

# Über eigenartige Magnesiazeamente mit Hydroxydgel

Von Prof. Dr. A. C. VOURNAZOS

Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Athen

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß nicht nur das weiche, sondern auch das harte Kieselsäuregel mit Magnesia einen hydraulischen Zement zu bilden vermag. Mehr oder weniger rein befindet sich dieses trockene Gel z. B. in der Santorinerde und gewissen anderen Gesteinen und wirkt wie das weiche Gel, nur etwas langsam; diese Wirkung kommt durch eine chemische Ionenpeptisation zustande. Die durch Brennen von Magnesit erhaltene dichtere und schwerere Magnesia gibt gesättigte Wasserlösungen leichter als das lockere, chemisch bereitete Magnesiumoxyd; eine solche Lösung, obzwar sehr verdünnt (0,9 mg-% bei mittlerer Temperatur), wirkt lösend auf das feste Kieselsäuregel. Die so entstehende kolloidale Lösung bildet mit der im Überschuß vorhandenen Magnesia ein wasserhaltiges Dimagnesiumsilicat, aus dessen übersättigter Lösung die massenhafte Kristallisierung, d. h. das Abbinden des Breies, erfolgt.

Die kolloidale Kieselsäure hat aber bei Beginn des Vorganges mehr als zwei Magnesiumatome annehmen können; das nach Ausscheidung des kristallinischen Dinagnesiumsilicats übrigbleibende Magnesium befindet sich so in Form von kolloidalem Hydroxyd. Seine Bildung während des Abbindens ist unzweifelhaft; die mikroskopische Untersuchung des erstarrten Mörtels hat gezeigt, daß sich zwischen den Kriställchen und den amorphen Körnchen der Masse eine homogene Substanz befindet, die die Bestandteile fest miteinander verkittet. Es handelt sich hier um einen Vorgang kolloidchemischer Natur, die sog. Zementation, die auch am Abbinden anderer Luft- und Wassermörtel beteiligt ist.

Im vorliegenden Fall besteht also das verkittende Material aus dem erwähnten Hydrogel des  $Mg(OH)_2$ , welches aber beim Behandeln mit dest. Wasser irreversibel ist. Zur Prüfung des Kittvermögens wurde das Hydrogel selbst als Bindemittel verwendet; die Ergebnisse führten zu einem neuen Zement, der Magnesiahydrazement genannt wurde. Das kolloidale Magnesiahydrazat ist imstande, die amorphe und kristallinische Magnesia zu einer steinartigen Masse zu verkitten; die Festigkeit dieser Masse kann sich nur mit jener der Zementmörtel vergleichen. Die Herstellung des neuen Zementes ist einfach und der Abbindungsprozeß leicht zu erklären und ohne die Vermittlung komplizierter Theorien, welche in den Fällen der Mörtelerhärtung nichts anderes als die Ursache längerer und fruchtloser Kontroversen waren.

## Bereitung des Hydrogels.

Da der eigentliche Bindestoff des neuen Zements das kolloidale Magnesiumhydroxyd ist, muß dieses zunächst bereitstellt werden. Eine direkte Hydratation des Magnesiumoxyds kann langsam, aber völlig erfolgen, doch ist das so erhaltene Hydroxyd pulvrig, ohne kolloidale Eigenschaften. Das weiche Hydrogel kann man auf zweierlei Weise bereiten, erstens unmittelbar durch Eindampfen eines dünnen Breies von Magnesiumoxyd nach dem weiter unten angegebenen einfachen und schnellen Verfahren, das sich besonders zur technischen Herstellung des Produktes eignet; zweitens mittelbar durch chemische Umsetzung, d. h. Fällung des Gels aus einem wasserlöslichen Magnesiumsalz durch Natriumhydroxyd, dann Abscheidung der gelösten Elektrolyte durch Filtration oder Dialyse.

Als Magnesiumsalz kann man  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  verwenden; die mit der zehnfachen Menge Wasser erhaltene klare Lösung wird unter stetigem Umrühren mit einer äquivalenten Lösung  $CO_2$ -freier Natronlauge versetzt. Man läßt den entstandenen kolloidalen Niederschlag sich über Nacht absetzen, dekantiert die überstehende klare Flüssigkeit, bringt die Gallerte auf ein Tuchfilter (Baumwollgewebe mit  $\sim 12 \times 14$  Grobfäden pro  $cm^2$ ) und wäscht wiederholt mit reinem Wasser, um den größeren Teil des gebildeten  $Na_2SO_4$  zu entfernen, obwohl dieses Salz keine Wirkung auf das  $MgO$  ausübt. Die schließlich abgetropfte Gallerte wird auf einer porösen Unterlage ausgebreitet und umgedreht, bis sie die gesuchte Konsistenz eines weichen und plastischen Gels annimmt.

