

Temp. ° C.	SO <sub>2</sub> Mol.	H <sub>2</sub> O Mol.	S Mol.	Ent- spicbt HCl	HCl ge- funden
500	0,042	0,036	0,00009	0,00036	0,0004
550	0,046	0,049	0,00022	0,00088	0,0009
600	0,039	0,031	0,00027	0,00110	0,0009

Die aus dem Schwefel berechnete Salzsäuremenge stimmt mit der gefundenen tatsächlich ziemlich genau überein; die Zersetzung des Sulfits ist also eine vollkommene. Tatsächlich wurde auch nach dem Entleeren des Reaktionsrohres in der Salzmasse keine Spur von Sulfit mehr gefunden.

K e p p e l e r hat bei 445° eine Anzahl Versuche ausgeführt, bei welchen das Verhältnis von SO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O stark variiert wurde. Rechnet man diese Zahlen um und ermittelt aus ihnen in oben angegebener Weise den K-Wert, so erhält man folgende Werte:

Dauer Min.	SO <sub>2</sub> Mol.	H <sub>2</sub> O Mol.	HCl Mol.	K gefunden	K theo- retisch
56	0,082	0,014	0,00031	0,81 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
64	0,082	0,022	0,00019	0,20 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
57	0,082	0,025	0,00010	0,05 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
113	0,083	0,024	0,00016	0,13 · 10 <sup>-4</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
127	0,080	0,023	0,00035	0,70 · 10 <sup>-4</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
100	0,040	0,006	0,00006	0,15 · 10 <sup>-4</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
70	0,040	0,042	0,00005	0,02 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
108	0,081	0,024	0,00025	0,33 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-6</sup>

Die K-Werte sind, wenigstens der Größenordnung nach, fast dieselben, die wir bei unseren Versuchen bei 450° erhalten haben; sie sind gegen den K-Wert nach der N e r n s t s c h e N ä h e r u n g s g l e i c h u n g, welcher für 445° 0,21 · 10<sup>-6</sup> beträgt, ebenfalls viel zu hoch. Es hat sich also auch bei jenen Versuchen kein Gleichgewicht eingestellt.

Wir haben noch Versuche gemacht, ob man vielleicht von der andern Seite der Gleichung, also von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 2 HCl aus, zu einem Gleichgewicht kommen könnte. Die Versuche waren ganz erfolglos, da sich eine so starke Schwefelabscheidung einstellte, daß sich das Ende des Reaktionsrohres vollständig mit Schwefel verstopfte. Die leichte Zersetzung des Natriumsulfits verhindert also die Einstellung des Gleichgewichtes.

Nun gibt es noch eine andre Reaktion, welche vielleicht in den Verdacht kommen könnte, an der vermehrten Salzsäurebildung schuld zu sein. Das ist die Umsetzung 3SO<sub>2</sub> = 2SO<sub>3</sub> + S. Tritt diese Umsetzung ein, so könnte die entstehende Schwefelsäure evtl. auf Kochsalz unter Bildung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl einwirken, B u f f

und H o f m a n n<sup>3</sup>) beobachteten schon 1860 diese Umsetzung, als sie einen Funkenstrom durch trocknes Schwefeldioxyd schlagen ließen. L a n g e r<sup>4</sup>) hat im hiesigen Institut bei seinen Versuchen über die Röstvorgänge gleichfalls festgestellt, daß sich Schwefeldioxyd in der genannten Weise aufspaltet, wenn man trocknes SO<sub>2</sub> im erhitzen Rohre über Quarzsteinchen leitet. Nach F ö r s t e r und K u b e l<sup>5</sup>) kann diese Umsetzung aber nur gering sein.

Wir haben nun nach der N e r n s t s c h e N ä h e r u n g s f o r m e l den Umfang der Reaktion



berechnet, und zwar für 900°, weil hier der Schwefel in Form von S<sub>2</sub>-Molekülen vorliegt. Der K-Wert beträgt bei dieser Temperatur nur 2,5 · 10<sup>-22</sup>; die Bildung von SO<sub>3</sub> und S ist also nur äußerst minimal. Für die beim H a r g r e a v e s - P r o z eß vorkommenden Temperaturen läßt sich die Konstante nicht berechnen, weil dann die Differenz der Molzahlen größer als 1 ist. Bei niedrigeren Temperaturen wird aber voraussichtlich der Umsatz noch kleiner sein. Außerdem ist zu beachten, daß bei den Versuchen ja gar kein trocknes Schwefeldioxyd verwendet wird. Durch die im Gasgemisch vorhandenen Wassermengen dürfte die Bildung von SO<sub>3</sub> überhaupt ganz verhindert werden. Der Gedanke an eine Bildung von SO<sub>3</sub> aus SO<sub>2</sub> und dessen weitere Einwirkung auf Kochsalz muß also fallengelassen werden.

