

Über das Kleben anorganischer Bindemittel und die Plastizität des Tons.

Von K. Endell † und U. Hofmann*.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Neben den im täglichen Leben ständig gebrauchten organischen Bindern und Leimen gibt es auch in der anorganischen Chemie wichtige Bindemittel. Dazu gehören die mit Wasser angefeuchteten *Tone*, der mit Wasser erhärtende *Zement*, *Kalk* und *Gips* sowie die meist wasserhaltigen anorganischen *Kitte*, z. B. auf der Basis von Wasserglas mit Feldspat, Zinkoxyd, Kalziumkarbonat und anderen Stoffen. Die gesamte Technik der Keramik, der Formsande in den Gießereien, der Mörtel sowie des Betons beruht auf den Festigkeitseigenschaften, die diese Bindemittel entwickeln.

Die Ursachen des Klebens und Bindens.

Die Ursachen des Klebens und Bindens dürften wohl im wesentlichen in den bereits bekannten Strukturen und Kräften der chemischen Verbindungen zu sehen sein.

Feste Körper kleben zusammen, wenn sich ihre Oberflächen in beträchtlichem Umfange mit Abständen berühren, die den Abständen der Atome oder Moleküle im Innern der Körper ähnlich sind, und wenn dann zwischen den Atomen oder Molekülen beider Oberflächen genügend starke Kräfte wirksam werden. Die Stärke dieser Kräfte und die Größe der Berührungsfläche bestimmt die Festigkeit der Bindung.

Die *Kräfte in der Berührungsfläche* werden meist von bekannter Natur sein.

Bei Körpern aus Molekülen, wie sie besonders bei den organischen

* Prof. Dr. *Kurd Endell*, der wesentliche Gedanken und die experimentellen Unterlagen zu dieser Arbeit beitrug, hat die Fertigstellung nicht mehr erlebt. So beschließt diese Veröffentlichung eine lange und schöne Zeit der Zusammenarbeit, an die ich dankbar zurückdenke. Eine vorläufige Mitteilung von *K. Endell* und *U. Hofmann* erschien in: „Beiträge zur Theorie des Haftens, Klebens und Bindens.“ Forsch. und Lehranstalt f. d. Buchgewerbe, Leipzig, Januar 1945.

Verbindungen vorliegen, sind es die zwischenmolekularen Kräfte, die an der Berührungsfläche ähnlich wie im Innern der Körper wirken.

Bei Körpern aus Ionen, wie sie besonders bei den Salzen vorliegen, dürften es die *Coulombschen* Kräfte der Ionenladungen sein.

Bei Metallen beruht das Zusammenhaften wahrscheinlich darauf, daß bei der Berührung der Oberflächen zweier Metallstücke das Elektronengas beider Stücke zusammenfließt, so daß der Zustand an der Trennfläche dem in Innern der Metallstücke ähnlich wird.

Auch homöopolare Atombindungen können von einem zum andern Körper über die Berührungsfläche geknüpft werden, aber wohl nur bei erhöhter Temperatur, wie bei der Härtung von Kunstharzen. Diese Vorgänge gehören dann aber nicht mehr zum Begriff des Klebens im eigentlichen Sinne.

Diese Gedanken gelten für den Fall, daß der chemische Zustand der Oberfläche nicht verschieden ist von dem des Innern. Es gibt aber auch Fälle, wo der feste Körper eine Oberflächenschicht besonderer Art hat, die das Zusammenkleben wesentlich beeinflusst. Dieser Fall gilt z. B. für die Tone mit den austauschfähigen Kationen in ihrer Oberfläche.

Die *Berührung der Oberflächen* zweier fester Körper wird meist sehr wenig vollkommen sein. Denn infolge der Unebenheiten in der Oberfläche, die u. a. das Elektronenmikroskop¹ besonders gut hat erkennen lassen, wird eine Annäherung auf atomare Abstände nur an wenigen Punkten erfolgen, wenn die Körper nicht leicht verformbar sind. Dies ist wohl auch einer der Gründe, warum Metalle an Kontakten meist nicht zusammenkleben, obwohl die Elektronen durch die Berührungsstellen fließen.

Um ein Zusammenkleben zu erreichen, füllt man deswegen oft den Zwischenraum zwischen beiden Körpern mit einem Binder oder Leim aus.

Dieser Binder muß:

1. sich den Oberflächen gut anschmiegen,
2. durch starke Kräfte an diesen anhaften,
3. selbst im Innern fest zusammenhalten.

Das gute Anschmiegen kann dadurch erreicht werden, daß die festen Teilchen des Binders sich erst während des Abbindens aus einer flüssigen Phase ausscheiden, da sie dann ihre Oberflächen so ausgestalten können, daß beste Berührung erreicht wird. Das ist z. B. beim *Einbinden mit Zement, Kalk, Gips und Kitt* der Fall. Über die Kräfte an den Berührungsflächen dieser Binder kann im einzelnen nichts Genaueres gesagt werden. Doch scheint es verständlich, daß bei der Festigkeit der Kräfte zwischen den Ionen im Innern der neu ausgeschiedenen Kristalle und ihrer polaren Natur auch die Ionen an den Berührungsflächen starke Haftkräfte ausüben.

Eine ähnlich vollkommene Berührung kann zustande kommen, wenn ein oberflächliches Schmelzen zwischen den festen Körpern erfolgt, wie beim *Sintern*. Doch handelt es sich hier nicht mehr um ein Einbinden oder Kleben im eigentlichen Sinne.

¹ Vgl. B. von Borries, Stahl und Eisen **61**, 725 (1941); H. Mahl, Korrosion und Metallschutz **17** (1941) u. a. O. P. A. Thiessen, Vortrag im K. W. I. phys. Chem., Dahlem, November 1944.

Das gute Anschmiegen des Binders wird auch dann möglich, wenn seine Teilchen kolloide Größe besitzen und als dünne Plättchen oder Fäden biegsam sind. Fadengestalt der Moleküle liegt bei vielen organischen Leimen vor. Plättchengestalt finden wir besonders bei den *Tonen*. Die kolloide Größe der Teilchen begünstigt auch den Zusammenhalt im Innern des Binders, da dann die Oberfläche der Teilchen mit ihren Kräften groß wird und die Einzelteilchen fest miteinander zusammenhalten. Endlich gibt die kolloide Größe die Möglichkeit, den Binder sparsam in dünner Schicht und innig in der einzubindenden Masse zu verteilen.

