ich das 5000-Maschensieb in die Zementindustrie einführte, als das Zementpulver noch mindestens 30 Proz. Rückstand auf dem 900-Maschensieb ließ, war die Menge des inaktiv bleibenden Zementes natürlich erheblich größer als heutzutage; damals wurden kaum

33 Proz. des Zements ausgenutzt. Damals wurde mir bekanntlich die heftigste Opposition gemacht, als ich für einen Mörtel aus 1 Gewt. Zement und 3 Gewt. Sand eine Zugfestigkeit von 5 kg/qcm nach 7 Tagen und von 8 kg/qcm nach 28 Tagen Wassererhärtung forderte.

Bei der Erhärtung in Luft kommt zu der inneren Absaugung des Hydrogels noch die Austrocknung durch Verdunstung hinzu; diese erhöht die Festigkeit, indem das ganze Hydrogel in festes Gel übergeführt wird; aber die Verdunstung bewirkt auch die so unangenehme Schwindrissigkeit nicht genügend gemagerter oder zu plastisch verarbeiteter Mörtel.

Da, wo das Hydrogel zu locker ist, z. B. in den Zwickeln, siehe Fig. 3 und 4, oder wo durch Austrocknung größere Poren- und Hohlräume sich gebildet haben, können Wasser oder Salzlösungen Zutritt gewinnen und damit lösend und zersetzend angreifen. Also, in den Zwischenräumen, welche mit zu wasserreich gebliebenem Hydrogel erfüllt geblieben sind, hat Wasser oder Salzlösung (Meerwasser) auch weiter Zutritt; hier kann zunächst Kalkerde, dann auch Tonsäure und Kieselsäure in Lösung gebracht werden; hier können, bei ruhigem Wasser, großflächige Kristalle von Kalkhydrat, Kalkhydroaluminat, Kalksulfoaluminat, zuweilen selbst von Kalksulfat durch Umkristallisieren gebildet werden; oder aber es werden, bei bewegtem Wasser, bei fortgesetzter Durchströmung des Mörtels, alle diese Verbindungen ausgelaugt und damit das Gefüge des Mörtels mehr und mehr gelockert. Schließlich kann auch die dichte Schutzschicht, das feste Gel, angegriffen

und aufgelöst werden, so daß die bislang intakt gebliebenen Kerne bloßgelegt und nun ihrerseits auch angegriffen werden, solcherart, daß endlich das gesamte Bindemittel in seine Bestandteile zerlegt wird, fast aller Kalk ausgelaugt ist und nur noch weiche Hydrogele von Kiesel-erde, Tonerde und Eisenoxyd nachbleiben, welche dann nur noch durch den allseitigen Druck der Masse, der Baukonstruktion, und durch die durch kohlensauen Kalk verfestigte äußere Kruste zusammengehalten werden, wie sich das vielmals an in das Meer versenkten Blöcken gezeigt hat. Eine äußere Gewalt vernichtet dann gelegentlich, wie mit einem Schlage, das ganze Bauwerk.

Oder aber es reagieren die in den hydraulischen Mörtel eindringenden Lösungen in der Weise, wie die schwefelsaure Magnesia des Meerwassers, daß sie unter beträchtlicher Raumvermehrung auskristallisierende Verbindungen hervorrufen, durch welche dann der Zusammenhang des Mörtels zerstört wird, indem Rissebildung oder sogar vollkommene Desaggregation stattfindet. Wenn beispielsweise nur 5 Proz. der in einem Portland-Zement enthaltenen Tonsäure in das Doppelsalz aus 1 Mol Trikalziumaluminat und 3 Molen Kalksulfat mit 30 Molen Wasser übergeführt werden, so tritt eine Raumvermehrung um ca. 15 Proz. ein, welche es ja ganz begreiflich macht, daß der Mörtel in einen zusammenhanglosen Brei verwandelt werden kann.