Da sich Natriumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, so wäre vielleicht die Einstellung des Gleichgewichts bei niedrigen Temperaturen möglich gewesen; solche Versuche wurden aber nicht gemacht, da sie für die Erklärung der Vorgänge bei den technischen Verhältnissen nutzlos gewesen wären.

Nach unsren Versuchen bildet sich also bei der Einwirkung von SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf NaCl bei Temperaturen von ungefähr 500° zuerst Natriumsulfit. Bei Ausschluß von Sauerstoff zerfällt das Sulfit vollständig und liefert unter Schwefelabscheidung Natriumsulfat. Bei Gegenwart von Sauerstoff dagegen kommt es nicht zum Zerfall des Sulfits und zur Schwefelabscheidung, denn das Sulfit oxydiert sich momentan zu Natriumsulfat. Wenn in der Praxis die Umwandlung relativ langsam verläuft, so ist der zu langsam verlaufende Vorgang der Reaktion ohne Zweifel die primär erfolgende Sulfitbildung.

[A. 131.]

<sup>3</sup>) LIEBIGS Ann. 113, 145 [1860].

<sup>4</sup>) Diss. T. H., Breslau 1924, S. 72.

<sup>5</sup>) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 139, 276.

## Das Abbinden und Erhärten von Portlandzement unter dem Einfluß wasserlöslicher Beimengungen. Ein Beitrag zur Frage der hydraulischen Erhärtung.

Von Dr. H. W. GONELL,

Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. am 24. Mai 1929 zu Breslau.  
(Eingeg. 25. Juni 1929.)

Trotz aller Forschungen der letzten Jahrzehnte ist eine alle Erscheinungen einwandfrei deutende Erklärung des Hydratationsvorganges, auf dem die Erhärtung der hydraulischen Bindemittel, insbesondere des Portlandzementes beruht, noch nicht gegeben worden. Allgemein anerkannt ist, daß die Gelbildung bei der hydraulischen Erhärtung eine wesentliche Rolle spielt<sup>1</sup>). Hierauf deutet

<sup>1</sup>) Vgl. H. Rohland, Chem.-Ztg. 38, 573, 1067 [1914]; Kolloid-Ztschr. 8, 251, 9, 307, 308 [1911]; H. Kühl, Zement-

das ganze Verhalten von Mörtel und Beton hin. Kolloidchemische Erkenntnisse sind daher bei der Behandlung dieser Frage zu berücksichtigen, und kolloidchemische Verfahren sind schon mehrfach zu ihrer Erforschung herangezogen worden<sup>2</sup>). Verschiedene Ansichten bestehen Protokoll 1922, 98—116; R. Nacken, Zement 16, 1017, 1047 [1927], u. a.

<sup>2</sup>) Vgl. v. neueren Arbeiten: L. J e s s e r, Berg- u. Hüttenmännisches Jahrb. 75, 69—81 [1927]; H. Geßner, Kolloid-Ztschr. 46, 207—216 [1928]; 47, 65 [1929].

hinsichtlich der Frage, ob der Anfang der hydraulischen Erhärtung, das sogenannte Abbinden<sup>3)</sup>, nur auf Gebildung beruht, oder ob auch Kristallisierungsvorgänge eintreten und wesentlich sind. Zur Klärung dieser Frage sollen die Versuche, über die nachstehend berichtet wird, einen Beitrag darstellen<sup>4)</sup>.

Die Eigenart des Materials macht eine direkte Beobachtung der beim Abbinden eintretenden Vorgänge in der normalen Konsistenz des Zementbreies unmöglich. Es wurde daher schon früher versucht, den Abbindenvorgang auf indirektem Wege zu erforschen.

Gewisse wasserlösliche Substanzen vermögen das Abbinden und Erhärten von Zement schon in geringsten Konzentrationen außerordentlich stark zu beeinflussen. Es liegt nahe, aus den durch solche Stoffe hervorgerufenen Veränderungen auf den normalen Verlauf der hydraulischen Erhärtung Rückschlüsse zu ziehen.

Zudem ist die Aufklärung der Wirkung solcher Zusätze auch an sich von Wert nicht nur für die Wissenschaft, sondern auch für die Industrie, die ja gerade auf dem Gebiete des Zementes der wissenschaftlichen Erforschung weit vorausgeht ist und seit langem gewisse Zusätze zum Zement zur Erzielung gewisser Eigenschaften verwendet. Z. B. dient der Gips als Verzögerer des Abbindens zur Regelung der Abbindezeit.