Die Plastizität und Grünfestigkeit der Tone.

Ein Sonderfall ist das Einbinden im *feuchten Zustand*, wobei Wasser zwischen den festen Teilchen eingelagert ist. Dieses Einbinden bewirkt die Plastizität keramischer Massen und den Zusammenhalt der Gießereisande. Die oft beträchtliche Festigkeit im feuchten Zustand wird als *Grünfestigkeit* bezeichnet. Sie hat auch bei Beton, Mörtel u. a. eine beschränkte Bedeutung für die Festigkeit der noch feuchten Mischung vor dem eigentlichen Abbinden.

Über die Grünfestigkeit der Tone und tonhaltigen Massen liegt ein beträchtliches experimentelles Material vor, von dem hier einige wichtige Beispiele gebracht werden sollen:

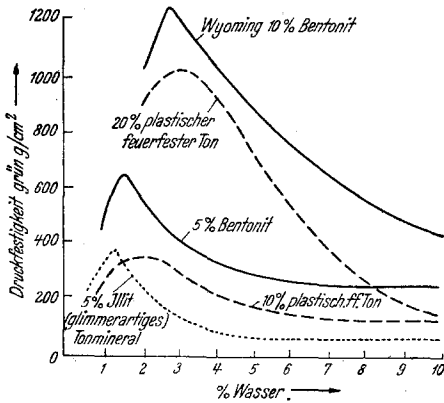


Abb. 1. Wirkung des Wassergehaltes und des Tonminerals auf die Grünfestigkeit von synthetischen Ton-Sand-Mischungen (Morey und Taylor 1941). Mittelnkörniger gewaschener Sand (AFA 63, etwa Spergauer Silbersand entsprechend, Korndurchmesser im Mittel 0,2 mm).

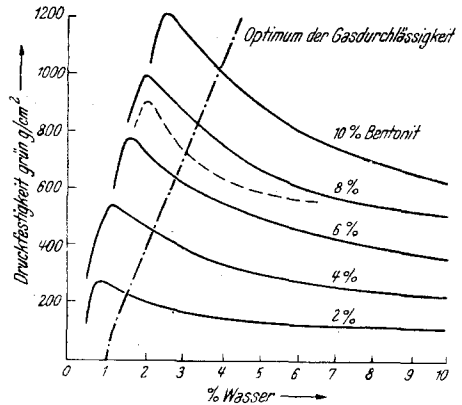


Abb. 2. Abhängigkeit der Grünfestigkeit synthetischer Formsande vom Bentonit- und Wassergehalt (Morey und Taylor 1941). Mittelnkörniger gewaschener Sand (AFA 63, etwa Spergauer Silbersand entsprechend) und Wyoming-Bentonit (Na-Bentonit). — — — 6% Deutscher hochquellfähiger Bentonit.

Ihre Ursache sind bei Formsanden und keramischen Massen die kolloiden Teilchen des Tons, oder genauer, die *Kristalle der Tonmineralien*, die zwischen den Körnern des Sandes oder anderer einzubindender Stoffe als Binder liegen und kolloide Größe besitzen.

Morey und Taylor² haben gezeigt, daß die Grünfestigkeit von Gießereisanden zunächst mit dem Wassergehalt rasch zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder abzunehmen (Abb. 1). Dasselbe zeigt Abb. 2 noch einmal besonders für den technisch wichtigen Fall, daß dem Sand als Tonbeigabe Bentonit zugemischt wurde.

Abb. 1 zeigt deutliche Unterschiede in der Festigkeit beim Zusatz verschiedener Tonminerale. Die größte Festigkeit gibt der Bentonit mit dem Mineral Montmorillonit. Schwächer wirkt glimmerartiges Tonmineral, und die geringste Festigkeit gibt feuerfester Ton, der vorwiegend das Mineral Kaolinit enthält³.

Dieselbe Reihenfolge der Minerale ergibt sich für das Kationenaustauschvermögen. Die Menge dieser austauschfähigen Kationen beträgt in mval pro 100 g beim Bentonit rund 100, beim glimmerartigen Tonmineral etwa 30 und beim feuerfesten Ton etwa 13. Die Festigkeit der Ton-Sand-Mischung nimmt also mit der Menge der austauschfähigen Kationen zu.

Hierauf ist schon wiederholt hingewiesen worden, und zwar wohl zuerst von R. E. Grim⁴. Dasselbe zeigt in Abb. 3 die Überlegenheit des Bentonits über den Hettenleidelheimer Ton⁵. Sehr eindrucksvoll wirkt der von K. Endell⁶ gegebene Vergleich von 20 natürlichen Formsanden, bei dem sich ein deutlicher Anstieg der Grünfestigkeit mit dem S-Wert des Formsandes heraushebt (Abb. 4). — Der S-Wert ist die Summe der austauschfähigen basenbildenden Kationen in mval pro 100 g und stimmt normalerweise praktisch mit der Gesamtsumme aller austauschfähigen

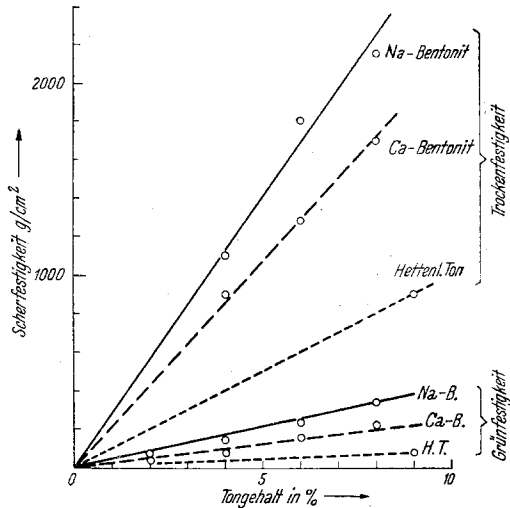


Abb. 3. Abhängigkeit der Scherfestigkeit vom Tongehalt im grünen und trockenen Zustand bei Mischungen von Spargauer Silbersand mit Bentonit und Hettenleidelheimer Ton (K. Endell 1940). Wassergehalt rund 60–70%, bezogen auf den trockenen Ton.

S-Wert*)	
Hettenleidelheimer Ton	9 Ca 3 Mg
Ca-Bentonit	60 Ca 40 Mg
Na-Bentonit	40 Na neben 60 Ca und Mg

*) S-Wert = Summe der austauschfähigen basenbildenden Kationen in mval/100 g trockenem Ton.