Ein solches Produkt enthält 65–70% Wasser; beim längeren Stehen in trockener Luft kann der Wassergehalt bis 50% herab sinken. Eine weitere Trocknung ist zwecklos, da das zurückgehaltene Wasser sowohl zur Herstellung des Mörtels als auch zur Vollendung der Abbindungsreaktion unentbehrlich ist. Die z. B. 70% Wasser enthaltende Gallerte des Magnesiumhydrates wird darauf

mit pulvrigem gebrannten Magnesit zu einer steifen Masse vermischt. Der verwendete Magnesit stammte von Ruböa und wurde nicht über  $800^\circ$  gebrannt; hochgebrannter Sintermagnesit eignet sich zur Mörtelbereitung nicht, da er sich durch die Einwirkung des Wassers sehr träge hydratisiert. Der gebrannte Magnesit wird in Form eines Pulvers verwendet, welches das 900-Maschen-Sieb vollständig passieren kann; man nimmt  $\sim 70$  Teile für 50 Teile des obigen Hydrogels (mit 70%  $H_2O$ ) und verröhrt mit üblicher Mischkelle zu einem homogenen Gemisch. Die erdfeuchte Masse wird dann in eine Metallform gefüllt und zum Verdichten eingeschlagen, bis an ihrer Oberfläche etwas Feuchtigkeit erscheint. Die Abbindung des Mörtels beginnt sogleich, nach 6 h kann man die Probekörper entformen und zur vollen Erhärtung an der Luft belassen. Nach 24 h schon ist der Mörtel gegen Druck unempfindlich, und nach 7 Tagen erreicht er die Härte 3 und eine Druckfestigkeit von  $80 \text{ kg/cm}^2$ . Während des Abbindens und Erhärtens bleibt der Mörtel raumbeständig, auch noch unter Wasser, das sonst auf ihn wenig lösend einwirkt. Der erhärtete Mörtel ist weiß, von kreidig matter Oberfläche, die aber leicht poliert werden kann. Nach vollständiger Lufttrocknung einer Probe (bei  $20^\circ$ ), wenn ihr Gewicht unverändert bleibt, führt man die chemische Analyse aus; im Durchschnitt enthält der Mörtel 62,5%  $MgO$  und 33,2%  $H_2O$  nebst kleineren Mengen Eisen-, Aluminium-, Silicium- und Calciumoxyd.

Zur mikroskopischen Untersuchung gibt man 50 g des in Breiform vorbereiteten Gemisches in eine Vicatsche Dose, stellt diese auf eine polierte Glasplatte und preßt den Brei mit den Fingern sorgfältig ein, um eine möglichst glatte Grundfläche des Kuchens zu erzielen. Nach erfolgtem Abbinden entformt man das Probestück und untersucht mikroskopisch dessen glänzende Seite; dabei sieht man, daß

der Mörtel aus einer weißen Grundmasse besteht (Photogramm 1), d. h. aus dem schon gebildeten festen Hydrogel von  $Mg(OH)_2$ ; als Schatten erscheinen die oberflächlichen Höhlungen des Präparates und als vereinzelte dunkle Punkte die Körnchen des im Magnesit enthaltenen Eisenoxyds.

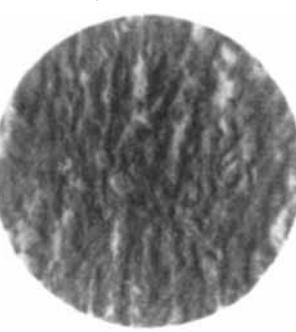


Abb. 1. Magnesiazeament mit  $Mg(OH)_2$ -Gel.