Frühere Versuche, die sich mit dem Einfluß wasserlöslicher Zusätze beschäftigten, beschränkten sich meist<sup>5)</sup> auf die Untersuchung der von den Zementnormen erfaßten Eigenschaften. An Probekuchen und Mörtelkörpern wurden die Abbindezeit, Festigkeitsverlauf usw. ermittelt. Rückschlüsse, die aus diesen Versuchen auf die Ursachen der beobachteten Erscheinungen gezogen wurden, waren naturgemäß unsicher und führten nicht zu einwandfreien Ergebnissen. Eine eindeutige Erklärung ist nur bei Ergänzung dieser Verfahren durch andere Methoden zu erwarten, von denen nachstehend die mikroskopischen an einigen Beispielen erläutert werden sollen. Zunächst wurden einige charakteristische Fälle ausgewählt, bei denen das Verhalten von Mörtelkörpern schon von mehreren Autoren an verschiedenen Zementen mit übereinstimmenden Ergebnissen untersucht wurde. Von Festigkeitsprüfungen konnte daher abgesehen werden.

Die Untersuchung ging auf folgenden drei Wegen vor sich.

1. A b b i n d e k u c h e n aus dem mit der jeweiligen Lösung angemachten Zement wurden in verschiedener Weise gelagert. Ihr Verhalten wurde beobachtet.

2. Aus den Abbindeskuchen wurden D ü n n s c h l i f f e gefertigt. An ihnen ist das Gefüge des erhärteten Zementes erkennbar. Die Beobachtung von Dünnschliffen ist allerdings infolge der vielfachen Überlagerung der Zementkörnchen und der Kleinheit der entstehenden Neubildungen sehr erschwert, weshalb hierdurch niemals so weitgehende Aufschlüsse zu erwarten

<sup>3)</sup> Man rechnet den Beginn des Abbindens von dem Zeitpunkt an, wo eine Vikatnadel von 1 mm<sup>2</sup> Querschnitt und 300 g Gewicht einen Zementkuchen nicht mehr völlig durchdringt, den Beginn der Erhärtung von dem Zeitpunkt an, wo die Nadel nicht mehr in die Oberfläche des Kuchens einzudringen vermag.

<sup>4)</sup> Vgl. außer den zu <sup>2)</sup> u. <sup>5)</sup> genannten Arbeiten: H. Pulfrich u. G. Linck, Kolloid-Ztschr. 34, 117—119 [1924]; G. Frenkel, in Liesegang, Kolloidchem. Technologie S. 632.

<sup>5)</sup> Eine Ausnahme bildet die kürzlich erschienene Arbeit von Biehl, der mikroskopische Pulverpräparate untersuchte, Zement 17, 12, 21, 24 [1928].

sind, wie sie ein Dünnschliff eines natürlichen Gesteins zu geben vermag<sup>6)</sup>.

3. M i k r o s k o p i s c h e P u l v e r p r ä p a r a t e : Die Vorgänge während des Abbindens können nur an mikroskopischen Pulverpräparaten beobachtet werden. Solche Präparate werden hergestellt, indem eine kleine Menge Zement mit der betreffenden Anmacheflüssigkeit auf einem Objektträger verrieben und das Präparat mit einem Deckglas bedeckt und luftdicht abgeschlossen wird. Da die feinsten Körnchen des Zementmehles die Beobachtung entstehender Neubildungen erschweren, ist es zweckmäßig, die feinsten Anteile des Zementes auszuhalten. Es wurden daher Kornfraktionen verwendet von 10—20  $\mu$ , bzw. 20—40  $\mu$ , die mittels Windsichtung hergestellt wurden<sup>7)</sup>. Die Verwendung dieser Fraktionen hat vor den von anderen Autoren verwendeten Siebfraktionen den Vorteil geringerer Korngröße und infolgedessen größerer Reaktionsgeschwindigkeit und geringerer Dicke der Präparate, wodurch die Anwendung stärkster Vergrößerungen erleichtert wird. Der Zement liegt allerdings in diesen Präparaten nicht in normaler Konsistenz sondern in einem Überschuß von Flüssigkeit vor. Trotzdem muß dieses Verfahren in Erwägung jeder anderen Möglichkeit einer unmittelbaren Beobachtung als sehr wertvoll angesehen werden, insbesondere für die hier beabsichtigten Vergleichsversuche über die Wirkung verschiedener Anmacheflüssigkeiten und in Verbindung mit den unter 1 und 2 genannten Verfahren.

Der normale Verlauf der Hydratation in Pulverpräparaten ist bekannt durch die Arbeiten von Kaisermann, Ambrohn, Blumenthal, von Gläsnerapp<sup>8)</sup>. Es entstehen kristalline und kolloide Bildungen nebeneinander, von denen letztere allmählich kristallin werden. Die beobachteten Kristalle sind Nadeln von Calciumhydrosilicat und hexagonale Tafeln von Calciumhydroxyd und Calciumhydroaluminat (Abb. 1 und 2).