² R. E. Morey und G. F. Taylor, Trans. Am. Foundrymen 49, 288 (1941).

³ Über die Tonminerale vgl. U. Hofmann, Chemie 55, 283 (1942).

⁴ R. E. Grim, R. H. Bray und W. F. Bradley, Trans. Am. Foundrymen 44, 211 (1936).

⁵ K. Endell, H. Reininger, H. Jensch und P. Csaki, Die Gießerei 27, 465, 499 (1940).

⁶ K. Endell, E. Wagner, J. Endell und H. Lehmann, Die Gießerei 29, 145, 170 (1942).

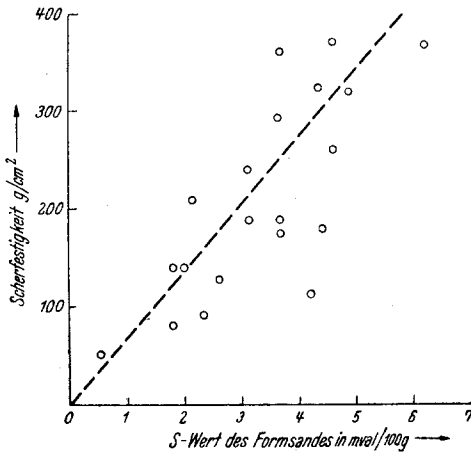


Abb. 4. Abhängigkeit der Grünfestigkeit vom S-Wert bei 20 natürlichen Formsanden (K. Endell 1942). Messung der Festigkeit bei ungefähr optimalem Wassergehalt.

Kationen überein.— Der Formsand verdankt dabei seinen S-Wert den austauschfähigen Kationen seines natürlichen Tonanteils. Der Einfluß der Kationen wird deutlich, obwohl der Tonanteil bei den einzelnen Sanden aus verschiedenen Tonmineralien bestand und obwohl die Größenverteilung und Gestalt der Sandkörner verschieden war, was natürlich auch die Festigkeit beeinflusst.

Auch die Plastizität und das Einbindevermögen der keramischen Kaoline und Tone steigt mit dem Gehalt an austauschfähigen Kationen an, wie dies *Vageler, Endell* und

Hofmann gezeigt haben⁷ (Abb. 5). Freilich ist es schwierig, die Plastizität eindeutig zu messen, doch schädigt dies nicht den groben Vergleich, der hier nur möglich ist. Besonders überzeugend wirkt, daß sich die einzelnen Gruppen der Papierkaoline, der feinkeramischen Kaoline, der

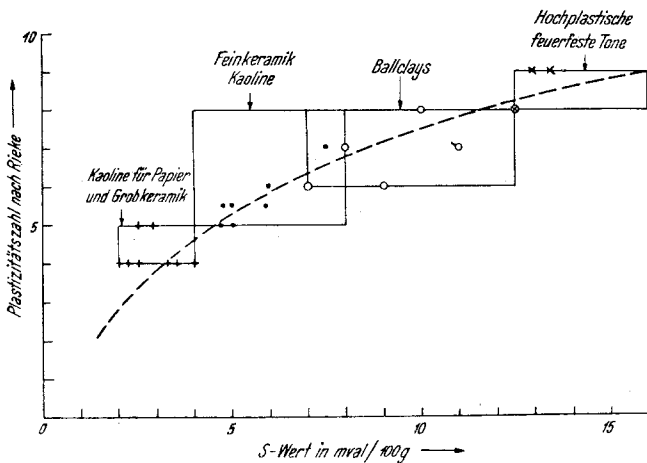


Abb. 5. Abhängigkeit der Plastizität vom S-Wert bei keramischen Tonen (K. Endell und U. Hofmann 1933).

+ ● Kaoline, ○ Ballclays, × hochplastische feuerfeste Tone.

⁷ K. Endell und P. Vageler, Ber. D. Keram. Ges. 13, 377 (1932); K. Endell, U. Hofmann und D. Wilm, ebenda 14, 407 (1933).

Ballclays und der hochplastischen feuerfesten Tone deutlich nach der Größe des S-Wertes ordnen.

Zur *Erklärung der Grünfestigkeit* ist es darum naheliegend, zunächst die Wirkung der austauschfähigen Kationen zu berücksichtigen, umso mehr als diese auch für das Sedimentvolumen und die Quellung der Bentonite eine sehr wichtige Rolle spielen, wie *Hofmann* und *Hausdorf*⁸ auf Grund einer Anregung von *C. Wagner* zu zeigen versucht haben.

Diese austauschfähigen Kationen liegen in der dem Wasser zugänglichen Oberfläche der Tonkristalle, wozu beim Montmorillonit auch die durch die innerkristalline Quellung geöffneten Zwischenräume zwischen den Silikatschichten gehören. Sie sind an die Kristalle durch negative Ladungen in der Oberfläche gebunden. Die Ursache der negativen Ladungen kann verschiedenartig sein, z. B. wie bei den Glimmern ein Überschuß an Anionenladungen gegen die Kationenladungen in den Silikatschichten.

Wird ein Tonteilchen mit Wasser benetzt, so können die austauschfähigen Kationen in das Wasser wandern und gegen die negative Oberfläche eine mehr oder weniger diffuse elektrische Doppelschicht bilden. Kommen sich im Wasser zwei Teilchen nahe, so können sich die Doppelschichten vermischen, wie dies Abb. 6 links schematisch darstellt.

