

Nochmals „Portlandzement“.

(Entgegnung auf Schreibers Ausführungen).

Von FERD. M. MEYER.

(Eingeg. d. 3.11. 1905.)

In Nr. 41 dieser Z. verteidigt sich Schreiber in zwei Fällen gegen die von mir ihm gemachten Vorhalt bezüglich seiner Beurteilung von Portlandzement. Hierbei stellt derselbe neben den alten noch neue Behauptungen auf, die, um eine falsche Kritik des fraglichen Produktes und damit eine bedeutende Schädigung der ganzen Industrie zu verhindern, leider nochmals von mir besprochen werden müssen. Ich gehe über die Nebensachen schnell fort; zu beurteilen, wer da Recht hat, dazu ist keine besondere Sachkenntnis erforderlich. Entschieden aber muß ich mich gegen die Behauptung wehren, ich (Meyer) vertrete die Ansicht, daß durch mangelhafte Brennart, also bei Gegenwart von freiem Kalke und Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, keine Treiberscheinungen des Zementes hervorgerufen würden". Schreiber hat völlig Recht, wenn er diese Ansicht als irrig erklärt; ich habe aber dieselbe nie aufgestellt.

Ebenso wenig habe ich behauptet, daß infolge „Bildung eines Tonerdekalksulfates die Lockerung der Schicht eingetreten ist“. — Im Gegenteile glaube ich nicht an die Existenz des Zementbazillus im Zementmörtel. Ich habe wiederholt ein Mürbe- und Weichwerden von Zementmörteln beobachtet durch Einfluß von Gips; stets habe ich dann aber Kristalle von $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gefunden und auf die Bildung dieses Körpers kann möglicherweise das mangelhafte Erhärten der Schreiberischen Proben zurückgeführt werden.

Woher weiß Schreiber, daß der von ihm ausgelaupte Kalk als „freies $\text{Ca}(\text{OH})_2$ “ im Mörtel gewesen ist? Bekanntlich kann man fast den ganzen Kalk dem Zement durch Wasser entziehen; es wäre doch Unsinn, anzunehmen, daß ein bei 1400° gebranntes Produkt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthält; aus dem gelösten Kalke kann deshalb durchaus nicht rückgeschlossen werden auf einen vorher vorhandenen Gehalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und damit die Notwendigkeit sich ergeben, den so gefundenen Kalk als Hydrat in Rechnung stellen zu müssen.

Es handelt sich um zwei wichtige Differenzen: 1. die Beurteilung von Treibrissen; 2. um die Frage: Gestattet die nachgewiesene CO_2 im abgebundenen Zement einen Rückschluß darauf, daß der Zement von schlechter Qualität gewesen ist?

Ad 1 weise ich hin auf alle Verhandlungen im Vereine deutscher Portland-Zementfabriken über die Anfertigung und Beurteilung der Normenprobe zur Kontrolle der Volumenbeständigkeit. Stets wird betont, „die Körper müssen gegen Ausdunsten geschützt werden, damit keine Schwundrisse entstehen, die fälschlich den Zement in den Verdacht bringen, ‚ein Treiber‘ zu sein“. — Ich kann Herrn Schreiber trösten, er befindet sich bei seiner falschen Beurteilung in guter Gesellschaft; ist es doch selbst dem berühmten Bauschinger passiert, daß er einen Zement, der Schwundrisse zeigte, als Treiber hingestellt hat. Um derartigen Mißgriffen zu entgehen, ist nach eingehenden Unter-

suchungen die Definition aufgestellt, daß Zemente als Treiber zu betrachten sind, „die Verkrümmungen und radial verlaufende, nach dem Rande sich verbreiternde Risse“ zeigen.

Damit ist nicht gesagt, daß neben diesen Rissen nicht auch anders verlaufende vorkommen. Dies sind aber nicht die für „Treibern“ charakteristischen; nur wenn auch Risse wie die oben geschilderten und Verkrümmungen sich an der Platte zeigen, dann darf der Zement als „Treiber“ angesprochen werden. Etwas anderes sagt auch das angezeigte Bild nicht.

Ad 2. Den allerschärfsten Widerspruch muß ich aber den Ausführungen Schreibers über das Vorkommen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und von CO_2 entgegensetzen.