Die Gallertbildung bei allen kalkhaltigen hydraulischen Bindemitteln, hervorgehend aus der Reaktion von genügend konzentriertem Kalkwasser mit den Anionen: Kiesel-

säure, Tonsäure und eiseniger Säure, erklärt nun auch die an sich befremdliche Tatsache, daß ein zunächst wasser-durchlässiger Mörtel durch das ihn durchfließende Wasser, welches doch auflösend und damit lockerer machend wirken müßte, sich von selbst dichtet, indem dieses Wasser zunächst die Oberfläche des Zements durch Kalkentziehung mit Anionen anreichert, sich selbst dagegen mit Kalk beladet, und nun, bei genügend hohem Kalkgehalt, durch Hydrogelbildung die Poren verstopft.

Noch 1906 als ich in der 29. Generalversammlung des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten meinen ersten Vortrag „Zur Kenntnis der hydraulischen Bindemittel“ hielt, war ich vom Autoritätsglauben etwas befangen und hielt deshalb an genauen chemischen Verbindungen fest und stellte demgemäß für diese kolloiden Bildungen noch Formeln auf, wie Vicatit, Smeatonit usw., obwohl ich damals auch schon darauf hinwies, daß so feste stöchiometrische Proportionen, wie wir sie an den echten chemischen Verbindungen kennen, bei den Kolloiden nicht zu erwarten seien. Heute bin ich aber ganz davon zurückgekommen. Das eingehende Studium der Gallerten zeigt, daß sie recht inhomogene Bildungen sind, bei welchen es sich immer nur um chemische Gleichgewichte handelt.

Wie es bei der Farbflotte von der Konzentration und von der Dauer des Prozesses abhängt, wieviel Farbstoff von dem Gewebe fixiert wird, oder bei dem Gerbprozeß, wieviel Gerbstoff von der präparierten Haut, der Blöße, aufgenommen wird, genau so verhält es sich, wie ich

dies schon vor 16 Jahren behauptet hatte, bei den aus Kieselsäure, Tonsäure und eiseniger Säure mit Kalk sich bildenden Gallerten. Schon das Auge, der Anschein belehrt uns, daß schließlich immer mehr Kalkerde in die Gallerte eingeht, oder an dieselbe sich anlagert; das zuerst wasserklare Hydrogel verändert sich, die Zellwände verwandeln sich, werden trüber und trüber, zerfallen. Die Analyse lehrt, daß das Hydrogel zunehmend kalkreicher wird, bis es schließlich außen fast reines Kalkhydrogel ist (Semipermeabilität).

Wie soll man da an feste Proportionen, an echte chemische Verbindungen denken können? Nun könnte eingewendet werden, daß dieser Darstellung gemäß die Kalkerde in den erhärteten hydraulischen Mörteln nur als Kolloid auftreten müßte, während es doch bekannt sei, daß beispielsweise im erhärteten Portland-Zement eine sehr bedeutende Menge kristallisiertes Kalkhydrat sich vorfindet. Zweifellos verhält es sich so; man wolle aber bedenken, daß nur eine gewisse Menge Kalk von den Hydraulefaktoren, der Kieselsäure, Tonsäure und eisenigen Säure, niedergeschlagen und festgehalten werden kann; der Ueberschuß von Kalk — im Portland-Zement ist ja ein sehr großer Ueberschuß — kann sich in dem weiteren Erhärtungsverlaufe nach Maßgabe seines Gelöstwerdens durch Umkristallisieren aus eben übersättigter Lösung in großflächigen Kristallen allmählich abscheiden, wie es ja auch beobachtet wird. Setzen wir jetzt an die Stelle der drei Portland-Zementkörner drei Schlackenkörner, und zwar zunächst glasige, also rapid gekühlte Schlacke, welche