Liegt wenig Wasser zwischen den Tonteilchen, so sind die Abstände zwischen den Kationen und den

negativen Oberflächen gering. Mit sinkendem Abstand nehmen aber die elektrischen Kräfte zwischen den Kationen und Oberflächen zu. Diese elektrischen Kräfte streben eine geordnete Lagerung der Kationen zwischen beiden Teilchenoberflächen an (Abb. 6 rechts), während die Wärmebewegung die ungeordnete diffuse Verteilung zu erhalten sucht. Je weniger Wasser zwischen den Teilchen liegt, um so stärker werden die ordnenden Kräfte. Aus der Ordnung resultiert aber eine elektrostatische Anziehung

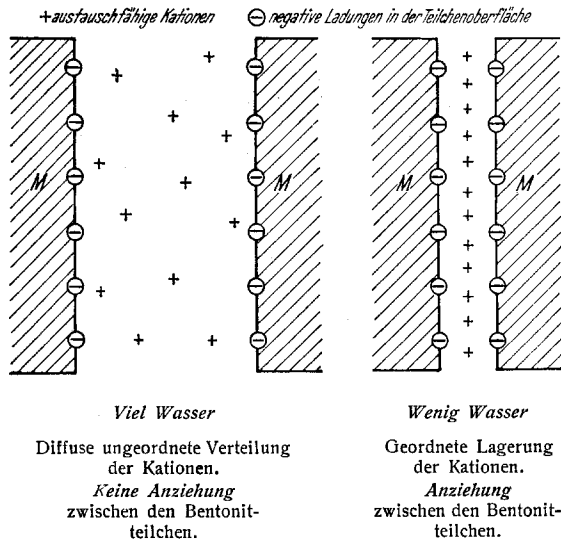


Abb. 6. Schematische Darstellung der Verteilung der austauschfähigen Kationen zwischen zwei Tonteilchen (Montmorillonit = M) in Wasser. Die Lokalisierung der negativen Ladung der Oberfläche in diskreten Punkten ist in der Zeichnung zunächst schematisch zu werten. Wie weit sie wirklich vorliegt, ist ungewiß.

⁸ U. Hofmann und A. Hausdorf, Kolloid-Z. 110, 1 (1945).

zwischen *beiden* Teilchen, weil dann die anziehenden Kräfte zwischen den Kationen und den Silikatschichten über die abstoßenden Kräfte überwiegen. Dies zeigt auch ein einfacher Vergleich mit der Bindung der Silikatschichten im Glimmer durch die dazwischenliegenden Schichten der Kaliumionen, wenn auch dort das Wasser fehlt und die Abstände auf das niedrigste Maß beschränkt sind.

Diese Überlegung gilt sowohl für die Berührungszone zwischen zwei Tonteilchen wie auch im Falle des Montmorillonits für den Zusammenhalt der Silikatschichten miteinander im Inneren seiner Kristalle, über die Schichten des Wassers der innerkristallinen Quellung hinweg.

Werden Quarzteilchen für sich allein mit Wasser befeuchtet, so üben sie keine starken bindenden Kräfte aufeinander aus, denn die meist groben und harten Körner berühren sich nur an einzelnen Punkten. Dazu liegen in der Oberfläche keine oder nur sehr wenige austauschfähige Kationen.

Kommen aber Tonteilchen mit Quarzteilchen im Wasser in Berührung, so können die Tonteilchen infolge ihrer kolloiden Größe und ihrer Plättchengestalt einen Film bilden, der sich der Oberfläche des Quarzkornes auf einen größeren Bereich anschmiegt. In der Berührungsfläche üben nun die austauschfähigen Kationen auch auf die Oberfläche des Quarzes eine Anziehung aus.

Denn die elektrischen Kräfte zwischen den Kationen und den negativ geladenen Oberflächen können in erster Näherung durch die *Coulomb*-schen Kräfte beschrieben werden. Nehmen wir an, daß auch der Quarz wenige austauschfähige Kationen und negative Ladungen in der Oberfläche besitzt, so wächst durch die Berührung mit den Tonteilchen die Menge der Kationen in der Wasserschicht zwischen beiden und damit nimmt die Anziehung der Kationenschicht auf die Quarzoberfläche zu, weil es dafür genügt, wenn in der *Coulombschen* Gleichung

$$K = \frac{e^+ \cdot e^-}{R^2}$$

nur der Wert e^+ wächst.

Ähnliches gilt aber auch, wenn in der Oberfläche des Quarzes keine Kationen austauschfähig gebunden sind, denn es ist in ihr auf jeden Fall mit der Anwesenheit von Si-O-Dipolen zu rechnen, deren negative Pole (die O-Ionen) auch von den Kationen angezogen werden. — Ja selbst auf einen Kristall mit ganz unpolaren Atombindungen würde die Kationenschicht des Tons anziehend wirken, weil sie auf die Elektronenstruktur der Kristalloberfläche polarisierend wirken würde. So haftet ja feuchter Ton auch auf einer Diamantfläche!

Diese Einbindung des Quarzes durch den Ton ist in Abb. 7 A–C schematisch dargestellt. Unter den Bildern ist die experimentell bestimmte Festigkeit der feuchten und trockenen Massen von Quarz und Montmorillonit der Größenordnung nach angegeben. Die Zahlen zeigen deutlich, wie die Festigkeit mit der Menge der Kationen ansteigt. Sie ist zwischen Quarz allein gering, zwischen Quarz und Ton stärker und zwischen Tonteilchen am stärksten.

Daß sich Quarz und Ton überhaupt mit Wasser *benetzen*, hat ähnliche Ursachen. Beim Ton spielt dabei die Hydratation der dissoziierenden Kationen und der negativen Ladungen in der Oberfläche eine bedeutende Rolle. Dazu kommen aber auch Dipolkräfte zwischen den Wassermolekülen und der Oberfläche, vielleicht auch Wasserstoffbrücken zwischen H_2O -Molekülen und O-Ionen der Oberfläche, wie sie im Wasser selbst die Moleküle miteinander verknüpfen, und anderes mehr. Wir werden diese Kräfte als „zwischenmolekulare Kräfte“ bezeichnen, wenn dieser Name auch etwas willkürlich ist. Diese Kräfte wirken auch an der Quarzoberfläche. Die in der Benetzung sich ausdrückende Haftung des Wassers an den Oberflächen und der innere Zusammenhalt des Wassers selbst würden auch ohne weitere Annahmen eine gewisse Grünfestigkeit ergeben. Es ist aber verständlich und durch den Vergleich mit dem Ton belegt, daß diese Kräfte hinter der Wirkung der dissoziierten Kationen zurücktreten, wenn solche in größerer Menge vorhanden sind (vgl. auch die Festigkeiten in Abb. 7).

