

XXIII.

Ueber das chemische Aufeinanderwirken der Kalkerde und der Kieselerde im Mörtel.

Von
Dr. ALEXANDER PETZOLDT,
in Dresden.

Wenn ich mir bisher die Einwirkung der Kalkerde auf den Sand bei der Anwendung dieser beiden Körper zu Mörtel als eine rein chemische dachte und demgemäss auch als solche in Vorträgen über Chemie abhandelte, so hatte ich weniger die Autoritäten anderer Chemiker als vielmehr die eigene Beobachtung auf meiner Seite, indem ich einige Male in alten Ruinen Mörtelstücke fand, in welchen die Sandkörner mehr oder weniger angefressen und rauh erschienen, welches Phänomen ich mir am einfachsten durch ein chemisches Einwirken des Kalks auf die Kieselerde erklärte. Als ich jedoch jüngst mit Freunden denselben Gegenstand gesprächsweise berührte, musste ich zwar ihren Gründen, dass hier blos von einem mechanischen Einwirken die Rede sein könne und dass der Quarz schon vor seiner Verwendung zum Mörtel angefressen sein konnte, weichen, zumal die Lehrbücher der Chemie, welche nachgeschlagen wurden, nichts Bestimmtes angaben oder gar meiner Meinung Entgegengesetztes behaupteten. Ich fasste den Entschluss, mir sobald als möglich Klarheit über diesen Process zu verschaffen, und theile im Folgenden die Art und Weise meiner Versuche wie deren Resultate mit.

Zunächst suchte ich mir möglichst alten Mörtel zu verschaffen und ward vom Zufall sehr begünstigt, indem die Grundlegung des hier neu zu erbauenden Theaters, wobei ein Theil alter, sehr starker Festungsmauer weggesprengt werden musste, mir hinreichende Quantitäten mehr als 300jährigen Mörtels *) in die Hände lieferte.

Es wurde ein Stück davon grob zerstoßen und mit Wasser übergossen. Ein hineingetauchtes Curcumapapier röthete sich sehr stark. Es war also noch ätzender Kalk vorhanden.

*) Durch die Gefälligkeit des Herrn Bibliothekar Klemm an der hiesigen königlichen Bibliothek, welcher in Dresdens Chroniken nachforschte, erwies es sich, dass jene Mauer zu Anfange des 16. Jahrhunderts (vielleicht 1529) erbaut worden ist.

92 Petzholdt, üb. Aufeinanderw. d. Kalk- u. Kieselerde.

Von einem lufttrocknen Stücke wurde eine Unze abgewogen, zerstoßen und in einem Glaszylinder mit concentrirter Salzsäure kalt übergossen. Die Masse brauste stark auf, wurde sorgfältig mit einem Glasstäbchen umgerührt, um die vollkommene Einwirkung der Salzsäure zu unterstützen; sie erwärmte sich dabei. Nachdem das Ganze 10 Minuten ruhig gestanden hatte, konnte man das Glasgefäß umstürzen und schütteln, ohne dass auch nur ein Tropfen ausgelaufen wäre. Es hatte sich über den zu Boden gefallen Sandkörnern eine feste Gallerte gebildet. Jetzt wurde die Masse mit destillirtem Wasser aufgeweicht und der Sand von der im Wasser schwimmenden Kieselerde durch vorsichtiges Schlänmen getrennt. An dem Sande selbst liess sich nichts Besonderes bemerken. Getrocknet und gewogen betrug er 332 Gran.

Nach dem Filtriren und Aussüssen der Kieselerde wurde auch diese getrocknet, geglüht und gewogen. Man erhielt 29,75 Gr. Kieselerde, welche sich vor dem Löthrohre als rein erwies.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt, der erhaltene braune Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und mit Aetzkali behandelt. Das so gewonnene Eisenoxyd wurde ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Es betrug 7,125 Gr.

Die durch das im Ueberschuss zugesetzte Aetzkali wieder aufgelöste Thonerde wurde aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem dieselbe durch überschüssige Salzsäure sauer gemacht worden war, durch kohlensaures Ammoniak gefällt, getrocknet und gewogen. Sie betrug 2,25 Gr.

Aus der ersten mit Aetzammoniak behandelten und noch stark ammoniakalischen Flüssigkeit wurde durch Oxalsäure der Kalk gefällt und auf bekannte Weise als kohlensaurer Kalk bestimmt. Man erhielt 36,125 Gr.