im Mittel 27 Kieselsäure, 15,3 Tonsäure und 44,8 Kalkerde enthalte, also auf 45 Mole Kieselsäure 15 Mole Tonsäure und 80 Mole Kalkerde. In einer solchen Schlacke überwiegen die Anionen-Bildner; sie ist nach der elektrochemischen Anschauung elektro-negativ, eine Puzzuolane. Wasser ist scheinbar ohne jede Wirkung auf dieselbe; sie ist ein sehr schwer lösliches Kalkglas, eine feste Lösung von Kalk-, Kiesel- und Tonsäure. Monatelang mit der 1000fachen Menge Wasser behandelt, gab das äußerst feine Pulver kaum 1 Proz. an dasselbe ab. Gipswasser und Bitterwasser waren ohne jede Einwirkung. Läßt man aber Kalkwasser von hinreichender Konzentration auf diese glasige Schlacke einwirken, so tritt alsbald sehr starke Quellung, Hydrogelbildung ein; es bildet sich in der Hauptsache Kalksilikatgel, daneben auch Kalkhydroaluminat und Kalksulfoaluminat in geringer Menge, weil immer nur wenig Gips bzw. Kalksulfat anwesend ist. Die Kalkaufnahme der glasigen Schlacke aus dem Kalkwasser ist nur unbedeutend, beispielsweise wurden 6 Proz. Kalkaufnahme beobachtet. Man hat sich also vorzustellen, daß in der Oberfläche der Schlackenkörner nicht mehr mit Kalk verbundene Kieselsäure, sondern Kieselsäurehydrat oder sehr kalkarmes Kalkhydrosilikat sich befinden, welche mit genügend konzentriertem Kalkwasser Kalksilikathydrogel bilden können. Setzen wir Hüttenmehl, freiwillig zerfallene Schlacke an die Stelle der glasigen Schlacke, so zeigt sich, daß dieses an die 1000fache Menge Wasser 4 bis 5 Proz. Kalkerde abgibt, denn das Hüttenmehl enthält dissoziierten Kalk neben stabilen gesättigten Kalkverbindungen, wie Kalk-

ortho- und Kalkmetasilikat, Äkermanit, Anorthit. Mit konzentriertem Kalkwasser behandelt, nimmt es eine unbedeutende Menge Kalk daraus auf ohne Gallertbildung; es erhärtet nicht hydraulisch. Endlich schaumige Schlacke, welche durch unvollkommene Granulation oder durch ein besonderes beabsichtigtes Granulationsverfahren gewonnen wird, wobei neben glasiger auch dissoziierte Schlacke sich bildet, so daß man sich von den drei Körnern etwa das eine als glasige Modifikation, die zwei anderen als dissoziierte, abgespaltenen Kalk enthaltende vorstellen kann. Solche Schlacke gibt an reines Wasser 5 bis 9 Proz. Kalkerde ab und nimmt dann aus konzentriertem Kalkwasser wieder 1 bis 2 Proz. Kalkerde auf unter unbedeutender Quellung, Hydrogel-Bildung.

Mit Kalkbrei in der Weise gemischt, wie es für die Bereitung von Puzzuolanmörtel üblich ist, erhärtet die glasige Schlacke vorzüglich, selbst wenn sie jahrelang gelagert worden war, das Hüttenmehl so gut wie nicht, die schaumige Schlacke sehr träge und sehr mäßig.

Ein nach besonderem Verfahren granulierter „Hercynia“-Zement, der lediglich aus Schlacke bestehen soll, gab an reines Wasser (immer 1:1000) 5,5 Proz. seines Gewichtes Kalkerde ab und nahm dann aus konzentriertem Kalkwasser wieder 7,25 Proz. Kalkerde unter Gallertbildung auf, woraus hervorgeht, daß dieses Bindemittel weniger reaktionsfähigen Kalk abgeben konnte, als die in ihm enthaltene glasige Schlacke zu binden vermochte. Man hat für die hydraulische Erhärtung der Schlacken, überhaupt der Puzzuolanen, die Alkalinität der Lösung, also des Anmachwassers, in

Anspruch genommen, aber dies ist ganz unzutreffend in dieser allgemeinen Bedeutung. Es kommt nur auf die Kalk-Alkalinität, also auf die Konzentration der Kalklösung an. Die Alkalien wirken vielmehr direkt der hydraulischen Erhärtung entgegen, weil sie mit Kieselsäure und Tonsäure Sole bilden; für die hydraulische Erhärtung spielt aber nur die Gelbildung eine Rolle. Allein die Kalkerde ist der Gelbildner. Nur indirekt, wie ich dies bereits in meinem Vortrage in der 30. Generalversammlung des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten (1907) dargelegt hatte, können die Alkalien die hydraulische Erhärtung bewirken, insoweit nämlich, als sie Kalkerde frei und reaktionsfähig machen, z. B. aus dem Schwefelkalzium der Schlacken Kalkerde freimachen, oder indem sie die Kieselsäure aufschließen.