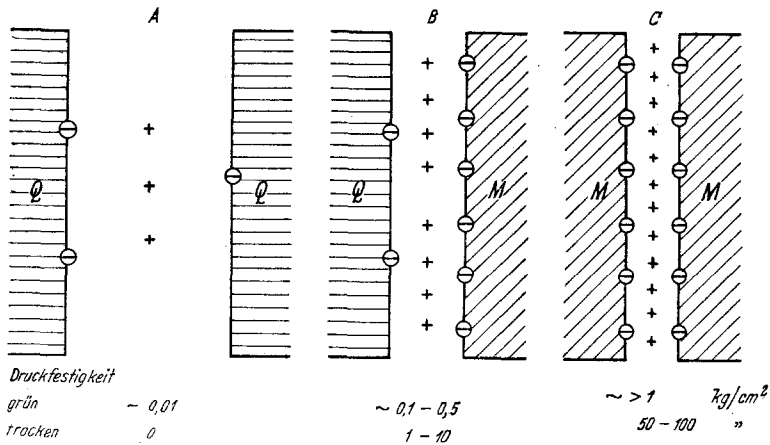


Abb. 7. Schematische Darstellung der Einbindung von Quarz (Q) durch feuchten Ton (Montmorillonit = M).

+ austauschfähige Kationen, \ominus negative Ladungen in der Teilchenoberfläche.
 Die schematische Darstellung gilt in ähnlicher Weise, wenn die Quarzoberfläche keine austauschfähigen Kationen, sondern nur Dipole enthält. Dann fallen in der Abb. die Kationen des Quarzes (+) weg, und die \ominus in der Quarzoberfläche gelten als die negativen Pole, der dort vorhandenen Dipole.

Das in Abb. 1 und 2 dargestellte *Maximum der Grünfestigkeit* von Ton-Wasser-Sand-Mischungen läßt sich auf Grund dieser Erläuterung der elektrostatischen Anziehung folgendermaßen erklären:

Die trockene Mischung hat keine Festigkeit, weil die schwer oder gar nicht verformbaren Körner des Tons und des Quarzes sich nur an Punkten berühren. Bei Zugabe von Wasser erweicht der Ton, teilt sich in die dünnen Plättchen der Kristalle oder beim Bentonit in noch feinere Lamellen (innerkristalline Quellung) auf und wird durch das Mischen innig zwischen den Quarz verteilt. Quarz und Tonteilchen überziehen sich mit Wasserhüllen, die bei Berührung zusammenfließen. In diesen Wasserhüllen bewirken dann die Kationen der Tonteilchen vorzugsweise die Bindung. Da die Aufteilung des Tons und seine Verteilung zwischen

die Quarzkörner mit steigendem Wasserzusatz immer besser wird, muß die Grünfestigkeit zunächst mit der Menge des Wassers zunehmen.

Der weitere Wasserzusatz führt aber auch zu einer Verdünnung der Konzentration der Kationen in der Doppelschicht, zu einer Vergrößerung der Abstände zwischen den Kationen und den Oberflächen und zu einer Verkleinerung der ordnenden und anziehenden Kräfte. Wenn eine ausreichende Vermischung und Benetzung von Ton mit Quarz erfolgt ist, muß also ein weiterer Wasserzusatz die Klebkraft der Doppelschicht und damit die Grünfestigkeit der Einbindung vermindern. Es ergibt sich ein Optimum für die Festigkeit, das im Beispiel Bentonit-Wasser-Quarz der Abb. 1 und 2 bei rund 1–3% Wasser liegt. Diese Menge wird ungefähr eine ausreichende Benetzung und Vermischung ermöglichen, bei der aber auch noch die Konzentration der Kationen genügend hoch bleibt.

Eine Überschlagsrechnung läßt die *Dicke der Wasserschicht zwischen Bentonit und Quarz* für das Maximum der Grünfestigkeit abschätzen. Das Maximum liegt in Abb. 2

für 2% Bentonit und 97% Sand bei 1% Wasser (1. Fall);
für 8% Bentonit und 90% Sand bei 2% Wasser (2. Fall).

Der Bentonit kann infolge der innerkristallinen Quellung seines Tonminerals Montmorillonit Wasserschichten zwischen die Silikatschichten seines Gitters aufnehmen. Man kann annehmen, daß ungefähr ebenso dicke Wasserschichten zwischen die Silikatschichten (innerkristallin) eingelagert werden wie an die äußeren Flächen, die sich mit dem Quarz berühren. Die wasserbindende äußere und innere Oberfläche des Montmorillonits beträgt ungefähr $8 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$. (Dabei brauchen nur die Basisflächen berücksichtigt werden, weil der Durchmesser der Silikatschichten mit $0,1 - 1 \mu$ sehr viel größer ist als ihre Dicke mit 10 \AA). Die Oberfläche des Quarzes beträgt bei $0,2 \text{ mm}$ Korngröße ungefähr $10^2 \text{ cm}^2/\text{g}$. So ergibt sich eine Dicke des Wasserfilms zwischen zwei Montmorillonitschichten oder zwischen Montmorillonit und Quarzteilen zu 12 \AA im 1. Fall oder zu 6 \AA im 2. Fall. Diese Wasserschichten werden noch dünner, wenn in den Lücken des Sandgemisches, wo sich die Teilchen nicht so nahe berühren, dickere Wasserschichten oder Tröpfchen sitzen, was wohl besonders bei Mischungen mit wenig Bentonit wahrscheinlich ist. Jedenfalls ergibt sich eine so geringe Dicke des Wasserfilms zwischen den Quarz- und Montmorilloniteilchen für das Optimum der Grünfestigkeit, daß wohl mit einer geordneten Lagerung der Kationen und mit einer elektrostatischen Bindung (nach Abb. 6 und 7) gerechnet werden darf.

In derselben Weise erklären sich auch die Grünfestigkeit und *die Plastizität der feuchten keramischen Massen*. Die elektrostatische Bindung über die Kationen in den die Teilchen einbettenden Wasserhüllen erlaubt eine Verschiebung der Teilchen gegeneinander und begründet so die Verformbarkeit. Die Anziehung der Teilchenoberflächen durch die Kationen hält die Masse zusammen und ergibt die Grünfestigkeit und Formbeständigkeit. So erklärt sich die besondere Plastizität des Tons durch die kolloide Größe und Plättchengestalt seiner Teilchen und durch den beträchtlich hohen Gehalt an austauschfähigen Kationen. Darum steigt auch die Größe der Plastizität in groben Zügen mit dem Gehalt an austauschfähigen Kationen – dem S-Wert (Abb. 5).

Natürlich beruht auch das Anhaften des feuchten Tons an anderen Gegenständen auf derselben Ursache. Ein fetter schwerer Boden klebt

bei Regenwetter deswegen stärker an den Schuhen als ein magerer sandiger Boden, weil er mehr austauschfähige Kationen enthält.