Zunächst wurde der Einfluß von Zuckerslösung untersucht. Aus der Praxis und aus Laboratoriumsversuchen ist bekannt, daß Zucker in einer Menge von mehr als 0,1%, bezogen auf den Zement, einen nachteiligen Einfluß auf den Hydratationsvorgang hat<sup>9)</sup>. Das Abbinden wird verzögert, die normale Festigkeit gar nicht oder erst sehr verspätet, nach Monaten, erreicht. In Pulverpräparaten mit Zuckerlösungen verschiedener Konzentration wurde eine verminderte Kristallbildung und eine verzögerte aber stärkere Gelbildung gegenüber dem normalen Verlauf festgestellt. Bei 10%iger Zuckerslösung tritt ausschließlich Gelbildung ein (Abb. 3). In Übereinstimmung mit diesem Befund zeigen Dünnschliffe mit Zuckerslösung angemachter Zementkuchen ein weniger kristallines Gefüge als mit Wasser angemachte Probekuchen aus dem

<sup>6)</sup> Zementklinkermehl enthält ungefähr 40% Teilchen von einem Korndurchmesser von weniger als 20  $\mu$ . Da 20  $\mu$  etwa der Dicke der dünnsten herstellbaren Schliffe entspricht, ist einleuchtend, daß eine mannigfache Überlagerung der Körner eintritt. Vgl. H. W. Gonell, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72, 945 [1928]; Zement 17, 1786 [1928].

<sup>7)</sup> Vgl. H. W. Gonell, a. a. O.

<sup>8)</sup> H. Ambrohn, Tonind.-Ztg. 1909, Nr. 28; S. Kaisermann, Kolloidchem. Beih. 1, 423—453 [1909/10]; F. Blumenthal, Zement 3, 20, 54, 61, 96 [1914]; M. v. Gläsnerapp, Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten, 1914, S. 245.

<sup>9)</sup> Näheres über diese Versuche und die gesamte Literatur vgl. H. W. Gonell, Zement 18, 372, 437, 472 [1929].

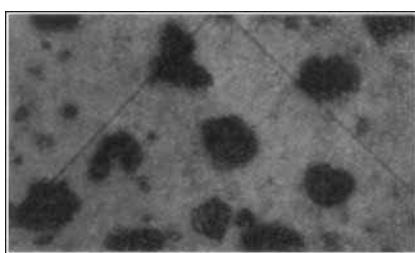


Abb. 1. Pulverpräparat von Portlandzement mit Wasser angemacht. Nadeln von Calciumsilicat. (90X)

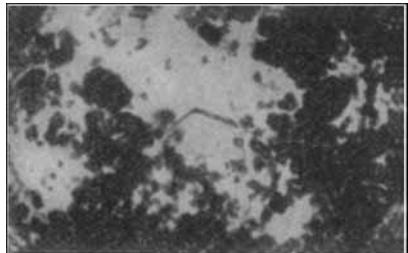


Abb. 2. Pulverpräparat von Portlandzement mit Wasser angemacht. Calciumhydroxydkristalle. (90X)

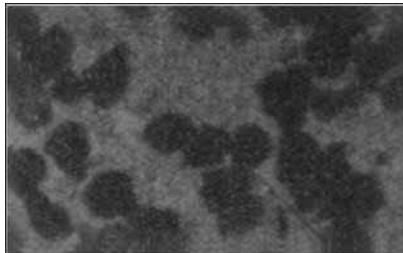
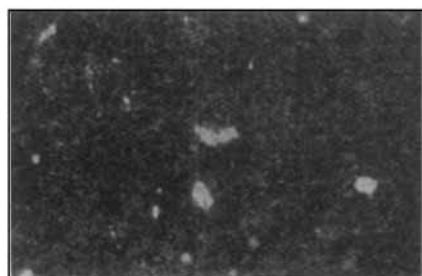
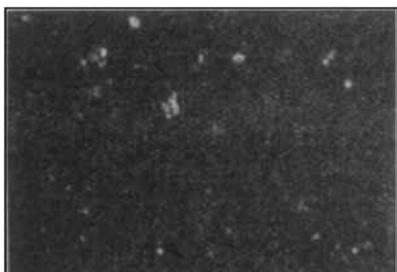


Abb. 3. Pulverpräparat von Portlandzement mit 10%iger Zuckerlösung. Gelbildung. (90X)

gleichen Zement. In Abb. 4 ist der Unterschied zwischen gekreuzten Nicols deutlich erkennbar. Zwischen den hell aufleuchtenden unzersetzten Klinkerkörnern befindet sich eine nahezu isotrope Masse, während in dem Schliff des normalen Kuchens die gleichmäßig verteilten Kriställchen, die sich beim Abbinden gebildet haben,



a



b

Abb. 4. Dünnschliffe von Abbindekuchen: a) Portlandzement mit Wasser; b) desgl. mit 10%iger Zuckerlösung (entsprechend etwa 3% Zucker im Zement). (90X)

sichtbar sind. Probekuchen waren noch nach Tagen mürbo und mit dem Fingernagel ritzbar. Lediglich die Oberfläche wurde infolge des Einflusses der Kohlensäure der Luft fest, so daß sie mit dem Fingernagel nicht geritzt werden konnte. Sehr charakteristisch war das Ver-