Die hydraulische Erhärtung erfolgt, so möchte ich es ausdrücken, in einem Grenzgebiete verschiedener Energien, der chemischen, der elektrischen Energie, der Oberflächen- und der Volum-Energie; ich glaube es aber zur Genüge nachgewiesen zu haben, daß die chemische Energie doch immer die Hauptrolle dabei spielt und daß wir es auch bei diesem Prozesse mit heteropolaren Verwandtschaftskräften zu tun haben. Diejenigen, welche die hydraulische Erhärtung als eine Puzzuolan-Erhärtung auffaßten, Chevreul und nach ihm Frémy, waren also im Rechte, denn die kolloide Bildung ist eben immer die Folge der Reaktion einer Kalklösung mit Kieselsäure, Tonsäure und eiseniger Säure oder mit Stoffen, in denen diese Anionen vorhanden. Was zu der Hypothese jener

Forscher jetzt neu hinzugekommen ist, das ist der Nachweis, wie die zunehmende Erhärtung durch die absaugende Wirkung erfolgt, wie die Gelbildung aus dem Hydrogel durch innere Absaugung zustande kommt und wie eigentlich das hydraulische Bindemittel zum Wassermörtel befähigt wird.

Sollten wir auch in der Folge zu der Erkenntnis kommen, daß der kolloide Zustand der Materie von dem kristallinen nicht grundverschieden sei, sondern nur, sozusagen einen jugendlichen Zustand des kristallinen darstellt, in welchem die richtenden Kräfte noch wirr durcheinander wirbeln, oder infolge der Inhomogenität sich gegenseitig hemmen, und deshalb nicht zur Ordnung und richtigen Entfaltung gelangen konnten, so stellt der kolloide Zustand doch jedenfalls einen solchen Zustand her, bei welchem die Bewegung der Flüssigkeit sehr erschwert ist — Hydrogel — oder sogar ganz aufgehoben ist — Gel; und dieser Zustand der Semipermeabilität und der Impermeabilität ist es eben, welcher den hydraulischen Bindemitteln ihre Wasserbeständigkeit verschafft.

Die hydraulischen Mörtel sind jedoch keine besonders stabilen Verbindungen; sie stellen, genau betrachtet, nur die zuerst aus der Reaktion des Wassers auf das Bindemittel hervorgegangenen vorübergehenden, also unbeständigen Verbindungen dar. Der Beharrungszustand für alle hydraulischen Bindemittel ist immer nur dann erreicht, wenn

aller Kalk in kohlensauren Kalk und alle Anionen in Hydrate übergeführt worden sind.

Bis dieses erreicht ist, hört, streng genommen, das Arbeiten dieser Stoffe nicht auf, und wenn es erreicht ist, dann kann der hydraulische Erhärtungsprozeß eigentlich wieder von neuem beginnen, denn fein gemahlen, mit Kalkhydrat gemischt, erhärten dann die Endprodukte: Kieselerdehydrat, Tonerde- und Eisenoxydhydrat wiederum hydraulisch; einen praktischen Wert hat das allerdings nicht, weil diese Hydrate durch den gebildeten kohlensauren Kalk und durch die dem Bindemittel gegebenen Zuschläge in solchem Maße verdünnt sind, daß der zu erreichende Effekt nur ein sehr geringer sein würde.

Wie bekannt, wird bei der Reaktion des Wassers mit dem hydraulischen Bindemittel Wärme entwickelt, mit deren Hilfe man den Abbindungsprozeß zu bestimmen versucht. Indem das Zementkorn dem Hydrogel Wasser entzieht und damit die tieferen Schichten des Kornes sich allmählich hydratisieren, wird aber weiter Wärme entwickelt, also noch lange, nachdem der Abbindungsprozeß stattgefunden hat. Daraus folgt, daß man wohl nicht scharf mit Hilfe der Temperaturmessung beim Abbinden das Ende dieses Vorganges wird ermitteln können. Ich habe auch oftmals erst nach bis 24 Stunden vom Zeitpunkte des Anmachens ein neues kräftiges Ansteigen des Thermometers beobachtet. Immerhin wird das Maximum der Temperaturkurve den Zeitpunkt des Abbindens annähernd richtig bezeichnen. Abbinden und Erhärten beruhen beide

auf Festlegung des Wassers, fließen also ineinander über und lassen sich demgemäß nicht scharf trennen.