## Der Vorgang des Abbindens.

Nach dem Gesagten kann man annehmen, daß es sich hier auch um einen prinzipiell hydraulischen Vorgang handelt, aber von ganz eigenartiger Natur. Die Gallerte des Magnesiahydrats, die im vorliegenden Fall die verkittende Substanz darstellt, hält wie alle gleichartigen Kolloidstoffe eine Menge Adsorptionswasser fest, welche unter bestimmten Bedingungen beinalie unveränderlich bleibt. Die Absonderung dieses Wassers, von der die Erstarrung der Mörtelmasse abhängt, kann auf zwei Weisen erfolgen, entweder durch Verjagung oder durch Absorption. Im ersten Falle kann man das adsorbierte Wasser durch mäßige Wärme vertreiben, dadurch aber verliert das Hydroxyd seinen kolloidalen Zustand, ist also kein Mörtelbildner mehr. Bei längerem Liegen an trockner Luft verliert die Gallerte einen größeren Teil ihres Wassers und behält nur jenes, dessen Dampfspannung niedriger ist als die des freien Wassers; durch den Wasserverlust ist das weiche Hydrogel fest geworden, aber ohne mechanische Festigkeit, weil es noch immer viel Wasser enthält und durch die beim Trocknen entwichene Wassermenge ganz porig geworden ist; ein solches festes Hydrogel ist zerbrechlich und klebt an der Zunge wie die porigen Tonwaren.

Durch die Absorption des kolloidalen Wassers der Gallerte erhält man andere Ergebnisse. Diese Absorption erfolgt entweder mechanisch (Adsorption) oder chemisch (Hydratation), aber nur auf der letzteren beruht der Vorgang des Abbindens. Der wasserbindende Körper ist hier der gebrannte Magnesit, d. h. der zweite Bestandteil des Magnesiahydratzementes. Unter mehreren anderen erdigen Metalloxyden hat das Magnesiumoxyd die merkwürdige Eigenschaft, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur leicht und ohne Volumveränderung zu binden, selbst wenn es sich um kolloidales Wasser handelt; so verwandelt sich das Magnesiumoxyd bei der Mischung mit

<sup>1)</sup> Vournazos, Hydraulischer und weißer Magnesiazeament, Z. anorg. allg. Chem. 200, 237 (1931).

der Gallerte allmählich in ein hartkörniges Hydroxyd, während gleichzeitig die weiche Gallerte in ein festes Magnesiahydrgel übergeht. Mit der Vollendung der Hydratation des  $MgO$  ist auch das Abbinden des Mörtels zu Ende; darauf folgt die Periode der Erhärtung durch Verlust des in der Masse vorhandenen kleinen Überschusses von Wasser, mit dessen vollständigem Entweichen der Mörtel seine höchste Festigkeit erreicht. Die harte Masse besteht also aus dem als Zement wirkenden festen Gel des Magnesiahydrats und dem körnigen amorphen  $Mg(OH)_2$  und erinnert in Zusammensetzung und Eigenschaften an den mineralischen derben Brucit.

Zu weiteren Untersuchungen, ob auch andere erdige Oxyde mit der Gallerte des  $Mg(OH)_2$  entsprechende Mörtel bilden können, wurden zuerst die leicht wasserbindenden Oxyde des Calciums und Bariums angewandt. Zu den Mischungen wurde z. B. so viel  $CaO$  genommen, wie zur Bindung des im Gel befindlichen Adsorptionswassers genügt. Die bekannte exothermische Hydratationsreaktion des Calciumoxyds verläuft hier milde, weil das Gel sein Kolloidwasser nur schwer abgibt; der entstehende Mörtel trocknet an der Luft langsam ohne Volumänderung oder Bildung von Rissen, er erwirbt aber keine große Festigkeit, weil das zuletzt in der Masse gebildete  $Ca(OH)_2$  im Gegensatz zu dem  $Mg(OH)_2$  nicht körnig, sondern mürbe ist; außerdem wird der trockene Mörtel von Wasser leicht angegriffen und zerfällt in einen amorphen Brei. Man kann jedoch anstatt Kalk bei  $1100^\circ$  gebrannten Dolomit verwenden, welcher mit dem weichen Gel des Magnesiahydrats beständigere Mörtel bildet. Bariumoxyd bindet im proportionalen Gemisch mit derselben Gallerte an der Luft sehr schnell ab; der erhaltene Mörtel zeigt aber ähnliche Eigenschaften wie das kalkhaltige Produkt.

Berylliumoxyd verbindet sich unter normalen Bedingungen mit dem Wasser nicht, kann aber eine gewisse Menge davon absorbieren. Bei der Mischung mit der  $Mg$ -Gallerte entsteht eine mäßig bildsaine Masse, welche an der Luft langsam erhärtet und das Berylliumoxyd nur als Zuschlagstoff enthält, d. h. als inerten Körper, der die durch die Verdunstung des Wassers entstandenen Poren ausfüllt; deswegen ist ein solcher Mörtel wenig hart und kompakt und im Wasser nicht haltbar.