Weil die austauschfähigen Kationen in erster Linie die Festigkeit bewirken, steigt das *Einbindevermögen* eines Tons mit seinem S-Wert. In umso geringeren Zusätzen kann er andere unbildsame Stoffe zu einer formgerechten plastischen Masse einbinden. Da der Bentonit mit seinem S-Wert von 100 mval die meisten austauschfähigen Kationen besitzt, ist sein Einbindevermögen den anderen Tönen überlegen. Dazu kommt allerdings auch noch seine besonders gute Verteilbarkeit, weil er sich im Wasser in besonders dünne Plättchen aufteilt. Nachteilig ist, daß er bei dem Anmachen mit Wasser einen großen Teil des Wassers innerkristallin aufnimmt, das nicht für die Einbindung anderer Teilchen nützlich wird. Dieses Wasser verursacht beim Trocknen eine besonders hohe Trockenschwindung.

Wenn auch die Bedeutung der austauschfähigen Kationen für die Grünfestigkeit durch die gebrachten Beispiele und Überlegungen genügend betont erscheint, so soll doch darauf hingewiesen werden, daß unsere Vorstellung in mancher Hinsicht noch unvollkommen ist. So können z. B. die Kräfte, die die Kationen in der Doppelschicht auf die Oberflächen ausüben, nicht streng nach der *Coulombschen* Gleichung berechnet werden, denn die Abstände der Kationen von den Oberflächen und voneinander betragen nur wenige H_2O -Moleküle und sind damit so klein wie in konzentrierten Lösungen, für die uns auch noch eine genaue Kenntnis der Gesetze fehlt. Darum lassen sich auch die Unterschiede in der Wirkung verschiedener Kationen (Na^+ , Ca^{++} u. a.) im allgemeinen nicht überblicken, wie dies auch in bezug auf die Quellung der Bentonite bei *Hofmann* und *Hausdorf*⁸ näher erläutert worden ist.

Daß die Festigkeit auch von der Art der Kationen abhängt, ist nach den bei der Quellung der Bentonite gemachten Erfahrungen⁸ durchaus wahrscheinlich. Dieser Einfluß könnte den in Abb. 4 gezogenen Vergleich der 20 natürlichen Formsande erheblich stören, doch sprechen die Fundorte in Europa und einige analytische Stichproben dafür, daß der S-Wert der Sande gleichmäßig überwiegend aus Ca- neben Mg-Ionen bestand, wie es die normalen Bodenwässer bewirken.

Die bei der Einbindung des Formsandes bekannte Überlegenheit des Na-Bentonits über den Ca-Bentonit (vgl. Abb. 3) dürfte allerdings einfach dadurch zu erklären sein, daß der Na-Bentonit durch seine stärkere innerkristalline Quellung in eine größere Zahl dünnerer Plättchen zerlegt wird⁸ und dadurch sich besser verteilt und anschmiegt.

Die Trockenfestigkeit der Tone.

Beim Trocknen an der Luft oder bei erhöhter Temperatur bis 250° wird das Wasser zwischen den Teilchen verdampft. Hierdurch steigt bei tonhaltigen Massen die Festigkeit bekanntlich bedeutend an. Ein Beispiel gibt Abb. 8 nach Messungen von *H. Kohl*⁹.

⁹ Ber. D. Keram. Ges. 11, 325 (1938).

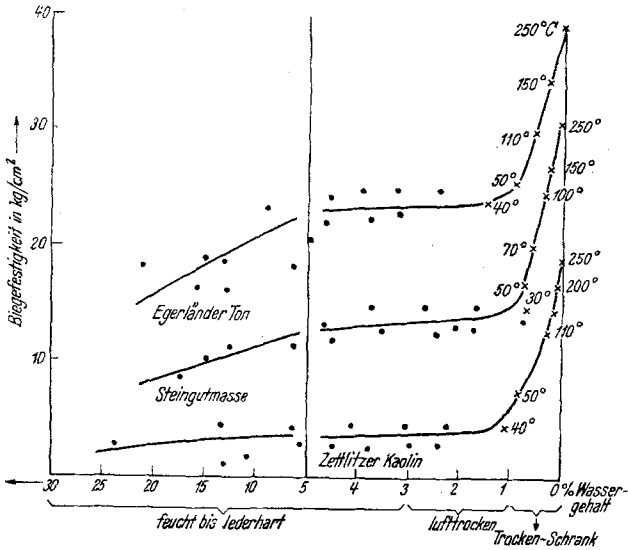


Abb. 8. Abhängigkeit der Biegefestigkeit einiger Tone von der Trocknung (H. Kohl 1930).

● Einzelwerte, × Mittel von 6—8 Stäben.

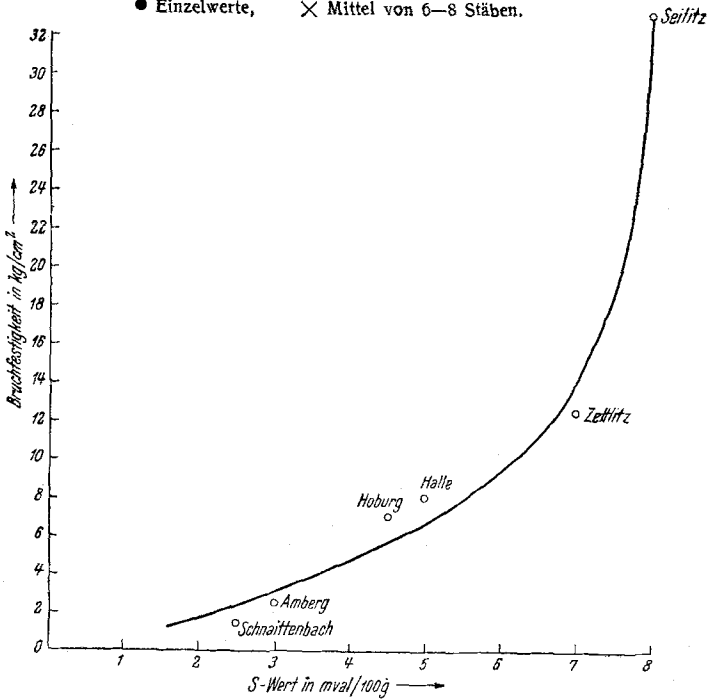


Abb. 9. Abhängigkeit der Bruchfestigkeit vom S-Wert bei Kaolinen im trockenen Zustand (J. Stark 1922, K. Endell 1933).