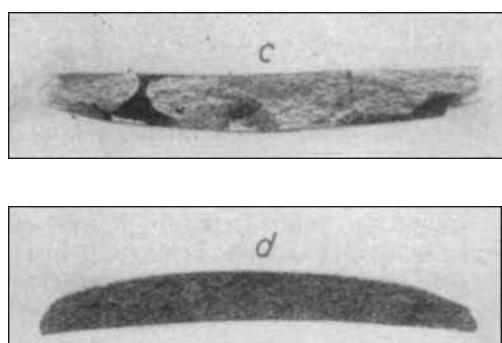
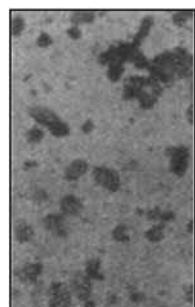
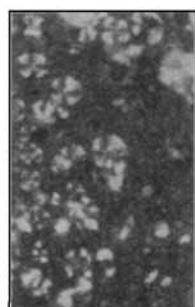


Abb. 5. Probekuchen aus Portlandzement mit 10%iger Zuckerlösung (entsprechend etwa 3% Zucker im Zement) angemacht, in feuchter Luft, danach c) in Wasser, d) in Zimmerluft gelagert. Bruchfläche der Kuchen. (2/3 nat. Größe.)

halten der Probekuchen bei verschiedener Lagerung. Kuchen, die, nachdem sie an feuchter Luft gelagert hatten, an normale Zimmerluft gebracht wurden, zeigten binnen wenigen Tagen eine erhebliche Schwindung. Entgegen dem sonstigen Verhalten schwindenden Zementes traten hierbei jedoch nicht die typischen Schwindrisse auf. Statt dessen krümmte sich der Kuchen unter Wahrung seines Zusammenhaltes kalottenförmig. Kuchen gleichen Zuckergehalts (etwa 3%, bezogen auf den Zement) und gleicher Lagerung zeigten lebhaftes Treiben. Die Kuchen krümmten sich umgekehrt wie die an trockener Luft gelagerten und bekamen zahlreiche Treibrisse (Abb. 5). Das Verhalten des mit Zuckerlösung angemachten Zementes entspricht also dem einer Gallerie oder eines stark gallerhaltigen Körpers. Dieses Ergebnis sowie der Befund an Pulverpräparaten und



a



b

Abb. 6. Sphärokristalle im Pulverpräparat. Kristallin gewordene Geltropfen in einem Pulverpräparat von Portlandzement mit Calciumsaccharatlösung. a) im gewöhnlichen Licht; b) zwischen gekreuzten Nicols. (90X)

Dünnschliffen führen zu dem Schluß, daß die Wirkung des Zuckerzusatzes auf eine übermäßige Gelbildung im Zement zurückzuführen ist. Hierdurch werden auch einige andere Beobachtungen erklärt.

Mit Zuckerlösung angemachte Mörtelkörper zeigen trotz der mangelhaften Anfangserhärtung — mit Ausnahme solcher Zementsorten, bei denen durch den Zucker völlige Zerstörung des Gefüges eingetreten ist — eine lange andauernde Nacherhärtung, so daß sie vielfach nach sechs Monaten oder einem Jahr die Festigkeit der mit Wasser angemachten Proben erreichen. Sie verhalten sich also bzgl. der Nacherhärtung wie normal angemachter Zement, bei dem ja stets eine Monate und zuweilen Jahre hindurch anhaltende Festigkeitszunahme zu verzeichnen ist. Die Nacherhärtung ist auf die Alterung des Gels (seine Verfestigung infolge Wasserabgabe und Kristallisationsvorgänge) zurückzuführen. Das Kristallinwerden des Gels mit zunehmendem Alter ist auch in Pulverpräparaten zu verfolgen. Es ist somit einleuchtend, daß auch die Zucker enthaltenden Proben Nacherhärtung zeigen. Bei der Kristallbildung im Gel wurden in den mikroskopischen Präparaten vielfach

Sphärokristalle beobachtet, die ja für die Kristallisation in kolloiden Medien charakteristisch sind<sup>10</sup>). (Abb. 6.)