Die Versuche mit Tonerde führten zu besseren Ergebnissen. Das durch vorsichtige Erwärmung von Tonerdehydrat hergestellte Oxyd kann leicht Wasser aus der Gallerte des Magnesiahydrats anziehen; das Gemisch dieser zwei Materialien gibt also einen Mörtel, welcher nach der Erhärtung aus  $Mg(OH)_2$  und  $Al(OH)_3$  zusammengesetzt ist. Letzteres Hydroxyd befindet sich hier nicht in körnigem Zustand, wie  $MgO$ , ist aber amorph und pulverig; infolgedessen steht dieser Mörtel dem nur aus  $Mg(OH)_2$  bestehenden an Festigkeit nach. Die gewöhnliche technische Tonerde, die durch stärkere Calcinierung des Aluminiumhydrats gewonnen wird, wirkt beim Mischen mit der  $Mg(OH)_2$ -Gallerte genau wie das oben erwähnte Berylliumoxyd.

Die gleichen Versuche wurden auch mit anderen das Wasser absaugenden Substanzen vorgenommen; Holzmehl (durch Sieb Nr. 50 ausgesiebt, 24 Teile mit 67 Teilen Gallerte gemischt und gut geknetet) ergab einen erdfuchten Brei, welcher in einer eiserne Form eingegeben und zur Verdichtung eingeschlagen wurde. Das Abbinden geht hier träge vorstatten; man kann zwar den Probekörper nach 48 h entformen, aber nur nach 7 Tagen Lufttrocknen zeigt er einen gewissen Zusammenhang. Ein solcher Mörtel reibt sich jedoch leicht ab und hält sich im Wasser nicht. Ganz ähnlich verhalten sich einige andere absaugende Körper wie Zellstoff, Baumwollabfälle usw., auch Mineralstoffe wie Kaolin und Ton. Alle diese Substanzen ziehen allmählich das von der Gallerte adsorbierte Wasser an, dieses aber verdunstet beim Lufttrocknen durch die Masse des Mörtels und macht ihn porös und zerreibbar; in dem schließlich fest gewordenen Gel befinden sich die Teilchen des saugenden Stoffes und die reichlich gebildeten Poren, welche die Festigkeit des Ganzen nachteilig beeinflussen. Bei dem aus gebranntem Magnesit und  $Mg(OH)_2$ -Gel hergestellten Mörtel ist der Wasserverlust sehr gering; ein aus erdfreuchtem Gemisch bereiteter und durch Einschlagen verdichteter Probekörper wurde gewogen und bei Zimmertemperatur unter einer Glasglocke vier Wochen aufbewahrt; die Festigkeit des Probekörpers ändert sich nach dieser Frist nicht mehr, sein Gewicht hat sich nur um 0,5% vermindert. Unter gleichen Bedingungen zeigte das Gemisch von  $Mg(OH)_2$ -Gel und Holzmehl eine Gewichtsabnahme von 6%, welche sogar nicht endgültig war. Alle diese das Wasser mechanisch saugenden Substanzen geben also mit der Gallerte keinen konsistenten Mörtel, sie können aber dem normalen Magnesiahydratgel zugesetzt werden.

Erwähnenswert ist auch die Eigenschaft des gallertartigen Magnesiahydroxyds, verschiedene Farbstoffe nach der Art des kolloidalen  $Al(OH)_3$  zu adsorbieren. 5 Teile eines frischen, gut gewaschenen Gels von  $Mg(OH)_2$ , wurden so in 100 Teilen einer 0,1%igen Lösung eines vegetabilischen, animalischen oder chemischen Farbstoffs, wie z. B. Gelholzextrakt, Karmin oder Methylorange eingetragen und umgeschüttelt, wonach das sich absetzende Hydroxyd den Farbstoff ganzlich festgehalten hat. So färbt man das weiche Gel z. B. rot durch eine Boraxkarminlösung, dann mischt man es

mit gebranntem Magnesit nach den angegebenen Verhältnissen und läßt es abbinden. Bei der mikroskopischen Untersuchung der fertigen Probe erscheint seine ganze Masse homogen rot gefärbt, weil das  $MgO$  bei der Hydratation einen Teil des Farbstoffs durch Dialyse adsorbiert hat. Das weiche Hydrogel indessen hält den Farbstoff so fest, daß auch durch längeres Auswaschen keine Spur davon verlorengeht.

