Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber Portlandcement und über den Nachweis von fremden Zusätzen zu demselben.

Von

R. Fresenius und W. Fresenius.

Die folgenden Auseinandersetzungen haben den Zweck, unseren Standpunkt bezüglich der ganzen Cementmischfrage und speciell der in unserer ersten Abhandlung *) mitgetheilten Methode zur Entdeckung fremder Körper im Portlandcement darzulegen.

Veranlasst werden wir zu diesen Erklärungen durch verschiedene an uns gerichtete Anfragen aus dem Kreis der Cementinteressenten und insbesondere durch einen Brief des Herrn Dr. W. Michaelis in Berlin. Derselbe fragt uns darin, ob wir noch stricte an der Gültigkeit der von uns aufgestellten Grenzwerte festhielten und weist sodann darauf hin, dass die verschiedenen Cementarten ausserordentlich in ihrer Zusammensetzung schwankten, so dass wohl anzunehmen sei, dass die von uns zur Erkennung der Reinheit benutzten Eigenschaften stärker differirten, als wir es gefunden haben.

Weiterhin heisst es in dem Schreiben, dass zwar eigentlich Portlandcement eine gesinterte Schmelzmasse sein solle, dass sich aber im Handel kein einziger Cement finde, der dieser Anforderung entspräche, dass vielmehr durchschnittlich im käuflichen Cement 5—20 % Schwachbrand, wo von Sinterung keine Spur, 2—4 % Cokeasche, 1—2 % Gyps, 5—20 % werthloser, zerfallener überbrannter Cement vorhanden seien.

Herr Dr. Michaelis wendet sich sodann gegen den von uns gebrauchten Ausdruck »Verfälschungen«, indem er darauf hinweist, dass die Zusatzmittel in vielen Fällen Verbesserungsmittel seien, und ersucht uns schliesslich, unserer ersten Mittheilung recht bald Erläuterungen und Beschränkungen folgen zu lassen.

Wir glauben dieser Aufforderung nicht besser Folge leisten zu können, als indem wir die Beantwortung des Briefes der Oeffentlichkeit

*) Diese Zeitschrift 23, 175.

übergeben, und hoffen durch unsere Erläuterungen (Beschränkungen haben wir unserer Methode bis jetzt nicht zuzufügen) einen Beitrag zur Klärung der Frage ganz im Allgemeinen zu liefern.

Es handelt sich für uns als Chemiker und hier insbesondere als analytische Chemiker im vorliegenden Falle um zwei Punkte: 1) Welchen Zweck und welche Berechtigung hat überhaupt eine Methode von der Art wie die von uns ausgearbeitete? und 2) Inwieweit sind die von uns aufgestellten Grenzwerte als zutreffend und allgemein gültig zu bezeichnen?

Der Zweck unserer Arbeit war Methoden aufzufinden, um zu entscheiden, ob ein vorliegender Portlandcement rein oder mit fremden Stoffen vermischt ist, und es ist deshalb, wenn wir dieser Frage näher treten wollen, zunächst der Begriff Portlandcement zu erörtern.

Darüber sind wohl keinerlei Meinungsverschiedenheiten vorhanden, dass der Name Portlandcement eigentlich nur das bis zur Mehlfeinheit zerkleinerte Product bezeichnet, welches durch Brennen einer im Wesentlichen aus Kalk und Thon in bestimmten Verhältnissen bestehenden innigen Mischung bis zur Sinterung erhalten wird.

Wenn man dem auf diese Weise hergestellten Portlandcemente andere Stoffe zumischt, so ist es nach unserer Ansicht — ganz abgesehen von der Wirkung, welche das Zumischmittel ausübt — nicht statthaft, die entstandene Mischung ebenfalls schlechthin mit dem Namen Portlandcement zu belegen. *)

Der Grund, warum eine solche fremde Substanz überhaupt zugesetzt wird, kann ein zweifacher sein. Entweder ist der fremde Körper einfach ein billiges Vermehrungsmittel ohne Einfluss auf die Festigkeit etc., welches dann also bewirkt, dass die Mischung in weniger hohem Maasse die schätzbaren Eigenschaften des Cementes besitzt als der reine Cement; oder der zugemischte Körper ist von solcher Art, dass durch denselben eine Erhöhung der Festigkeit nach dem Erhärten bewirkt, also der Cement verbessert wird.

Im ersten Falle liegt unzweifelhaft eine Verfälschung vor und man kann es nur als berechtigt bezeichnen, wenn die nicht mischenden Fabrikanten verlangen, dass ein solches Gemisch entweder überhaupt

*) Wir sehen hier von Zusätzen kleiner Mengen (bis etwa 2%) fremder Körper wie z. B. Gyps ab, über deren Zulässigkeit (resp. Nothwendigkeit in gewissen Fällen) keine Zweifel bestehen.

nicht, oder doch jedenfalls nicht unter dem Namen Portlandcement verkauft werde.