Daß die Lösung von Calciumoxyd aus dem Zement infolge der größeren Löslichkeit des Calciumoxydes in Zuckerlösung nicht von entscheidender Bedeutung für die Veränderungen ist, geht daraus hervor, daß mit Calciumsaccharatlösung angemachte Proben und Präparate ein entsprechendes Verhalten wie die mit Zuckerlösung angemachten zeigten. Zur Erklärung der Wirkung der Zuckerlösung können die folgenden Überlegungen dienen. Kieseläsäure, Tonerde, Eisenoxyd, Calciumoxyd, Calciumsilicate und -aluminate haben in Zuckerlösung und Calciumsaccharatlösung eine größere Löslichkeit als in Wasser. Die Neigung zur Kristallisation wird also in diesen Lösungen geringer sein. Andererseits ist aus der Kolloidchemie bekannt, daß Zucker ein Stabilisator für Emulsoide ist, was die verspätete Gelabscheidung erklärlieh macht. Endlich ist bei der Betrachtung der Wirkung des Zuckers wie auch anderer Stoffe zu berücksichtigen, daß viele Substanzen



Abb. 7. Pulverpräparat von Portlandzement mit 5%iger CuCl<sub>2</sub>-Lösung. Beginn der Hydratation: Geltröpfchen. (700×)

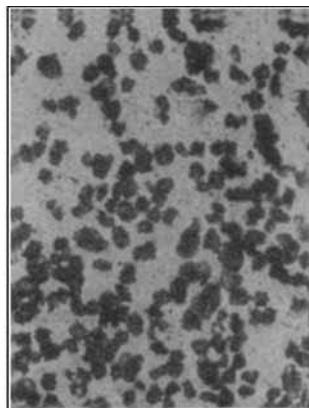


Abb. 8. Wie Abb. 6, nach weiteren zwei Tagen. Kristallisation. (90×)

bei der Abscheidung aus Lösungen in Gegenwart von Lösungsgenossen und in kolloiden Lösungen andere Ausscheidungsformen annehmen als bei der Abscheidung aus ihrer reinen Lösung<sup>11</sup>).

Andere organische Stoffe sind nach den Angaben der Literatur von gleichem Einfluß, der auch auf ähnlichen Ursachen beruhen dürfte wie die Wirkung der Zuckerlösungen. Die Tatsache der Störung des Abbindeverlaufs durch gewisse organische Substanzen hat bereits ihre praktische Anwendung gefunden. Unter dem Namen „Contex“ wird eine lackähnliche Flüssigkeit in den Handel gebracht, die dazu dient, das Abbinden an der Außenfläche von Betonbauwerken zu verhindern, so daß der Zement nach dem Erhärten des übrigen Betons von der Oberfläche abgebürstet werden kann und das Gefüge des Betons hervortritt<sup>12</sup>).

Nach Kühl<sup>13</sup>) und Garre<sup>14</sup>) wirken Schwermetallsalze sehr schädlich auf die hydraulische Erhärzung. Bekannt ist, daß Schwermetallsalze in kolloiden Lösungen eine beschleunigte Koagulation zur Folge

<sup>10</sup>) H a t s c h e k, Kolloid-Ztschr. 8, 193 [1911].

<sup>11</sup>) Vgl. d. Arbeiten v. K o h l s c h ü t t e r über „somatoide“ Bildungsformen, Kolloid-Ztschr. 42, 254 [1927]; v. K o h l s c h ü t t e r u. C. E g g, Helv. chim. Acta 8, 457—469 [1925].

<sup>12</sup>) Dtsch. Bauztg. 1927, II., Nr. 16, S. 109.

<sup>13</sup>) H. Kühl, Zement 17, 686 [1928].

<sup>14</sup>) Garre, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169, 305—308 [1928].

haben. Wir haben demnach im Zement eine vorzeitige Gelbildung zu erwarten. Dies wurde durch die Beobachtung von Pulverpräparaten mit 5% Kupferchloridlösung und 5% Bleinitratlösung und solchen, die unter Zumischung von Mennige zum Zement hergestellt waren, bestätigt. Besonders deutlich sind die Erscheinungen bei Kupferchloridlösung. Statt der normalerweise am Beginn des Abbindens einsetzenden Kristallbildung werden hier sofort winzige Geltröpfchen beobachtet, die allmählich an Größe zunehmen (vgl. Abb. 7). Nach 24—48 Stunden werden in den Pulverpräparaten auch große Gelkugeln von etwa 50  $\mu$  Durchmesser gefunden. Diese Gelkugeln werden binnen wenigen Tagen kristallin und haben dann meist die Struktur von Sphärokristallen<sup>15</sup>). In Kupferchloridlösung wird gleichzeitig die Abscheidung der normalen Abbindeprodukte in Form von Calciumsilicatnadeln und sechseitigen Tafeln von Calciumhydroxyd und Calciumaluminat beobachtet (Abb. 8). Kühl schreibt, daß mit Kupferchloridlösung angemachte Mörtelproben anfänglich eine sehr mangelhafte Erhärzung zeigten, nach sieben Tagen aber die Festigkeit der mit Wasser angemachten Proben erreichen. Abbindekuchen mit verschiedenen Kupferchloridzusätzen zeigten bei Versuchen des Verfassers ein entsprechendes Verhalten. Der Schluß liegt nahe, daß, solange nur eine reine Gelbildung vorliegt, keine genügende Festigkeit erreicht wird und erst bei Eintritt der Kristallbildung eine Verfestigung des Gefüges erfolgt. Die normale Festigkeit wird also etwa in dem Zeitpunkt erreicht, wo in Pulverpräparaten Kristallisation eintritt. Die bisherigen Beobachtungen an Probekuchen und Dünnschliffen befinden sich mit diesen Feststellungen in Übereinstimmung. Die Kuchen erhärten nur dann nach einigen Tagen, wenn sie unter Wasser oder an feuchter Luft gelagert werden. An trockener Luft erhärten sie dagegen bedeutend langsamer. Bleinitratlösung wirkt noch schädlicher als CuCl<sub>2</sub>-Lösung. Werden mit Bleinitrat angemachte Probekuchen nach eintägiger Lagerung an feuchter Luft an trockene Luft gebracht, so tritt überhaupt keine Erhärzung ein. Die Kuchen bleiben mürbe und leicht zerbrechlich. Auch hier wird in Pulverpräparaten vorzeitige Gelbildung beobachtet.