### Einfluß anderer Hydrogele.

Die Fähigkeit des weichen  $Mg(OH)_2$ -Gels zur Bildung solcher zementartigen Mörtel hat weiterhin zur Untersuchung des Verhaltens einiger anderer Hydrogele gegen gebrannten Magnesit geführt; so wurde zunächst das gallertartige  $Fe(OH)_3$  angewandt, welches durch Füllung erhalten und auf einem Filtertuch gut ausgewaschen wurde. Das Gemisch besteht aus 40 Teilen völlig abgetropfter Gallerte und 60 Teilen gebrannten Magnesit; es wird gut geknetet und in eine Form eingedrückt, die Abbindung ist nach 24 h beendet. Der entformte Probekörper erlangt nach einer Woche Luftlagerung einen Härtetgrad, welcher dem des obigen  $Mg$ -Mörtels gleich ist; Festigkeit und Wasserbeständigkeit sind hier größer. Der vollkommen erhärtete Mörtel erscheint als eine steinartige ziegelrote Masse, die in Form von nicht zu dicken Platten einen guten Klang besitzt.

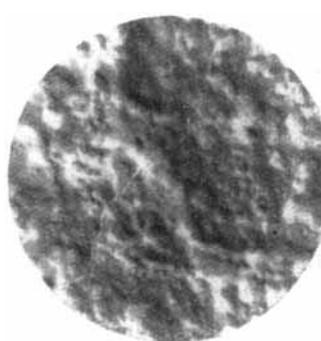
Als Mineralkitt wirkt in vorliegendem Fall das weiche Hydrogel von  $Fe(OH)_3$ , dessen Adsorptionswasser von dem pulverigen  $MgO$  aufgenommen wird; das Gemischverhältnis der Komponenten im Mörtel obiger Beschaffenheit ist  $1 Fe(OH)_3 : 5 MgO$ , doch kann man auch magnesiareiche Mischungen herstellen. Wenn man diese Komponenten umgekehrt nimmt, d. h. das Magnesiumhydroxyd als weiches Gel und das Eisenoxyd als feines Pulver, so bemerkt man keinen Abbindungsorgang;  $Fe_2O_3$  bindet das Wasser direkt nicht, das in dem Gel enthaltene Adsorptionswasser verdunstet also bloß durch eine längere Luftlagerung des Gemisches. Das so entwässerte  $Mg(OH)_2$  besitzt nicht einmal die Festigkeit des trockenen Magnesiahydratgels, weil es durch das vorhandene, als inerter Stoff wirkende  $Fe_2O_3$  abgeschwächt wurde. Durch die obigen zwei Versuche wird übrigens der schon geschilderte Mechanismus der Abbindung bestätigt.

Als zweites Hydrogel wurde das des Tonerdehydrats zur Mörtelbildung genommen, welches bekanntlich als Hauptzeugnis beim Aufschließen des Bauxits entsteht. Für den Versuch kann man auch das technische Rohprodukt anwenden, weil die darin befindlichen Verbindungen von Fe, Si und Ti das Abbinden des Mörtels nicht stören. Für die Laboratoriumsproben diente ein aus Tonerde-sulfat mit Natronlauge gefälltes Hydrat, welches wie üblich gereinigt wurde. Die Mischungsverhältnisse der fertigen Gallerte und des gebrannten Magnesits sind die gleichen wie bei der Herstellung des Magnesiahydratgels; man erhält einen steifen Brei, der innerhalb 24 h abbindet. Die erhärtete trockene Masse besteht ungefähr aus  $1 Al(OH)_3 : 7,33 Mg(OH)_2$ , und diese Zusammensetzung kann als normal gelten. Härte und Festigkeit sind gleich dem mit Magnesiahydratgel bereiteten Mörtel. Der an der Luft getrocknete Mörtel des Tonerdehydratgels ist von Wasser wenig angreifbar, bei längeren Verweilen beginnt das  $Mg(OH)_2$  sich langsam zu lösen.

Die Austreibung des chemisch gebundenen Wassers aus dem trocknen Mörtel mindert seine Festigkeit merklich; i. allg. werden alle aus Hydroxydgel erhaltenen Mörtel durch Rotglühen zerbrechlich, doch behalten sie ihre ursprüngliche Form.