Es gibt bekanntlich Stoffe, welche, schon in geringer Menge, dem Portland-Zement oder dem Anmachwasser desselben zugesetzt, das Abbinden desselben beschleunigen oder verlangsamen. Man hat solche Stoffe, in gänzlich mißverständener Weise, als Katalysatoren bezeichnet, bislang aber keine befriedigende Erklärung für ihre Wirkungsweise zu geben vermocht. Nun war oben gezeigt worden, daß die amorphen kolloiden Verbindungen dadurch zustande kommen, daß sehr schwer lösliche Körper außerordentlich rasch sich bilden, daß dagegen die kristalloiden Verbindungen langsamer entstehen. Es ist demgemäß vollkommen einleuchtend, daß alle Zusätze, welche eine Kristallbildung begünstigen, den Abbindeprozeß verlangsamen werden, daß aber solche Zusätze, welche die Kolloidbildung unterstützen, Raschbinden bewirken müssen.

Wenn man dem Anmachwasser Kieselsäuresol oder Wasserglas zufügt, so erfolgt sehr schnell die Bildung von Kalksilikathydrogel, das Anmachwasser gerinnt sozusagen unter der Hand; wenn man Gips oder Chlorkalzium zusetzt, werden Kristalloide gebildet, welche also viel langsamer das Wasser als Kristallwasser festlegen; wenn man kohlen-saures Alkali verwendet, wird die für die Hydrogelbildung erforderliche Konzentration des Kalkwassers verzögert, indem zunächst der in Lösung gehende Kalk von der Kohlensäure in Beschlag genommen und solbildendes Alkali freigemacht wird.

Nun noch einige Worte über das Treiben des Zements. Man braucht nur die auf nassem oder trockenem Wege hergestellte Zement-Rohmischung mit dem 4900-Maschen-siebe abzusieben, um sofort zu erkennen, daß eine homogene Mischung der Rohstoffe praktisch gar nicht erreichbar ist. Der Sinterungsprozeß gleicht nun zwar diese Unvollkommenheit etwas aus, aber die größeren Kalkkörnchen können auch dabei nicht vollkommen mit den Silikateilen amalgamiert werden. Es wird also in den Klinkerkörnchen, in dem Zementpulver, entweder stellenweise oder bei zu hohem Modul durchweg ein zu kalkreicher Zement vorliegen, in welchem die Löschfähigkeit des Kalkes noch nicht genügend herabgesetzt ist. Dringt nun das aus dem Hydrogel abgesaugte Wasser in das Innere des Zementkorns ein, so tritt durch das Löschen des Kalkes Raumvermehrung und infolgedessen Dehnung ein. Sind die Körnchen sehr klein, die Oberfläche derselben also verhältnismäßig sehr groß, so wird die Elastizität der Schale groß genug sein, um dieser Dehnung widerstehen zu können; und in diesem Falle trägt die Dehnung sogar zur Verdichtung der Masse und zur Festigkeitserhöhung bei. Bei größeren Körnern aber wird die innere Spannung so groß werden können, daß die Körner aufplatzen, bersten, auseinanderklaffen. Das ist nun das Treiben, welches immer erst nach dem Abbinden erfolgt und welches auch immer erst dann eintreten kann, wenn eine gewisse Starrheit des Mörtels der Dehnung Widerstand leistet, wenn die Beweglichkeit der Mörtelteile aufgehört hat. Die Zementkörner mit zu wenig homo-

gener Masse kann man füglich in dieser Beziehung Ziegeln mit Kalkknoten vergleichen.

Seit 150 Jahren etwa ist es den Chemikern bekannt gewesen, daß die Kieselsäure vieler Mineralien bei der Zersetzung mit Säuren Gallerte bildete; erst vor 30 Jahren⁹⁾ wurde von mir mit Sicherheit erkannt, daß die Kieselsäure mit Kalk auf nassem Wege bei gewöhnlicher Temperatur immer nur Gallerte, also kolloides Kalkhydrosilikat bildet. Seitdem hat es noch 30 Jahre Arbeit erfordert, um jetzt den vollgültigen Beweis zu erbringen, für meine in der 30. Generalversammlung des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten (1907) vorgetragene Theorie, nach welcher die Gallertbildung im Verlaufe des hydraulischen Erhärtungsprozesses das Eigenartige und Wesentliche sei.