Auch im zweiten Falle, in welchem der zugesetzte Körper eine Verbesserung bewirkt, müssen wir uns von unparteiischem Standpunkte aus entschieden dagegen aussprechen, dass die wesentliche Mengen fremder Körper enthaltende Mischung Portlandcement genannt wird.

Die betreffende Mischung wird ja ein genau eben so berechtigtes hydraulisches Bindemittel sein, wie der Portlandcement; sie ist aber deswegen doch noch nicht mit demselben identisch, so wenig wie es die ja auch viel gebrauchten Roman- oder Puzzolan-Cemente sind.

Es liegt überdies im Interesse aller Parteien eine unterscheidende Nomenclatur einzuführen.

Ist nämlich das entstandene Gemisch wirklich besser als Portlandcement, so muss doch dem Verkäufer daran gelegen sein, dass seine gute Waare nicht mit dem schlechteren unvermischten Portlandcement verwechselt werde, und er muss sie dagegen durch einen besondern Namen schützen.

Von Seiten der Fabrikanten, welche nicht mischen, wird geltend gemacht, dass die Verbesserung noch keineswegs bewiesen sei (auf diesen Punkt werden wir gleich zurückkommen) und dass, auch selbst wenn es Körper gibt, die beim Zumischen den Cement verbessern, diese nicht allgemein bekannt sind, sondern geheim gehalten werden. Man ist deshalb gar nicht in der Lage, etwa nur die Zumischung der verbessernden Körper zu erlauben, die der anderen indifferenten zu verbieten. Es läge somit die Gefahr vor, dass wenn man für die mit einem Verbesserungsmittel gemischten Cemente den Namen Portlandcement beibehalten wollte, keine Grenze gezogen werden könnte zwischen den Mischungen, welchen dieser Name noch zukäme und den wirklich verfälschten Cementen, die nicht als Portlandcement bezeichnet werden dürften. Es würde dann der ganze Begriff Portlandcement so sehr verändert werden, dass sich gar nichts Bestimmtes mehr darunter verstehen liesse. Deshalb verlangen die nicht mischenden Fabrikanten den Namen Portlandcement für ihr Product allein.

Ob es überhaupt praktisch verwendbare Substanzen gibt, welche beim Zumischen eine Verbesserung des Cementes bewirken, und welche dies eventuell sind, darüber sind bekanntlich die Meinungen noch im höchsten Maasse getheilt. Diese Frage ist eine rein mechanische und

kann auch nur durch mechanische Prüfungen entschieden werden. Sie liegt uns persönlich deshalb gänzlich fern.

Aus dem Grunde aber, dass zur Zeit diese Frage noch nicht definitiv entschieden ist, hat nach unserer Meinung auch das Publicum das Recht zu verlangen, dass es wisse, was es kauft. Wer davon überzeugt ist, dass ein vermischter Cement besser ist, muss auch in der Lage sein, dieses Product zu kaufen; und wer durch die bis jetzt vorliegenden Versuche diese Ueberzeugung noch nicht gewinnen kann, der hat das Recht zu verlangen, dass er, wenn er ihn fordert, auch wirklich Portlandcement, dessen Wirkungen bekannt sind, bekommt und nicht eine Mischung, deren Eigenschaften ihm unbekannt sind.

Schliesslich muss man auch vom Standpunkte der Wissenschaft eine verschiedene Benennung für wünschenswerth halten; denn es kann ja doch nur dann ein richtiges, auf praktische Erfahrung begründetes Urtheil über den Werth des vermischten (eventuell verbesserten) Cementes gegenüber dem unvermischten gewonnen werden, wenn die beiden verschiedenen Materialien mit Bewusstsein zu Bauzwecken angewandt werden.

Um nun eine Durchführung der nach den genannten Gründen in allen Fällen berechtigten Forderung nach einer unterscheidenden Bezeichnung zu ermöglichen, haben wir uns auf Ansuchen des Vorstandes des Vereins deutscher Cementfabrikanten mit dem Nachweis fremder Körper im Portlandcement beschäftigt und als Resultat unserer Arbeit die in unserer ersten Abhandlung*) mitgetheilte Methode und die dabei geltenden Grenzwerte aufgestellt.

Wie aus dem bisher Erörterten hervorgeht, kann diese Methode nur einen Werth haben bei solchen Mischungen, die als Portlandcement ausgegeben werden, denn wenn bereits die Zumischung fremder Körper zugegeben, oder gar als Vortheil hervorgehoben ist, hat ja selbstverständlich die Constatirung dieser Thatsache keinen Zweck.

Aus diesem Grunde ist auch die Methode wesentlich gegen die wirklichen Verfälschungen gerichtet, da es ja, wie oben ausgeführt, bei Verbesserungen im allseitigen Interesse liegt, die verbesserten Producte nicht Portlandcement zu nennen.