Das gallertartige Tonerdehydrat wirkt auf Calcium-, Barium- und Berylliumoxyd sowie auf Kaolin, Ton, Zellstoff usw. genau wie das  $Mg(OH)_2$ -Gel; mit dem pulverigen gebrannten Dolomit bildet es einen dem magnesischen ähnlichen Mörtel. Das Photogramm 2 (320fache Vergrößerung) veranschaulicht die freie Oberfläche eines Kuchens aus Magnesiatonerdehydratgel; die weiße Hauptmasse besteht aus dem Gemenge beider erhärteten Hydrogele, die Schatten sind Hohlräume und die dunkleren Punkte das in den Rohstoffen enthaltene Eisenoxyd.

Abb. 2. Magnesiazeament mit  $Al(OH)_3$ -Gel.



### Zement mit Magnesiumoxychlorid.

Mit der Erfindung der Gelzemente läßt sich weiterhin die Bildung des bekannten Sorelzementes erklären, dessen Untersuchung seit 50 Jahren mehrere Forscher beschäftigt hat. Aus dem erhärteten Zement läßt sich kein Magnesiumoxychlorid von konstanter Zusammensetzung ausscheiden, weil es sich durch bloße Vermischung des gebrannten Magnesits mit Chlormagnesiumlauge nicht bilden kann.

Offenbar wirkt im vorliegenden Fall das Magnesiumchlorid nur als kolloidbildender Körper; aus seiner wässrigen Lösung

scheidet sich unter Einwirkung von Hydroxylionen das gallertartige  $Mg(OH)_2$  aus. Beim Anmachen des pulvigen Magnesiumoxyds mit Wasser erhält man zunächst, wie bei allen Wasserzementmischungen, eine übersättigte Lösung, welche bald durch Störung des metastabilen Zustandes eine einfach gesättigte Lösung gibt, unter gleichzeitiger Ausscheidung des überschüssigen  $Mg(OH)_2$  in kolloidaler Form. Die Bildung einer solchen übersättigten Magnesiumhydroxydlösung, allein durch die Einwirkung des Wassers auf das so schwer lösliche Oxyd, ist kaum wahrnehmbar und wird nur in Anwesenheit von konz. Magnesiumchloridlauge erreicht; das  $MgO$  löst sich in diesen Laugen reichlich, so daß eine mit  $Mg(OH)_2$  übersättigte Lösung entstehen kann. Auch die anderen Magnesiumhalogenide wirken auf gleiche Art ein, die Gemische aus gebranntem Magnesit mit Brom-, Jod- oder Fluormagnesiumlauge binden ab und erhärten genau wie Sorelzement. Gemenge von Magnesiumoxyd mit Lösungen von Magnesiumsulfat oder -nitrat können dagegen nicht abbinden, weil diese Salze das  $Mg(OH)_2$  bei gewöhnlicher Temperatur nicht lösen.

Wie Magnesiumchlorid verhalten sich gegen  $MgO$  noch einige Metallchloride; so wurde als Kolloidbildner eine Lauge von  $CaCl_2$  oder  $ZnCl_2$  angewandt, die lösend auf  $Mg(OH)_2$  wirkt, welches sich zuletzt unter der fortschreitenden Vermehrung der Hydroxylionen gallertartig absondert. Ein Vergleichsversuch wurde folgendermaßen ausgeführt: der fein gepulverte gebrannte Magnesit wurde in einem Porzellanmörser mit dest. Wasser lange zerrieben und das Gemisch abfiltriert; wenn man nun die erhaltene, mit  $Mg(OH)_2$  gesättigte klare Flüssigkeit mit etwas  $CO_2$ -freier Natronlauge von 30°Bé versetzt, so sieht man sofortige Fällung von flockenartigem Magnesiumhydroxyd. Die Bildung des weichen Gels von Magnesiumhydroxyd in dem Gemenge  $MgO + MgCl_2$  hat sich mittelbar durch folgenden Versuch beweisen lassen: Von zwei gleichen Gemischen, jedes aus 14 Teilen gebranntem und durch Sieb Nr. 80 passiertem Magnesit und 10 Teilen einer Chlormagnesiumlauge mit 56%  $MgCl_2 + 6 H_2O$ , wurde das eine in eine Porzellschale eingetragen und im Wasserbad ungefähr 15 min erhitzt, nachdem der Brei zu einer harten Masse geronnen war. Das Abbinden des gleichen Breies an der Luft erfordert 24 h. Die zweite Probe wird auf 100 mit Wasser verdünnt und der dünne Brei ebenfalls im Wasserbad unter öfterem Umrühen eingedampft, bis er seine ursprüngliche Konsistenz erreicht hat, dann ruhig bei 40—50° belassen; dabei dampft das übrigbleibende Wasser sehr langsam ab, die Masse erscheint wie erstarrt, sie ist aber nicht abgebunden, und wenn man ihr eine neue Menge Wasser zufügt, so wird sie wieder schlammig. Auch durch längere Luftlagerung der steifen Masse bekommt man, z. B. nach 48 h, einen trockenen Kuchen, der sich in Wasser in einen dünnen Schlick verwandelt. Die Analyse des so eingedampften Gemisches zeigt, daß das Chlormagnesium quantitativ unverändert bleibt, das anfangs pulvige Magnesiumoxyd ist aber durch das längere Eindampfen in den kolloidalen Zustand übergegangen, in welchem es nicht abbinden kann. Bei dem ersten mit wenig Wasser angemachten und kurz eingedampften Teig hat sich das Magnesiumoxyd nur teilweise gallertartig hydratisiert, und das so entstandene weiche Gel wurde in Anwesenheit von überschüssigem  $MgO$  nach dem angegebenen Mechanismus abgebunden.