Demnach enthielten die 480 Gr. Mörtel:

332	Gran Sand
29,75	- Kieselerde
7,125	- Eisenoxyd
2,25	- Thonerde
36,125	- kohlensauren Kalk.

407,250 Gran.

Das Fehlende ist Wasser gewesen, welches vor der Untersuchung nicht entfernt werden durfte, damit nicht etwa bei starkem Glühen Kalk mit Kieselerde in chemische Verbindung treten und somit bei der nachherigen Behandlung mit Salzsäure zu reichlicherer Abscheidung von Kieselerde Anlass geben konnte.

Einen zweiten Versuch stellte ich mit Mörtel an, welcher von der Grundmauer eines Hauses auf hiesiger Neugasse entnommen wurde. Dieses Haus war aber nach der Aussage des jetzigen Besitzers nicht lange vor dem siebenjährigen Kriege erbaut worden, demnach ungefähr 100 Jahre alt.

Auch von diesem Mörtel, welcher noch ätzenden Kalk enthielt, wie ein besonders angestellter Versuch erwies, wurde eine Unze abgewogen und wie voriger mit Salzsäure behandelt. Es bildete sich keine Gallerte über dem zu Boden gefallenem Sande, wohl aber war die überstehende Salzsäure in 2 deutliche Schichten getrennt, in deren unterster eine grosse Menge eines leichten grauen Körpers suspendirt erhalten wurde. Das Ganze wurde nun mit Wasser übergossen und der Sand von der Flüssigkeit, in welcher der eben erwähnte leichte graue Körper in Flocken herumschwamm, durch Schlämmen getrennt. Getrocknet und gewogen, betrug er 383,5 Gran.

Die Flüssigkeit wurde filtrirt. Das auf dem Filter Gebliebene behielt während des Aussüssens und Trocknens seine graue Farbe, nach dem Glühen hingegen hatte es ganz weisse Farbe und erwies sich vor dem Löthrohre als reine Kieselerde. Sie betrug gegläut 10,125 Gr. Das fernere Verfahren war ganz wie es beim ersten Versuche angegeben worden ist; man erhielt 7,75 Gr. Eisenoxyd, 0,75 Gr. Thonerde, 37 Gr. kohlensauren Kalk; folglich enthielten 480 Gr. dieses 100jährigen lufttrocknen Mörtels:

383,5	Gran Sand
10,125	- Kieselerde
7,75	- Eisenoxyd
0,75	- Thonerde
37,00	- kohlensauren Kalk.
<hr/>	
439,125	Gran.

Auch hier musste aus schon oben angegebenen Gründen ein

Verlust stattfinden, der für Wasser anzunehmen ist, welches der bloß lufttrockne Kalk jedenfalls enthielt.

Übersieht man diese beiden Analysen, so muss es auffallen, dass die erhaltenen Mengen von Kieselerde, welche aus dem Mörtel durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure ohne Anwendung von Wärme als Gallerte und als in der Flüssigkeit leicht schwimmende Flocken ausgeschieden wurden, keineswegs verbraucht sein konnten, um mit der vorhandenen Thonerde und dem Eisenoxyd kiesel-saure Salze, selbst sehr saure zu bilden. Im zweiten Falle so gut, wie ganz augenscheinlich im ersten, bleibt Kieselerde übrig, welche, da sie als Gallerte mit ausgeschieden worden war, mit einer Basis verbunden gewesen sein musste, und diese konnte keine andere sein als Kalk-erde. Es resultirt daher unlängbar, dass in beiden Mörteln kiesel-saurer Kalk vorhanden gewesen sei, obwohl in dem 300-jährigen Mörtel ungleich mehr als in dem 100-jährigen.