Damit hat nun dieser Vorgang endlich seine befriedigende Erklärung gefunden. Nach 45jähr. Arbeit konnte ich den Schleier lüften von dem Geheimnis, welches bislang diesen Prozeß umgeben hatte.

⁹⁾ Journal du Céramiste et Chaufournier, Paris, 22. März 1880. Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitg., Berlin, S. 193 (1880).

NACHWORT

Quellung, Gelatinierung, Adsorption, Koagulation

Da in neuerer Zeit mehrfach über Quellungserscheinungen unrichtige Ansichten geäußert worden sind, dürfte es angebracht sein, zur Klärung des Verständnisses dieser Vorgänge die Grundbegriffe, welche zurzeit Geltung haben, hier zu erörtern.

Daß von tausend Menschen kaum einer mit „Quellung“ einen richtigen Begriff verbindet, kommt daher, daß dieser Vorgang immer nur in bezug auf den festen oder den quellenden Körper ins Auge gefaßt wird; nicht aber in bezug auf das ganze System.

Zum Quellen gehört aber doch ebensosehr das Quellungsmittel. Welches Mittel einen Körper zum Quellen bringen kann, hängt von Beziehungen ab, welche bis jetzt noch wenig ergründet worden sind; von Umständen physikalischer, chemischer usw. Natur.

Unwillkürlich werden diese Vorgänge, infolge der erwähnten Einseitigkeit, als Raumvergrößerungen aufgefaßt; während dieselben, ganz im Gegenteil, exotherme Kondensationsvorgänge sind; mit anderen Worten, bei der Quellung,

Gelatinierung, Adsorption, Koagulation wird Wärme frei und wird ein Endprodukt gebildet, welches einen kleineren Raum einnimmt, als das Volum des festen oder des quellenden, gelatinierenden, koagulierenden, adsorbierenden Körpers + dem Volum des Quellungs- oder Verteilungsmittels ausmachte.

Kolloide sind mikroheterogene Systeme, bei welchen die Phasen (fest, flüssig, gasförmig) sich unter außerordentlich großer Oberflächen-Entwicklung oder -Krümmung berühren und welche innerhalb des Systems so verteilt sind, daß das ganze System äußerlich homogen erscheint. Man bezeichnet sie auch als disperse Systeme, bestehend aus dem Dispersoid und dem Dispersionsmittel; beide können fest, flüssig oder gasförmig sein.

Die wichtigsten hier in Betracht kommenden Dispersoide sind zweiphasig und die wichtigsten Möglichkeiten zu zweit sind: flüssig und fest (Suspensioide), flüssig und flüssig (Emulsoide), flüssig und gasförmig (Schäume).

Für das eingehendere Studium der Kolloidchemie muß verwiesen werden auf den „Grundriß der Kolloidchemie von Wo. Ostwald. Dresden 1909. Verlag von Theodor Steinkopff“.

Quellung kann definiert werden als die Fähigkeit eines festen Körpers in Berührung mit einer geeigneten Flüssigkeit den Zustand einer Gallerte anzunehmen; oder als die Fähigkeit eines Körpers sich in der Richtung einer Gallerte zu verändern.

Gelatinierung bedeutet Bildung von Emulsionen; Bildung emulsoider Systeme höherer Ordnung, wobei die

Gallerte aus zwei Flüssigkeiten gebildet wird, die selbst wieder Emulsoide darstellen. Gallerten sind hochkonzentrierte Emulsoide. Die Zustandsänderung besteht bei der Gelatinierung in einer Verringerung des Verteilungsgrades unter Beibehaltung der Homogenität der räumlichen Orientierung der Phasen: Fl + Fl (flüssig und flüssig).

Mit fortschreitender Gelatinierung nimmt die Dichte und die innere Reibung stetig zu; Formbeständigkeit und Formelastizität charakterisieren die Gallerte.