Es ist meines Wissens nicht richtig, wenn Schreiber behauptet, „es ist eben keine Frage, daß in der Zementbranche die Ansichten über die Eigenschaften des Zementes sehr verschieden sind“ — die Ansichten über die „Eigenschaften“ sind sehr geklärt und haben im wesentlichen ihren Niederschlag in den Normen gefunden. Nur die Ansichten über die Konstitution des Portlandzementes sind noch sehr wenig geklärt, und herrscht hier nur in einigen Punkten, z. B. über die einleitenden Prozesse, die zum Abbinden führen, größere Übereinstimmung.

Ebenfalls, daß beim Abbinden und Erhärten von Portlandzement $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entsteht, ist eine so allgemein bekannte und so sicher festgestellte Tatsache, daß keine Spekulation von Schreiber darüber weghelfen kann. Es gibt wohl kaum eine Theorie über Erhärten des Zementes, die nicht die Abscheidung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ berücksichtigt; es hat daher keinen Zweck, besondere Literaturquellen anzuführen. Schreiber hat in gewisser Weise ganz recht, wenn er schreibt: „daß bei derartigen Erklärungen die hydraulischen Eigenschaften des Zementes ins Wanken geraten müssen“. Wenn Schreiber die Güte haben wollte, die Berichte der Meerwasserkommission und alles, was sich an die Frage der Beständigkeit von Bauten im Meere anknüpft, zu lesen, dann wird er finden, daß diese allein die Gegenwart von CaO im abgebundenen Mörtel als Ursache der mangelhaften Haltbarkeit von Portlandzement-Bauten im Meerwasser betrachten. Will Herr Schreiber sich von der Unhaltbarkeit seiner Deduktion überzeugen, so empfehle ich ihm Bild IV in Törnebohm: „Die Petrographie des Portlandzementes“, anzusehen; da findet er die Kristalle von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 20jährigen Proben abgebildet. Sehr zu empfehlen ist auch das Studium von Zulkowski: „Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel“.

— Ich kann Herrn Schreiber auch noch vertragen, daß von Schott in Heidelberg makroskopische Kristalle im abgebundenen Portlandzement gefunden sind. Von größtem praktischen Interesse erschien mir aber eine Nachprüfung der Frage, ob und wieviel CO_2 sich im Mörtel aus Portlandzement findet, dessen Qualität ganz sicher als tadellose festgestellt ist. Ich habe deshalb aus meinen Vorräten Proben zerrissen, die an der Luft gelagert haben. Der angewandte Zement ist stets völlig volumenbeständig gefunden; die Zugfestigkeiten der

Proben gebe ich mit an. Zur richtigen Beurteilung derselben erlaube ich mir darauf aufmerksam zu machen, daß die Normen für Lieferungen von Portlandzement 16 kg Zug nach 28 Tagen verlangen. Es sind mir ferner von den Herren C. H. Böcking & Dietzschi zahlreiche Zugkörper zur Verfügung gestellt, die im Wasser gelagert und erst später an die Luft gekommen sind. Das Alter derselben konnte nicht mehr genau bestimmt werden. Aus den Analysen Schreibers berechnete sich folgende % CO₂ auf CaO bezogen:

$$6,9 - 4,55 - 7,2 - 5,03.$$

Meine Proben, die nur an der Luft erhärtet sind, geben:

Alter	Zugfestigkeit	% CO ₂ auf CaO berechnet
30 Tage	32 kg	25,2
45 "	33 kg	24,3
300 "	52 kg	25,8

Proben, die erst im Wasser, dann in der Luft erhärteten, enthielten % CO₂ auf CaO berechnet:

$$\begin{aligned} 5,4\% - 6,8\% - 4,2\% - 7,2\% \\ 5,2\% - 4,8\% - 6,1\% - 4,5\% \end{aligned}$$

Die Zugfestigkeit dieser Körper betrug zwischen 48 und 52 kg. Ich habe dann noch Proben von Passowzement untersucht. Derselbe besteht aus 90% nach den Patenten Dr. Passow granulierter Hochofenschlacke und 10% Portlandzement. Es ist wohl ausgeschlossen, daß in diesem Produkte durch mangelhaftes Brennen bedingter freier Kalk sich vorfinden kann.

Beim Einschlagen enthielt der Zement CO₂ 0,82%, S 0,80%, CaO 43,2%. Nachdem der Zement mit 3 Gewichtsteilen Sand eingeschlagen 19 Monate an der Luft erhärtete, enthielt er auf CaO berechnet: 22,1% CO₂. Die Zugfestigkeit hat 58,4 kg betragen.