Immer aber bleibt es noch unentschieden, ob dieses Kalk-silicat nicht etwa schon vor der Verwendung des Kalkes zum Mörtel vorhanden gewesen, oder ob es sich wirklich erst im Laufe der Zeit durch chemische Einwirkung der Kalkerde auf den Sand unter Mitwirkung von Feuchtigkeit gebildet habe. Denn wie leicht konnte sich nicht beim Brennen eines thonhaltigen Kalkes ein Thonerde-Kalksilicat erzeugen, dessen Menge noch vergrößert werden musste, wenn, wie es so häufig der Fall ist, im Kalke Kieselerde mit enthalten war, welche in der Glühhitze sich chemisch mit Kalk vereinigte. Dass diess möglich sei, wird theils durch das bekannte Todtbrennen des Kalkes, theils durch einen von mir zu diesem Behufe besonders angestellten Versuch bewiesen. Es wurden 240 Gran gebrannter Kalk (wie er hier sehr gewöhnlich von Maxen und der Umgegend bezogen und zu Bauten verwendet wird) mit concentrirter Salzsäure behandelt, nachdem er vorher mit möglichst wenig Wasser gelöscht worden war. Er brauste dabei nur wenig und löste sich selbst in der Hitze nicht vollständig auf.

Es blieb ein schwarzer sandiger schwerer Körper zurück (Sand) und in der Flüssigkeit schwammen graue leichte Flocken herum. Durch Schlämmen und Filtriren wurden diese beiden Körper von der Flüssigkeit und von einander getrennt. Der Sand betrug 3,125 Gran, die Flocken, welche sich nach

dem Glühen als Kieselerde auswiesen, betrugen 6,25 Gran. Durch weitere Untersuchung der Flüssigkeit erhielt man 5 Gran Eisenoxyd und 0,375 Thonerde; der Kalk wurde hierbei nicht bestimmt, da diese Bestimmung nichts nützen konnte. Es waren demnach in 219 Gran gebranntem Kalk enthalten:

3,125 Sand
6,25 Kieselerde
5,00 Eisenoxyd
0,375 Thonerde.

Bei mehreren mit denselben und ähnlichen Kalksorten meiner Sammlung angestellten Versuchen konnte ich, wenn sie ungebrannt waren, einen solchen flockigen Körper (Kieselerdehydrat) nicht ausscheiden, wohl aber enthielten sie sämmtlich mehr oder weniger Sand, Eisenoxyd und Thonerde.

Um jedoch diese ganze Sache zur Entscheidung zu bringen und um namentlich wegen des Nichtvorhandenseins des Thones, sowohl im Kalk wie im Sande, sicher zu sein; um ferner vielleicht in Erfahrung zu bringen, ob die mechanische Beschaffenheit des Sandes (oder der Kieselerde) dazu beitrage, dass sich schneller oder langsamer kieselaurer Kalk im Mörtel bilde, stellte ich folgende Grundversuche an.

Zuerst verschaffte ich mir reinen kohlenauren Kalk in der Form von carrarischem Marmor und Maxener Kalkspath. Beide erwiesen sich nach vorher angestellter chemischer Untersuchung als chemisch reiner kohlenaurer Kalk. Sie wurden in nussgrosse Stücke zerschlagen, in einen hessischen Schmelztiegel eingepackt und in einem gut ziehenden Windofen einer mehr als vierstündigen Weissglühhitze ausgesetzt, während durch ein doppelt gebogenes \neg Eisenrohr (dessen längeres Ende durch einen durchbohrten und dem Tiegel als Deckel dienenden Dachziegel bis auf den Boden des Tiegels reichte, während der kürzere Schenkel mit einem Dampfapparate in Verbindung gesetzt wurde) unausgesetzt Wasserdämpfe hindurchströmten. Eine herausgenommene Probe des carrarischen Marmors erwies sich als vollkommen kaustisch, während der Maxener Kalkspath noch Kohlensäure enthielt. Es wurden demnach nur Stücke des ersteren zu den Versuchen angewendet, und zwar wurden 15 verschiedene Portionen, jede zu 160 Gran, in eben so vielen flachen Glasnäpfchen gelöscht und

96 Petzholdt, üb. Aufeinanderw. d. Kalk- u. Kieselerde.

mit 480 Gran Kieselerde oder Sand und etwas Wasser zu einem gleichförmigen Brei angerührt.

Zu jeder der 3 ersten Portionen wurden 480 Gran chemisch reine geglähte Kieselerde zugerührt. Sie wurden mit No. 1. bezeichnet und zur Seite gestellt.