Adsorption nennt man die Verdichtung der dispersen Phase einer kolloiden Lösung (aber auch einer molekulardispersen Lösung) auf der Oberfläche eines festen, flüssigen oder gasförmigen Körpers, wobei die Homogenität des dispersen Systems gestört wird, indem ein Teil der dispersen Phase dem Dispersionsmittel entzogen wird. Adsorptionsverbindungen können aber auch stattfinden zwischen dispersen Systemen, wobei also das adsorbierende und das adsorbierte System disperse, kolloide Lösungen sind; wobei also gegenseitige Adsorption von Kolloiden stattfindet.

Unter Koagulation kolloider Systeme versteht man Verringerungen des Verteilungsgrades, verbunden mit dem Aufgeben der Homogenität der räumlichen Verteilung; die Koagulation führt häufig zu makroheterogenen Systemen, so daß dieselbe im Gegensatz zu den inneren Zustandsänderungen, zur Gelatinierung und zur Quellung, als äußere Zustandsänderung angesehen werden kann. Fällung, Präzipitation, Gelbildung, Gerinnung, Ausflocken usw. werden als gleichbedeutende Worte für Koagulation angewendet.

Gelatinierung und Koagulation unterscheiden sich also dadurch, daß bei der Koagulation im Gegensatz zur Gelatinierung ein Aufgeben der räumlichen Homogenität und meist noch eine weitgehende Veränderung der dispersen Phase durch Dispersionsmittel-Entziehung stattfindet.

Man beachte, daß aus allen diesen Vorgängen Hydrogele hervorgehen; bei der Adsorption jedoch nur im Falle der Adsorption kolloider Systeme.

Immer noch begegne ich der Ansicht, daß ich die Erhärtung der hydraulischen Bindemittel durch Quellung erklärt haben solle; während doch jeder aufmerksame Leser meiner Schriften finden muß, daß ich ganz im Gegenteil dazu die Erhärtung durch die Schrumpfung des Hydrogels gelehrt habe. Wenn Leim quillt verbindet er nicht; wenn der gequollene schrumpft oder eintrocknet, dann verkittet und verbindet er.

Außer Dr. Wilhelm Michaëlis jr. und mir hat niemand bis jetzt eine andere Erklärung von dem Erhärtungsprozeß zu geben vermocht, als durch Kristallisationsprozesse, hat niemand gezeigt, auf welche Weise der hydraulische Mörtel wasserbeständig wird. Allein wir haben gezeigt, daß die Erhärtung in der Hauptsache durch die innere Absaugung der bei dem Erhärtungsprozeß sich bildenden Hydrogele (Quellung, Gelatinierung, Koagulation und Adsorption) bewirkt wird.

Demnächst erscheint:

Dynamik der Oberflächen

Eine Einführung in die biologischen Oberflächenstudien
von

PROF. DR. L. MICHAELIS

Privatdozent an der Universität Berlin

Preis ca. M. 3.—

Der Inhalt des Werkes gliedert sich wie folgt:

1. Einleitung. Der Begriff der Oberfläche.

I. Teil: Die Oberfläche als Sitz mechanischer Kräfte

2. Die Oberflächenspannung.
3. Die Oberflächenenergie.
4. Die Oberflächenkontraktion.
5. Die Oberflächenentspannung und die mechanische Adsorption.
6. Die Adsorption in Gemischen.
7. Die anomale Adsorption u. die Bildung v. Oberflächenmembranen.
8. Die empirische Formulierung des Adsorptionsgleichgewichts.

II. Teil: Die Oberfläche als Sitz elektrischer Kräfte

9. Die Potentialdifferenz einfacher metallischer Oberflächen gegen Lösungen.
Theoretische Zwischenbemerkung über die Berechtigung des Rechnens mit extrem niederen Konzentrationen.
10. Metallische Mischpotentiale.
11. Einfache binäre Elektroden.
12. Gemischte binäre Elektroden.
13. Chemische Umsätze, die durch das Gesetz der elektrischen Potentialdifferenz reguliert werden.
14. Potentialdifferenz zwischen Lösungen eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln.
15. Impermeabilität für Ionen und Undiffundierbarkeit von Ionen.
16. Die mechanische Adsorption von Elektrolyten.
17. Chemische Wirkungen der mechanischen Adsorption.
18. Beziehungen zwischen der elektrischen Potentialdifferenz und der Oberflächenspannung.
19. Reibungselektrische Erscheinungen.
20. Die Krümmung der Oberfläche. Die Oberflächenspannung in kolloiden Lösungen.