Die Frage, welche wir uns bei unserer Arbeit stellten, lautete: Wie kann entschieden werden, ob eine als Portlandcement bezeichnete Sub-

*) Diese Zeitschrift 23, 175.

stanz ein unvermischter Cement von dem Charakter der uns übergebenen 12 reinen Sorten ist, oder ob ihm fremde Stoffe zugemischt sind?*)

Eine Verantwortung dafür, dass die 12 Sorten rein waren und einen richtigen Durchschnitt der verschiedenen Arten von Portlandcement darstellen, können wir nicht übernehmen, sondern wir müssen dieselbe, wie wir auch in unserer ersten Abhandlung ausdrücklich hervorhoben, dem Vorstand des Vereins deutscher Cementfabrikanten überlassen.

So wenig wir aber diese Verantwortung tragen können, so wenig Grund haben wir bis jetzt anzunehmen, dass die 12 Sorten nicht als ausreichende Repräsentanten der Portlandcemente zu betrachten sind.

Was die in dem oben angeführten, an uns gerichteten Schreiben des Herrn Dr. Michaelis ausgesprochene Ansicht betrifft, dass kein Cement des Handels nur aus gesintertem Cemente bestehe, sondern daneben 5—20 % Schwachbrand, 5—20 % überbrannten Cement etc. enthalte, so können wir natürlich nicht verbürgen, dass in den 12 untersuchten Proben nur völlig gesinterter Cement vorlag, wir erhielten die Proben als Pulver; aber dass sie derartig waren, wie sie im Handel vorkommen, ist auch schon um deswillen klar, als ja doch der Vorstand des Vereins deutscher Cementfabrikanten, wenn er etwas anderes zur Aufstellung von Grenzwerten einlieferte, als aus den Fabriken seiner Mitglieder hervorgeht, seine eigenen Fabrikate als etwas anderes wie Portlandcement charakterisirt haben würde.

Die 12 uns übergebenen Cementsorten stellen demnach jedenfalls einen Durchschnitt von dem dar, was der Vorstand des deutschen Cementfabrikantenvereins als verkäuflichen Cement bezeichnet wissen will und unsere Methode ist darauf gerichtet Zusätze zu diesem verkäuflichen Cement nachzuweisen, Zusätze, die also (falls wirklich jeder Handels cement die in dem erwähnten Briefe angegebenen Bestandtheile enthält) noch über das Maass des unter allen Umständen vorhandenen hinausgehen.

*) Es war zunächst nur der Fall angenommen, dass es sich entweder um einen reinen, oder vermischten Portlandcement von dem Charakter der 12 uns übergebenen Sorten handele. Dass auch cementartige Producte vorkommen können, die ohne nachträgliche Zumischung zu enthalten, doch ein anderes Verhalten wie die 12 Portlandcemente zeigen, ist deshalb noch keineswegs ausgeschlossen. Es kommt nur darauf an, ob derartige Stoffe auch noch den Namen Portlandcement verdienen. Hierauf kommen wir gleich unten zu sprechen.

Um schliesslich darauf zu kommen, ob wir an den aufgestellten Grenzwerten festhalten, so bemerken wir, dass wir bis jetzt keinen Grund haben, von denselben abzugehen. Es würde dies erst dann eintreten, wenn sich ein Portlandcement fände, welcher ein Verhalten zeigte, das nicht in den Rahmen der Grenzwerte fällt, und welcher doch von den verschiedenen Parteien als unzweifelhafter Portlandcement bezeichnet würde.

Diese letzte Bedingung bildet, wie wir wohl wissen, eine grösse Schwierigkeit, denn so sicher gewisse Cemente allseitig als Portlandcemente bezeichnet werden und so sicher andere cementartige Producte existiren, die bestimmt kein Portlandcement sind*), so ist doch bei den zwischen diesen beiden Extremen liegenden Producten die Grenze nur sehr schwer zu ziehen.

Trotzdem wäre zur Klärung der ganzen Sachlage eine Einigung der Cementfabrikanten, oder wenigstens einer möglichst grossen Anzahl derselben, darüber, was unter Portlandcement zu verstehen ist, in hohem Grade wünschenswerth. Es würde sich dann, wenn ein genau präcisirter Begriff vorläge, eine Revision unserer Grenzwerte empfehlen. Bis dahin müssen wir an unseren Zahlen festhalten, eventuell mit der Beschränkung, dass sie sich auf Portlandcement im Sinne des Vorstandes des Vereins deutscher Cementfabrikanten beziehen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Gasanalyse. Clemens Winkler hat unter dem Titel: »Lehrbuch der technischen Gasanalyse« eine kürzere Zusammenstellung der hauptsächlichsten und wichtigsten gasanalytischen Methoden herausgegeben.***) Im Gegensatz zu der früher von demselben Verfasser veröffentlichten Anleitung

*) Dieselben fallen jedenfalls zum Theil nicht in die von uns aufgestellten Grenzen, sondern zeigen ein Verhalten wie eine Mischung eines Portlandcementes (vom Charakter der 12 Sorten) mit einer fremden Substanz.

**) Erschienen in Freiberg bei J. G. Engelhardt (M. Isensee) 1885.