Diese Festigkeitszunahme erklärt sich dadurch, daß mit sinkendem Wassergehalt die Abstände zwischen den Kationen und den Oberflächen kleiner werden und daß dadurch die bindenden Kräfte wachsen (Abb. 6). Auch bei vollständiger Trocknung der Masse bleiben die Kationen zwischen den Oberflächen der Teilchen liegen. Die Bindung bleibt erhalten und erreicht sogar ihren Höchstwert, wenn im trockenen Zustand sich die Oberflächen noch auf weite Bereiche im kürzesten Abstand berühren. Zu der Kürze des Abstandes kommt zusätzlich der Wegfall der dielektrischen Wirkung des Wassers, die die Anziehung im feuchten Zustand schwächt. Die enge Berührung ist bei Anwesenheit von Tonteilchen möglich, weil diese mit ihren dünnen Plättchen gut die Zwischenräume ausfüllen können, und weil die Plättchen sich vielleicht auch unter der Wirkung der anziehenden Kräfte zu noch besserem Anschmiegen verbiegen können. Die Bindung durch die Kationen wird dann der Bindung der Silikatschichten im Glimmer durch die Schichten aus K -Ionen sehr ähnlich.

Daß auch im trockenen Zustand die Festigkeit vorwiegend durch die Kationen vor anderen zwischenmolekularen Kräften bewirkt wird, geht daraus hervor, daß wieder die Festigkeit mit dem Gehalt an Kationen ansteigt.

Als Beispiel sei auf die Überlegenheit des Bentonits über den Hettensleidelheimer Ton in Abb. 3 verwiesen und auf die Abhängigkeit der Festigkeit vom S-Wert bei Kaolinen in Abb. 9⁷.

Unbildsame Stoffe, wie reiner Quarzsand, zerrieseln beim Trocknen, weil die Berührungspunkte zwischen den Körnern zu klein werden, wenn die benetzenden Wasserhüllen wegfallen, und weil nur wenige Kationen oder nur die schwächeren zwischenmolekularen Kräfte für die Bindung zur Verfügung stehen. Zum Beleg sei auf die in Abb. 7 angegebenen Werte der Trockenfestigkeit verwiesen.

Bei gleicher Trocknung eines Bentonit-Sand-Gemisches steigt die Festigkeit mit der vorher zugegebenen Menge des Anmachewassers² (Abb. 10). Die Ursache liegt darin, daß mit steigendem Wasserzusatz beim Anmachen der Masse eine bessere Aufteilung des Tones in einzelne Kristalle und eine bessere Vermischung mit dem Sand erfolgt. Im Falle des Bentonits, insbesondere beim

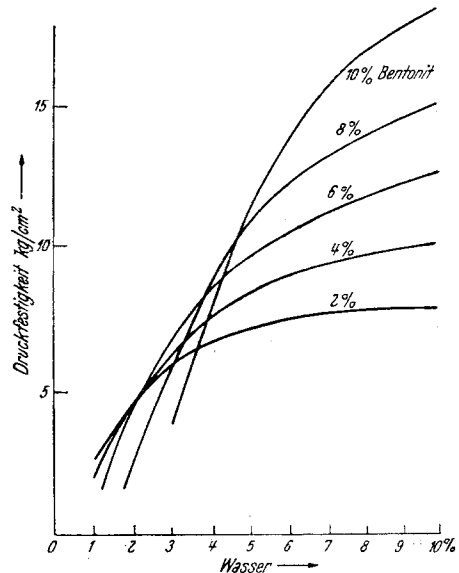


Abb. 10. Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom Anmachewasser nach Trocknen bei 105° für synthetische Formsande (Morey und Taylor 1941).
Mittelkörniger gewaschener Sand (AFA 63) und Wyoming Bentonit (Na-Bentonit).

Na-Bentonit, kommt noch dazu, daß die Montmorillonit-Kristalle durch die innerkristalline Quellung in noch dünnere Lamellen zerteilt werden können. Daraus folgt eine immer innigere Verteilung des Tons zwischen die Quarzkörner und diese wieder fördert die Festigkeit durch Schaffung großer Berührungsflächen, die auch nach dem Trocknen erhalten bleiben. Die Trockenfestigkeit steigt darum mit der Menge des Anmachewassers und nähert sich erst allmählich einem Maximum, wenn die vollkommenste Aufteilung und Verteilung des Tons erreicht ist.

Vergleich mit organischen Bindern.

Bei organischen Bindern und Leimen können die elektrostatischen Kräfte von austauschfähigen Kationen und Dipolen des öfteren eine Rolle spielen. Dazu kommen aber hier die zwischen organischen Molekülen sehr bemerkenswerten *van der Waalschen* Kräfte, die neutrale Moleküle ohne Dipolmoment aufeinander ausüben¹⁰. Auch kann die Festigkeit durch homöopolare Atombindungen stark erhöht werden, wie sie sich ähnlich beim Härten von Kunstharzen zwischen den Molekülen ausbilden. Auch hier muß sich der einbindende Stoff an die Oberfläche des einzubindenden Stoffes anschmiegen, damit bei molekularem Abstand die Kräfte wirksam werden. Dies wird in vielen Fällen durch die Faden-gestalt der Leimmoleküle begünstigt. Im allgemeinen interessiert hier die Festigkeit der Leimung, wenn der Binder in den festen Zustand übergegangen ist, was oft der „Trockenfestigkeit“ anorganischer Binder entspricht.

Die *Dreischichtentheorie* des Klebens mit vorzugsweise organischen Bindern, die von *O. Mittelstaedt* und Mitarbeitern¹¹ entwickelt wurde, unterscheidet bei der Leimung zwischen der Festigkeit in

der Adhäsionsschicht (molekulare Schicht an der Oberfläche des zu leimenden Körpers),

der Kohäsionsschicht (im Innern des Klebstoffes) und

der Brückenschicht (von 10^{-7} bis 10^{-4} cm Dicke zwischen beiden).

Die Adhäsionsschicht ist meist sehr fest. In ihr liegen die Moleküle des Klebstoffes orientiert an der Oberfläche des zu leimenden Körpers. Die Festigkeit der Brückenschicht kann größer oder kleiner sein als die Festigkeit der Kohäsionsschicht. In ihr geht die Orientierung der Klebstoffmoleküle allmählich aus dem Zustand an der Oberfläche des zu leimenden Körpers in den im Innern des Klebstoffes über.