3 andere Portionen wurden mit eben so viel Quarzpulver vermengt und mit No. 2. bezeichnet. Das Quarzpulver wurde aber erhalten, indem man ein grosses Stück schneeweissen Quarz bis zur Weissglühhitze erhitze, dann in kaltes Wasser warf, hierauf in einem eisernen Mörser zerstiess, siebte und schlämmte. Man gewann durch diese Behandlung einen aus sehr scharfkantigen Körnern bestehenden weissen Sand, dessen einzelne Körner im Allgemeinen einen Durchmesser von 0,18 bis 0,20 pariser Linie hatten.

3 fernere Portionen, mit No. 3. bezeichnet, wurden mit weissem Sande, wie man ihn in den Haushaltungen zum Scheuern braucht, zusammengebracht. Es wurde dieser Sand vorher durch Schlämmen von den kleinen Glimmerblättchen, die er enthielt, und von dem staubförmigen Sande, so wie durch Absieben von den grösseren Körnern getrennt, so dass er sich im Allgemeinen von dem zu No. 2. verbrauchten gepulverten Quarz nur durch die abgerundete Gestalt seiner Körner unterschied.

Die 10., 11. und 12. Kalkportion vermischte man mit gewöhnlichem braunen eisenhaltigen Kiessande; doch war auch dieser vorher geschlänmt und abgesiebt worden. Sie erhielten No. 4.

Endlich wurden die 3 letzten Portionen Kalk mit demselben Sande gemengt, wie er zu No. 4. genommen worden war, nur mit dem Unterschiede, dass er vorher längere Zeit mit Salzsäure digerirt wurde, um das Eisen und die Spuren von Thon fortzuschaffen. Diese 3 letzten Portionen wurden mit No. 5. bezeichnet.

Sämmtliche 15 Portionen wurden in einem staubfreien Zimmer der Einwirkung der Luft und dem langsamen Austrocknen überlassen, mit dem Vorsatze, nach 8 Tagen die ersten Portionen einer jeden Nummer, nach 4 Wochen die zweiten und nach einem Jahre die letzten Portionen chemisch zu unter-

suchen. Die Zubereitung dieser 15 Portionen geschah den 4. October.

Den 11. October wurden die 5 ersten Portionen einer jeden Nummer und den 11. November die zweiten 5 Portionen jeder Nummer vorgenommen, wobei zu erwähnen ist, dass die ersteren noch nicht ganz trocken, die letzteren jedoch vollkommen ausgetrocknet waren.

Der Gang der Untersuchung war sehr einfach obwohl nicht ganz ohne Mühe. Es wurde eine jede Portion mit concentrirter Salzsäure nach und nach übergossen, und zwar unter häufigem Umrühren so lange, bis kein Brausen stattfand, bei zugesetzten neuen Quantitäten von Salzsäure und bis auch nach dem Erwärmen des Ganzen die Flüssigkeit noch stark sauer reagirte. Hierauf wurde etwas Wasser hinzugebracht und in Porcellanschalen die Schlammung vorgenommen, um von dem zu Boden gefallenem Sande die leichten Flocken von Kieselerde abzuscheiden. Durch Filtriren und Aussüssen wurden dieselben später vom salzsauren Kalk getrennt, getrocknet und nach dem Glühen gewogen. Hier folgen die gewonnenen Resultate.

Erste Reihe (8 Tage alter Mörtel).

No. 1.	gab	3,75	Gran	Kieselerde.
- 2.	-	0,25	-	-
- 3.	-	0,375	-	-
- 4.	-	0,125	-	-
- 5.	-	0,75	-	-

Zweite Reihe (beinahe 5 Wochen alter Mörtel).

No. 1.	gab	28,5	Gran	Kieselerde.
- 2.	-	3,875	-	-
- 3.	-	4,25	-	-
- 4.	-	2,00	-	-
- 5.	-	1,625	-	-

Vergleicht man die in beiden Reihen erhaltenen Mengen von Kieselerde, so erhellt zunächst, dass in jeder Probe der zweiten Reihe mehr Kieselerde abgeschieden wurde als in der entsprechenden Nummer der ersten Reihe, obwohl in keinem bestimmten Verhältnisse. Eine genaue Vergleichung ergiebt nämlich:

Bei No. 1.	der zweiten Reihe	7 $\frac{3}{4}$	mal mehr				
- - 2.	- -	-	15 $\frac{1}{2}$	-	-	-	-
- - 3.	- -	-	11 $\frac{1}{2}$	-	-	-	-
- - 4.	- -	-	16	-	-	-	-
- - 5.	- -	-	2 $\frac{1}{2}$	-	-	als	

in der ersten Reihe. Daraus dürfte man den Schluss ziehen, dass die Menge des gebildeten kiesel-sauren Kalkes unter übrigen gleichen Bedingungen von der Zeit abhängig sei, und es dürfte die Untersuchung der noch rückständigen 5 letzten Portionen, also der dritten Reihe, in dieser Beziehung nicht uninteressant sein. (Es wird dieselbe später bekannt gemacht werden). Was ferner die verhältnissmässig grosse Menge von Kieselerde bei No. 1. einer jeden Reihe anlangt, so ist dabei allerdings ein Fehler leicht möglich, wenigstens würden diese beiden Beobachtungen, allein angestellt, nicht viel beweisen können, indem nämlich das Schlämmen hierbei ausnehmend mühsam ist, da wegen der Leichtigkeit der angewendeten, vorher allerdings sehr stark und lange geglühten Kieselerde sehr leicht etwas mit aufgerührt und im Wasser suspendirt erhalten werden kann.

Endlich die mechanische Beschaffenheit der zum Mörtel verwendeten Kieselerde oder des Sandes betreffend, so sieht man, dass die feine Vertheilung, welche die Kieselerde in No. 1. besass, allerdings, wie schon im voraus zu erwarten stand, günstig auf die Bildung von Kalksilicat einwirkte, während der abgerundete oder eckige Zustand der Sandkörner von keinem merkbaren Einfluss gewesen zu sein scheint.

Es hat demnach durch vorstehende Versuche meine frühere Ansicht von dem chemischen Einwirken der Kalkerde auf die Kieselerde einen bedeutenden Stützpunkt gewonnen und die Theorie der Verwendung des Mörtels zum Bauen dürfte einige nicht unwesentliche Abänderungen dem zufolge erleiden.

Bisher unterschied man nämlich immer zwischen Luftmörtel (mechanischem Mörtel) und dem hydraulischen oder Wassermörtel (chemischem Mörtel) und glaubte, das Vorhandensein eines sogenannten Cämentes (thönhaltige Substanz) sei durchaus nothwendig, wenn sich hydraulischer Mörtel, oder, was dasselbe ist, wenn sich eine chemische Verbindung von Kalk-

und Kieselerde bilden solle *); durch unsere Untersuchungen hingegen fällt *dieser* Unterschied weg (wenigstens in der Theorie; in der Praxis wird und soll er jedoch fortbestehen, da er etwas giebt, woran sich der Architekt halten kann), indem es der allgemein angenommenen Definition von hydraulischem Mörtel zufolge keinen Luftmörtel geben kann, sobald in diesem die Bildung von kieselsaurem Kalk nachgewiesen ist. Die gewöhnliche Erklärungsweise der Wirkung des sogenannten Luftkalkes, dass das Kalkhydrat Kohlensäure anziehe, dadurch fest werde und die Sandkörner mit einander verbinde, reicht durchaus für die Fälle nicht aus, wo es gilt die ungeheure Festigkeit von Mauerwerk zu erklären, welches entweder sehr alt ist, oder welches an Orten aufgeführt wurde, wo die Kohlensäure nur sparsamen Zugang hatte, wie z. B. bei den Grundmauern der Gebäude unter der Erde, wo selbst nach langer Zeit immer noch ätzender Kalk in reichlicher Menge gefunden wird. Die Bildung von kohlensaurem Kalk im Mörtel macht, dass er *schnell hart* wird, während die Bildung von kieselsaurem Kalk im Mörtel bewirkt, dass er *langsam zu festem Stein* wird, wobei nicht übersehen werden darf, dass selbst der Quarz derjenigen Steine, welche mittelst des Mörtels verbunden werden, von dem Kalke nach und nach angegriffen wird und somit eine chemische Verbindung der Mauersteine (wenn ich mich so ausdrücken darf) herstellt, die gewöhnlich schwerer durch Brechstange und Pulver überwunden werden kann, als der mechanische Zusammenhang der einzelnen Theilchen des Mauersteines selbst. Nicht die *Allen* bauten besser und fester, das *Alter* nur thut es.

*) Vergleiche übrigens hiermit die sonst so schöne Abhandlung von Fuchs über Kalk und Mörtel in Erdmann's Journal f. techn. und ökon. Chemie, Bd. III.