Diese Zahlen beweisen auf das schlagendste, daß ein Gehalt an CO₂ in abgebundenem Zementmörtel niemals als Beweis einer schlechten Qualität gelten kann.

Es unterliegt nach den Arbeiten von Châtelier und nach meinen Messungen des elektrischen Widerstandes von abbindenden Zement keinem Zweifel, daß dem Abbinden das Entstehen einer übersättigten Lösung vorausgeht. Aus diesen Ausführungen ergibt sich deshalb, daß es nicht „feststeht“, wie Schreiber behauptet, daß das durch Brennen von Kalk und Ton entstehende Produkt eine in Wasser „unlösliche“ Verbindung ist. „Fest“ steht allerdings und ist meines Wissens von niemand bestritten, daß durch falsches Brennen und falsche Zusammensetzung treibender Zement erhalten werden kann. Ob aber im normalen und tadellosen Portlandzement „freier Kalk“, der aber für die Beständigkeit des Mörtels unschädlich ist, vorkommt oder nicht, darüber sind die Gelehrten noch nicht einig; ich glaube nicht, daß selbst die apodiktische Erklärung Schreibers die Anhänger dieser Auffassung zu einer entgegengesetzten bekehren wird.

Malstatt-Burbach.

Zur Feuergefährlichkeit der Zelluloidwaren (nach Versuchen von Fr. Gervais).

Von J. BRONN.

(Eingeg. d. 14/11. 1905.)

Anlässlich der in letzter Zeit in verschiedenen Fachblättern erörterten Frage über die Feuergefährlichkeit von Zelluloidwaren, seien hier die diesbezüglichen Untersuchungen des Herrn F. Gervais, des Leiters des Laboratoriums des Finanzministeriums in St. Petersburg kurz wiedergegeben, da sie geeignet erscheinen, Klarheit in die Frage zu bringen.

Diese Untersuchungen sind durch die Postverwaltung beantragt worden, da im Laufe des Jahres 1903 in zwei Eisenbahnpostwagen Feuer ausbrach, und zwar konnten in beiden Fällen Postpäckchen mit Zelluloidwaren als Entstehungsorte des Feuers festgestellt werden.

Nach Gervais (Gorny Journal 1905, Juliheft, S. 133) ist das Verhalten von Zelluloidwaren in der Wärme verschieden, je nachdem ob die Versuchstemperatur unterhalb oder oberhalb 90° bleibt.

1. Solange die Wärmequelle, die mit den Zelluloidwaren in Berührung kommt, unterhalb 90° bleibt, weist das Zelluloid keine anderen wesentlichen chemischen Veränderungen auf, als nur die Entwicklung von geringen Mengen von Kampferdämpfen; schon bei 65° beginnen Zelluloidwaren plastisch zu werden; bei dauernder Einwirkung einer solchen Wärmequelle erweichen einzelne Stücke, kleben zusammen und verlieren dabei ihre Plastizität.

2. Bei Temperaturen über 90° (Wasserbad) trat rasch (jedoch durchaus nicht explosionsartig) Selbstzersetzung ein, welche von einer Selbstwärmung begleitet wurde. Das Thermometer, welches in der Zelluloidmasse steckte, stieg allmählich um einige Grade über die Temperatur der Wärmequelle, und es entwichen rotbraune Stickoxyde. Einige Sekunden später fand eine stürmische Entwicklung eines Gasgemenges aus Kampferdampf und Stickoxyden statt, das Thermometer stieg auf 170—190°, und es blieb ein koksartiger Rückstand zurück, der die Umrisse der ursprünglichen Gegenstände aufwies.

3. Die Schnelligkeit des Zerfalls ist von der Temperaturhöhe der Wärmequelle abhängig; so fand die erwähnte stürmische Gasentwicklung erst nach 85—110 Minuten statt, wenn das Zelluloid der Temperatur von 90° und schon nach 25—40 Minuten, wenn es einer Wärmequelle von 100° ausgesetzt wurde.

Die bei der Selbstzersetzung stattfindende Wärmeentwicklung ist recht bedeutend, so daß z. B. das Papier, mit welchem der untersuchte Zelluloidgegenstand umgeben war, stark verkohlt, ohne jedoch daß Feuererscheinungen beobachtet wurden.

Die Entzündungstemperatur des Zelluloids ist viel höher als dessen Zersetzungstemperatur, so daß wenigstens bei kleinen Mengen die bei der Zersetzung freiwerdende Wärme ungenügend ist, um die Masse auf die Entzündungstemperatur zu