Das lange eingedampfte, nicht abbindende Gemisch von  $Mg(OH)_2$  und  $MgCl_2$  wurde sodann von diesem letzten befreit; darauf schüttelt man den Brei mit viel Wasser aus, läßt absitzen, dekantiert, filtriert nach dreimal wiederholter Behandlung durch ein Kolbertuch und wäscht das auf ihm angesammelte Material so lange aus, bis das Chlormagnesium möglichst entfernt ist. Das so ausgelaugte  $Mg(OH)_2$  hat die Eigenschaften des durch Fällung erhaltenen Magnesiumhydroxydgels, kittet also das Pulver des gebrannten Magnesits zu einem kräftigen Mörtel.

Von diesen Tatsachen ausgehend wurde nun zur Herstellung des gallertartigen  $Mg(OH)_2$  folgendes Verfahren ausfindig gemacht:

Man vermischte einen Teil des durch Sieb Nr. 80 ausgesiebten Pulvers von gebranntem Magnesit mit der zehnfachen Menge Wasser; durch starkes Umschütteln des Gemisches erhält man eine Art Magnesiamilch, welche im Wasserbad unter wiederholtem Umrühen und Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt wird; nach 1 h, wenn die Bildung von gallertartigem  $Mg(OH)_2$ , ziemlich vorgeschritten ist, läßt man das überschüssige Wasser ruhig abdampfen, bis der Rückstand die Konsistenz eines steifen Breis erlangt. Durch diese einfache Behandlung verwandelt sich das Magnesiumoxyd in ein gallertartiges Magnesiumhydrat, welches dieselbe Fähigkeit zum Verkitten besitzt wie das durch Fällung erzeugte Gel. Je feiner der gebrannte Magnesit gepulvert ist, desto schneller und vollkommen er geht er in den Gelzustand über.

Aus den weiter oben angeführten Versuchsergebnissen geht hervor, daß das Chlormagnesium und die anderen Metallchloride das pulvrige  $MgO$  in der Wärme schnell in kolloidales  $Mg(OH)_2$

zu verwandeln vermögen. Viel langsamer erfolgt diese Kolloidbildung, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur eins von diesen Salzen mit  $MgO$  vermischt; das dabei entstehende  $Mg(OH)_2$ -Gel bindet mit dem noch unveränderten  $MgO$  ab, d. h. nach demselben Abbindungsprozeß wie der Magnesiahydratgelmörtel. Die Erzeugung des Sorelmörtels stellt also nur einen Fall der neu erfundenen Zemente dar, sicher aber nicht den glücklichsten, da das kolloidbildende Magnesiumchlorid in dem erhärteten Mörtel unverändert bleibt und diesen gegen Nässe empfindlich und im Wasser zerfließlich macht. Deswegen ist die Bereitung des kolloidalen  $Mg(OH)_2$  durch Eindampfung vorzuziehen, vermittels dessen sich einwandfreie Magnesiamörtele herstellen lassen.