Anhang

21. Kinetik der Oberflächenreaktionen.

VERLAG VON THEODOR

Abhandlungen u zur reinen und angew

Arndt, Prof. Dr. Kurt, **Die Bedeutung**
(Annonce). Preis M. 1.—

Bechhold, Dr. H., **Die Kolloide in Bio**

Freundlich, Dr. H., **Kapillarchemie u**

Verf. weist auf die große Bedeutung der Kolloidchemie, Chemie, Physiologie und Biologie ganz neue Bahnen eröffnet.

Lea, Carey, **Kolloides Silber und die Photohaloide**, in deutscher Uebersetzung mit
Anmerkungen herausgegeben von Dr. Lüppo-Cramer. Preis geb. M. 4.80

Die Neuherausgabe der klassischen Arbeiten Carey Lea's, auf denen sich zum Teil die heutige wissenschaftliche Photographie aufbaut, wurde von Hofrat Eder, Wien, angeregt.

Lüppo-Cramer, Dr., **Kolloidchemie und Photographie**. Preis gut geb. M. 5.80
Die Anwendungen der Errungenschaften der Kolloidchemie auf photographische Fragen ist außerordentlich fruchtbar.

Ostwald, Dr. Wo., **Untersuchungen zur Theorie der Oberflächen- und Volum-
Energien**. (In Vorbereitung; erscheint im Laufe des Jahres 1909.)

Pauli, Prof. Dr. Wo., **Kolloidchemische Studien am Eiweiss**. Preis M. 1.—
Separat-Abdruck eines Vortrages mit 6 Textfiguren; besonders interessant für Physiologen, Mediziner und Biologen.

Pöschl, Dr. Viktor, **Einführung in die Kolloidchemie**. Preis M. 1.50
Ein kurzer zusammenfassender Grundriß über den heutigen Stand der Kolloid-
forschung. Zur Orientierung über Kolloidchemie, besonders geeignet für Studierende, Lehrer,
ältere Chemiker, die sich bisher nicht mit Kolloiden beschäftigten, sowie Betriebsleiter in
Industrien, die mit Kolloiden arbeiten.

The Svedberg, Dr. (Upsala), **Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen
anorganischer Stoffe**. M. 16.—, gut geb. M. 18.—
Ein für Wissenschaft und Technik höchwichtiges, umfangreiches Werk von 35 Druckbogen,
das umfassendste, was bisher über Kolloide geschrieben wurde.

Szilard, Dr. B., **Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie**. Preis M. 1.50
Verf. zeigt, daß sich Stoffe rein organischer Zusammensetzung herstellen lassen, deren
Eigenschaften eine ganz außerordentliche Ähnlichkeit mit Eiweißkörpern besitzen, wie diese
verdaut (peptisiert) werden und wie diese (z. B. die Pepsine) selbst verdauen (peptisieren) können;
ein für die gesamte Biochemie außerordentlich wichtiger Nachweis!

von Weimarn, P. P., **Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie**. (In Vorbe-
reitung.) 2 Bde. Text ca. 300 S. in Oktavformat; Atlas ca. 80 Mikro- und Ultramikro-
photogramme.

von Weimarn, P. P., **Materie und ihre Zustände**. Bd. I. Der kristallinische
Zustand als einziger innerer Zustand der Materie. (In Vorbereitung)
Beide Werke des verdienstvollen St. Petersburger Forschers bilden sehr bemerkenswerte
Beiträge zur Erforschung der Materie; die zahlreichen Experimente, mit denen der Verfasser seine
Theorien belegt, sind in vorzüglich ausgeführten instruktiven Mikrophotogrammen veranschaulicht.

Pöschl, Dr. Viktor, **Die Kristalle als feste Körper und
ihre physikalischen Eigenschaften**. Preis M. 2.50

Doelter, Prof., **Die Kristalle des Radiums und
des Thoriums. Einwirkung
des Radiums auf organische und
anorganische Stoffe**. Preis M. 4.—

Kolloidchemie und Kolloidphysik. Spezialheft aus der
Kolloid-Zeitschrift. Preis M. 2.25

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

L. inw. 31815

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

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298512