Die Ursache der mangelhaften Erhärzung dürfte also in den vorbeschriebenen Fällen in entsprechender Weise wie bei Zuckerlösung in der vorzeitig einsetzenden Gelbildung zu suchen sein.

Die bisher betrachteten Stoffe sind sämtlich von nachteiligem Einfluß auf das Abbinden und Erhärten von Zement. Andere vermögen in gewissem Sinne günstig zu wirken, indem sie das Abbinden beschleunigen oder die Festigkeit steigern. Zu den Abbindebeschleunigern gehört das Natriumcarbonat<sup>16</sup>). Hier tritt eine chemische Umsetzung mit dem Kalk des Zementes unter lebhafter Abscheidung kristallinen Calciumcarbonats ein. Diese zusätzliche Kristallbildung dürfte zum schnelleren Abbinden beitragen, wenngleich wahrscheinlich auch noch andere Ursachen im Spiele sind. Andererseits wird bei Natriumcarbonatzusatz beim Überschreiten einer gewissen Menge (etwa 4% im Zement) eine verminderte Festigkeit, insbesondere eine geringere Nacherhärzung beobachtet<sup>17</sup>). Diese Tatsache scheint darauf hinzudeuten, daß das die Nach-

<sup>15</sup>) Vgl. H a t s c h e k, a. a. O.

<sup>16</sup>) P. R o h l a n d, Tonind.-Ztg. 31, 328—334 [1907]; Kolloid-Ztschr. 8, 251—253 [1911].

<sup>17</sup>) K l e i n l o g e l, Einflüsse auf Beton, Verlag Fischer, Berlin 1925, S. 447.

erhärtung ermögliche Gel hier infolge der starken Kristallbildung in geringerem Maße als sonst vorhanden ist. Versuche mit anderen Abbindebeschleunigern, wie Calciumchlorid, Natronlauge u. a., sind noch im Gange so daß hierüber noch nicht abschließend berichtet werden kann. Bei Pulverpräparaten wurde bisher stets beobachtet, daß am Beginn der Hydratation Kristallisation erfolgt und erst in zweiter Linie Gelbildung auftritt. (Abb. 9.)

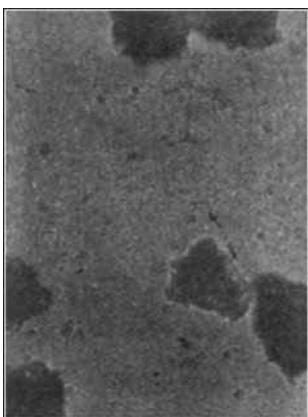


Abb. 9. Pulverpräparat von Portlandzement mit 5%iger Calciumchloridlösung. Beginn der Hydratation: Stäbchenförmige Kristallite. Alter wie das Präparat in Abb. 6. (700X)

Die Versuche führen zu dem Schluß, daß das Abbinden von Portlandzement nur dann in normaler Weise erfolgt, wenn sowohl kristalline als auch gelförmige Neubildungen abgeschieden werden. Und zwar dürfte gerade das Vorhandensein von Kristalliten bestimmter Form und Menge neben Gel ausschlaggebend für einen

normalen Verlauf des Abbindens und somit für die Erreichung der normalen Festigkeit binnen der üblichen Zeit sein. Offenbar bewirken erst die Kristallite die Festigkeit des Gefüges, während das Gel als Kittsubstanz zwischen ihnen und den Klinkerkörnern wirkt, ohne allein — bei Fehlen der Kristallite — in seinem Entstehungszustande der Zementmasse eine genügende Festigkeit zu erteilen. Erst bei zunehmendem Alter beginnt das Gel sich infolge Kristallisation und Wasserabgabe zu verfestigen, was sich in Form der Nachhärtung bemerkbar macht.