Bei den anorganischen Bindern finden wir im trockenen Zustand die Adhäsionsschicht in der Grenzschicht zwischen dem Binder und dem eingebundenen Material wieder. Die Festigkeit der Kohäsionsschicht entspricht der Festigkeit im Innern und zwischen den festen Teilchen

¹⁰ *K. H. Meyer* und *H. Mark*, „Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe“, Leipzig 1938.

¹¹ Vgl. *O. Mittelstaedt* sowie *E. Rupp* „Beiträge zur Theorie des Haftens, Klebens und Bindens“, Forsch. und Lehranstalt f. d. Buchgewerbe, Leipzig, Januar 1945.

bzw. Kristallen des Binders, z. B. des Tons oder der aus dem Zement, Kalk, Gips oder Kitt ausgeschiedenen neuen Verbindungen. Eine Brückenschicht dürfte hier keine große Rolle spielen, da die Ordnung im Innern des Binders, z. B. der Ton- oder Gipskristalle, keiner starken Änderung durch äußere Kräfte fähig ist. Die Dicke der Schicht des Binders läßt sich übrigens für 2% Bentonit im trockenen Formsand durch Überschlagsrechnung zu 10^{-4} bis 10^{-5} cm schätzen.

Bei der Grünfestigkeit würde formal die etwa 10^{-7} cm dicke Wasserschicht zwischen den Ton- und Quarzteilchen mit ihren Kationen der Brückenschicht entsprechen. Doch ist bei näherer Betrachtung der Zustand hier so verschieden von dem in einem organischen Klebstoff, daß es nicht zweckmäßig erscheint, den Begriff zu übertragen.

Viele Leime besitzen *Strukturviskosität*, d. h. ihre Viskosität ist mit der Schubspannung veränderlich. Sie wird meist mit steigender Spannung kleiner. *Jeniček*¹² hat bei der Untersuchung organischer Bindemittel für Gießereisande gefunden, daß im allgemeinen die Strukturviskosität der leimenden Flüssigkeit ein Maß für die Festigkeit der mit diesen Flüssigkeiten eingebundenen Sandkörner ist. Dies kann durch zwei Beispiele noch besonders erläutert werden.

Wird eine *langfädige abgebaute Zellulose* längere Zeit mit scharfkantigen Quarzkörnern gemahlen, so werden die Fäden zerschnitten, was sich auch unter dem Mikroskop feststellen läßt. Dieser Versuch wurde auch durch Herrn *W. Höppler*, Medingen, bestätigt. Dadurch nimmt gleichzeitig die Strukturviskosität der Zelluloselösung und die Festigkeit des damit eingebundenen Sandes ab. Denn nicht nur die Strukturviskosität nimmt mit der Länge der Fadenmoleküle zu, sondern auch die Festigkeit der Einbindung, weil mit der Moleküllänge die zwischenmolekularen Kräfte wachsen¹⁰.

Wird dagegen eine *Bentonit-Sand-Wasser-Mischung* längere Zeit gemahlen, wobei gleichzeitig die Verdunstung des Wassers verhindert wird, so werden die Bentonitkristalle durch Berührung mit den scharfkantigen Quarzkörnern in dünnere Schichten aufgeteilt. Die dünneren Plättchen bewirken eine Zunahme der Strukturviskosität der Bentonitsuspension und gleichzeitig ein besseres Anschmiegen und Einhüllen des Sandes und damit eine Zunahme der Festigkeit. Ein Zerschneiden der Schichten des Bentonits selbst findet offenbar weniger statt, da die Schichten fester sind als die Fäden abgebauter Zellulose.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wird vorwiegend die Grün- und Trockenfestigkeit der Tone, Gießereisande und keramischen Massen behandelt, während Zement, Kalk, Gips und anorganische Kitte nur kurz gestreift werden.

¹² *L. Jeniček*, „Versuche mit organ. und anorgan. Bindemitteln“ in *Reinigers-Gießereitechnischen Fortschritten in Einzeldarstellungen*, Verlag G. Lüttge, Berlin 1945.

Das Zusammenkleben fester Körper erfolgt, wenn ihre Oberflächen sich mit Abständen berühren, die den Abständen der Moleküle oder Atome im Innern der festen Körper ähnlich sind, und wenn dann genügend starke Kräfte zwischen den Atomen oder Molekülen beider Oberflächen zur Wirkung kommen.

Diese Kräfte sind je nach der Natur der Stoffe verschieden, dürften aber im wesentlichen mit den bekannten chemischen Bindungskräften und zwischenmolekularen Kräften identisch sein.

Um eine gute Berührung zu erreichen, kann man einen Binder oder Leim zwischen die einzubindenden Körner bringen. Dieser schmiegt sich den Oberflächen besonders gut an, wenn seine Teilchen sich erst während des Abbindens ausscheiden (Zement, Kalk u. a.), oder wenn sie kolloide Größe und Plättchengestalt besitzen (Ton).

Die Ursache der Grünfestigkeit und Plastizität der feuchten Tone, Gießereisande und keramischen Massen liegt weiter vorwiegend in der elektrostatischen Anziehung, die die austauschfähigen Kationen in den Wasserhüllen des Tons auf die Oberflächen der sich berührenden Teilchen ausüben.

So erklärt sich die Zunahme der Grünfestigkeit mit dem S-Wert und ihr Anstieg und Abfall mit steigendem Wassergehalt.

Auch für die Trockenfestigkeit der Tone sind neben einer ausreichenden Berührung der festen Teilchen diese Kationen wesentlich, weil sie zwischen den Oberflächen liegen bleiben und ähnlich wie die K-Ionen-Schicht im Glimmer eine kräftige Bindung bewirken können.

Durch diese Erklärung findet auch die Zunahme der Festigkeit mit dem Trockengrad und bei gleicher Trocknung mit der Menge des Anmachewassers ihre Deutung.

Die Vorgänge bei den anorganischen Bindern werden mit denen bei organischen Klebstoffen und mit der dort bekannten Dreischichtentheorie verglichen.

Die Strukturviskosität des Binders ist oft ein Maß für die Festigkeit der mit ihm einzubindenden Massen. Dies wird durch ihre Änderung beim Mahlen von abgebauter Zellulose und von Bentonit erläutert.