### Zusammenfassung.

1. Vor einigen Jahren habe ich festgestellt, daß die weichen und harten Kieselsäuregele mit Magnesia bzw. gebranntem Magnesit einen hydraulischen Mörtel zu bilden vermögen; bei diesem Vorgang entsteht ein Magnesiumhydrat, welches dem natürlichen Villarsit ähnlich ist. Diese Tatsache hat mich zu untersuchen veranlaßt, ob auch andere Hydrogele sich mit Magnesia analog verhalten.

2. Durch eingehende Versuche hat sich gezeigt, daß die Gallerie des  $Mg(OH)_2$  mit dem pulvigen gebrannten Magnesit einen in der Luft erhärtenden Mörtel wie der der gewöhnlichen Zemente bildet. Die Zubereitung dieses neuen Magnesiazenentes ist leicht und die Erklärung des Abbindens einfach. Ich habe das so entstandene Bindemittel „Magnesiahydratgelmörtel“ genannt.

3. Das weiche Hydrogel von  $Mg(OH)_2$  kann man aus irgend einem wasserlöslichen Magnesiumsalz mit Natronlauge fällen, dann gut abspülen; einfacher erhält man es durch die von mir angewandte Methode des Dämpfens, d. h. einer längeren Behandlung des  $MgO$  mit Wasser bei 80°. Ein solches Gel verkittet den pulvigen gebrannten Magnesit zu einer steinharten Masse; Härte nach einer Woche 3—4, Druckfestigkeit über 80 kg/cm<sup>2</sup>.

4. Das Abbinden des Mörtels tritt hier durch eine chemische Hydratation des gebrannten Magnesits ein; dieser zieht aus der Magnesiahydrolle das Adsorptionswasser an und geht in körniges Magnesiumhydroxyd über. Die als Kitt dienende Gallerie verwandelt sich durch den Wasserverlust in ein hartes Magnesiumhydroxydgel.

5. Abbindungsvorgänge mit der Gallerie von Magnesiahydrat zeigen auch andere wasserentziehende Oxyde wie  $CaO$  und  $BaO$  und ferner der gebrannte Dolomit. Die aus diesen Körpern entstehenden Mörtel sind aber dem Magnesiahydrolzement nicht überlegen. Oxyde, die sich mit Wasser nicht direkt vereinigen, wie z. B. Aluminium- und Berylliumoxyd, bilden dagegen keinen hydraulischen Mörtel.

6. Mischungen der Gallerie von Magnesiumhydroxyd mit gewissen das Wasser mechanisch absaugenden Substanzen, wie Holzmehl, Cellulose, Ton, Kaolin usw., erwerben, nach Lufttrocknung, einen gewissen Zusammenhang; sie sind aber zerreiblich, zerbrechlich und im Wasser nicht haltbar. Das Adsorptionswasser der Gallerie wurde von diesen Körpern nicht chemisch gebunden, aber erst gesaugt und dann durch ihre Masse langsam verdunstet.

7. In gleicher Weise wirken auf den pulvigen gebrannten Magnesit die weichen Hydrogele anderer Metallhydroxyde, z. B.  $Fe(OH)_3$  und  $Al(OH)_3$ ; die damit erhaltenen Mörtel besitzen erhebliche mechanische Eigenschaften, u. zw. eine große Wasserbeständigkeit. Das aus  $Al(OH)_3$  bereitete Bindemittel habe ich „Magnesiatonerdegelzement“ genannt; das zur Mörtelbildung dienende kolloidale Tonerdehydrat stellt heute ein wichtiges technisches Produkt dar.

8. Schließlich behauptete ich, daß der bekannte Sorelzement kein bestimmtes Magnesiumoxychlorid ist; in der Mischung  $MgO + MgCl_2$  wirkt das lösliche Salz nur als kolloidbildendes Mittel, welches die Magnesia langsam in Magnesiahydratgel verwandelt. Der erhärtete Mörtel enthält aber freies Magnesiumchlorid, welches Luftfeuchtigkeit leicht anzieht; diese Eigenschaft bildet den wesentlichen Nachteil des Zementes. Durch das von mir erfundene Verfahren des Eindampfens erhält man nur unvermischt weiches Magnesiahydratgel.

Aus diesen letzten Untersuchungen geht hervor, daß der Sorelzement nur einen Fall, und bestimmt nicht den besten, des von mir erfundenen Magnesiahydrolzementes aufweist.

(Eingeg. 2. August 1939.) [A. 2.]