Die untersuchten Substanzen verzögerten bzw. verhinderten das Abbinden dann, wenn ausschließlich oder überwiegend Gelbildung eintrat. Dagegen erfolgte in diesen Fällen, sofern die Zementkuchen nicht zerstört wurden, eine gute Nacherhärtung (Alterung des Gels). In Fällen, wo in Pulverpräparaten die normalen Kristallisierungsprodukte des Abbindevorganges erst nach erfolgter Gelbildung beobachtet wurden, erreichten die entsprechenden Mörtelkörper auch erst nach entsprechender Zeit die normale Festigkeit. Vermehrte Kristallbildung vermochte im Falle des Natriumcarbonates das Abbinden zu beschleunigen. Doch bleibt hier bei höheren Zusätzen die Festigkeit hinter der normalen zurück infolge Ausbleibens genügender Nachhärtung, was zum mindesten teilweise auf einen Mangel an Gel zurückzuführen sein dürfte<sup>18)</sup>. [A. 113.]

<sup>18)</sup> Anm. b. d. Korrektur: Ebenso wird die Wirkung des Calciumchlorids in Übereinstimmung mit meinen bisherigen Versuchen neuerdings auch von anderer Seite auf eine vermehrte Kristallisation zurückgeführt. Vgl. C. R. Platzmann, Chem.-Ztg. 53, 474, 494 [1929].

## Zur Kondensation von Hippursäure mit Aldehyden.

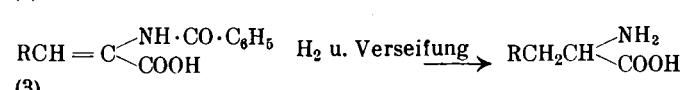
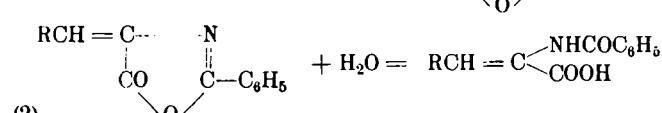
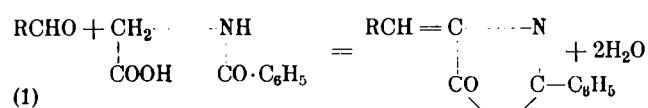
Eine neue Nachweisreaktion für Aldehyde.

Von Wladimir M. Rodionow und Alexei J. Korolew,

Laboratorium für pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Moskau.

(Eing. 22. August 1929.)

Bei unseren Versuchen zur Herstellung von verschiedenen, hauptsächlich im Phenylkern substituierten  $\alpha$ -Phenylalanin-derivaten, haben wir den bereits längst bekannten Weg<sup>1)</sup> angeschlagen, der in der Kondensation der Hippursäure mit Aldehyden und der darauffolgenden Reduktion des aufgespaltenen Azlactons, oder richtiger, Phenyl-benzaloxazolons besteht.



Die zusammenfassende Beschreibung unserer Versuche, besonders einiger Schwierigkeiten, die bei der Hydrierung der substituierten Zimtsäurederivate auftreten, werden ausführlich in einer anderen Zeitschrift erfolgen; hier möchten wir nur auf die erste Stufe dieser Synthese, auf die Azlactonbildung, aufmerksam machen.

<sup>1)</sup> Plöchl, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 2815; E. Erlenmeyer jun., LIEBICS Ann. 271, 169, 275, 3; W. Kropf und H. Decker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1184, und manche andere.

Wir haben festgestellt, daß die Kondensation der Hippursäure mit Aldehyden eine allgemeine Aldehydreaktion ist, und daß die Keton (die Brenztraubensäure ausgenommen) diese Kondensationsprodukte nicht geben können.

Die sich bei dieser Reaktion bildenden Benzaloxazolonderivate sind sehr charakteristische Substanzen; sie sind sehr schwer löslich, lassen sich sehr leicht isolieren, besitzen eine intensive gelbe Körperfarbe und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit einer blutroten Färbung; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe wieder gelb, und die Substanz fällt unverändert aus.

Das Versagen der Ketone für diese Reaktion, die intensive gelbe Farbe der Azlactone, die ganz geringen Aldehydmengen, die für diese Reaktion nötig sind — alles das macht diese Kondensation zu einer Unterschiedsreaktion zwischen Aldehyden und Ketonen und die Hippursäure zu einem ausgezeichneten Nachweismittel für Aldehyde. Wir begnügen uns im experimentellen Teil unserer Mitteilung mit einer ziemlich ausführlichen Beschreibung von zwei neuen, bis jetzt noch nicht beschriebenen charakteristischen Oxazolonderivaten — hier sei aber diese Reaktion als ein allgemeines Nachweisverfahren für Aldehyde angegeben.

Eine ganz geringe Menge von entwässertem Natriumacetat wird mit einer etwa gleichmolekularen Menge Benzoylglykoll zusammengemischt und mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt. In dieses Gemisch wird dann die zu prüfende Substanz eingetragen und 5—10 Minuten auf