

Zur Kenntnis des Bildungsmechanismus des Magnesiumoxydsulfatzementes

Von F. K a h l e r, Radenthein

(Wesen und Anwendungsgebiet der Sorelzemente. — Ältere Ansichten über den Erhärtungsvorgang. — Ausgangsstoffe, technische Herstellung und physikalische Eigenschaften des Zwischenproduktes MgO. — Physikalisch-chemische Vorgänge bei dessen Reaktion mit Wasser und Salzlösungen; Änderungen im Feinbau. — Deutung des Erhärtungsvorganges.)

Es ist durch die Arbeiten des französischen Chemikers A. Sorel bekannt geworden, daß Gemische von Magnesiumoxyd mit starker Magnesiumchloridlösung alsbald erstarren und schließlich zementartige Substanzen liefern. Die mechanischen Kennzahlen (Zug- und Druckfestigkeit, Wasserbeständigkeit usw.) reichen zwar nicht an die der üblichen Zemente heran, doch zeichnen sich die Sorelzemente durch ein ausgeprägtes Bindevermögen besonders für organische Stoffe (Holz- und Korkmehl) aus. Die Eigenschaften der auf diese Weise erhältlichen Kunststoffe (Steinholz für fugenlose Fußböden, Galanteriewaren, Leichtbaustoffe vom Heraklithyp usw.) haben dazu geführt, daß sich im Laufe der Jahre die Sorelzementgruppe innerhalb der verschiedenen Baumaterialien einen aus dem modernen Bauwesen nicht mehr wegzudenkenden Platz erobert hat.

Während wir aber über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Erhärtung von Magnesiumoxyd mit Magnesiumchloridlösungen durch eine Reihe ausführlicher Untersuchungen Kenntnis haben (1), liegen ähnliche Arbeiten für den Fall der Verwendung von Magnesiumsulfatlösung bisher noch nicht vor; derartige Zemente werden vor allem bei der Herstellung von Leichtbauplatten verwandt, da sie sich in Verbindung mit dem Verputz besser als Chloridzement verhalten.

Wenn ursprünglich vermutet wurde, es handle sich beim Erhärtungsvorgang um die Folge einer Bildung neuer Verbindungen wie Magnesiumoxychlorid in verschiedensten Molverhältnissen und wenn derartige Substanzen auch tatsächlich rein dargestellt werden konnten (2), so haben doch mancherlei Beobachtungen starke Zweifel daran aufkommen lassen, daß die Bildung derartiger Verbindungen allein für die Erhärtung verantwortlich zu machen wäre. Die Tatsache, daß man ähnliche Erscheinungen auch dann beobachtet, wenn man Kation oder Anion des Salzes variiert, ja schließlich, daß man sogar das MgO durch andere Stoffe ersetzen kann, deutet vielmehr darauf hin, daß hierbei Umstände allgemeiner Art mitspielen.

Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, nicht unmittelbar die zweifellos sehr schwierige Kernfrage direkt zu bearbeiten, sondern erst allgemein die

physikalisch-chemischen Eigenschaften festzustellen, die an Substanzen beobachtet werden können, die zur Bildung zementartiger Stoffe geeignet sind.

Bleibt man hier zunächst beim Magnesiumoxyd, so wird allgemein in der Technik die sogenannte „kaustisch gebrannte Magnesia“ verwandt, ein Oxyd, das sich durch eine besonders hohe Reaktionsfähigkeit auszeichnet. Als Ausgangsstoff hierfür dient in Europa vorwiegend Magnesiumkarbonat, welches als Magnesit an vielen Stellen in grossen Lagern anzutreffen ist. Durch vorsichtige thermische Dissoziation wird das Karbonat zerlegt, wobei die Reaktion meist knapp vor der vollkommenen Zersetzung der Muttersubstanz abgebrochen wird.

In den Ländern der westlichen Hemisphäre spielt das aus Meerwasser erhältliche $Mg(OH)_2$ als Ausgangsprodukt eine immer größer werdende Rolle. Beide Rohprodukte, $MgCO_3$ und $Mg(OH)_2$, haben Zersetzungstemperaturen, die sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden, während sich die gewonnenen Oxyde recht verschiedenartig verhalten¹⁾.

Dies ist durch ihren unterschiedlichen Feinbau begründet.

Aus den Untersuchungen von Büssem-Köberich (3) ist bekannt, daß sich das durch vorsichtige Dissoziation von $Mg(OH)_2$ bildende MgO durch Gitterbaufehler auszeichnet, die neben der großen Oberflächenentwicklung die Ursache zu einer enormen Reaktionsbereitschaft bilden und die ihre Entstehung der Tatsache verdanken, daß Verzwillingungen durch Aufwachsen von Periklas (MgO) auf Brucit ($Mg[OH]_2$) eintreten. Da die Mg-O-Entfernung der (111) Fläche des Periklas um rund 5% kleiner als die entsprechende Atomentfernung der Basisfläche des Brucits ist, wird dem Periklas eine Gitterdehnung aufgezwungen, die nach Fricke und Lücke (4) bei besonders aktiven Präparaten bis zu 0,7% betragen kann. Dementsprechend ist auch die mit solchen Stoffen gemessene Reaktionswärme erheblich höher als bei inaktiven Präparaten mit normaler Gitterkonstante.

¹⁾ Die Zemente, welche aus Seewasser-Magnesia hergestellt werden, besitzen wesentlich höhere Schwindmaße.

Die Untersuchung des aus Karbonat entstehenden aktiven MgO liefert andere Ergebnisse.

Zunächst haben elektronenmikroskopische Aufnahmen (5) gezeigt, daß das so gebildete MgO nicht die dem Periklas zukommende Würfelform (sehr schön bei Ardenne) (6) besitzt, sondern, daß es offensichtlich pseudomorph nach seiner Muttersubstanz kristallisiert; da die mit denselben Präparaten gemachten Feinstrukturaufnahmen zeigen, daß es sich trotzdem um ein wenn auch ebenfalls etwas gestörtes MgO-Gitter handelt, folgt daraus, daß die elektronenoptisch sichtbaren Kristallite einen mosaikartigen Aufbau aus Periklas im Sinne der Smekalschen Auffassung haben müssen (6).

Eine Diskussion der beobachteten Gitterbaufehler, ihrer Größe und vermutlichen Ursache geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und wird in Kürze an gleicher Stelle erfolgen. Hier sei nur vorweggenommen, daß es sich in diesem Falle um kleine Gitterkontraktionen handelt.

Die Vermessung der elektronenmikroskopischen Bilder läßt erkennen, daß bei einem mittleren Korndurchmesser zwischen 4 und $8 \cdot 10^{-6}$ cm besonders reaktionsfähiges MgO vorliegt. Die Größe der diese Kristallite aufbauenden Mosaikblöcke ist natürlich noch viel kleiner.

Die Ursache der erheblichen Reaktionsbereitschaft derartiger Oxyde ist danach keineswegs allein durch ihre enorme Oberflächenentwicklung, die durch die Sprengung des Karbonatgefüges eintritt, bedingt, sondern zuzüglich noch durch die Energieerhöhung durch die vorhandenen Gitterbaufehler. Die Substanz befindet sich dadurch in einem Zustand erhöhter innerer Energie, die sie in dem Augenblick auszugleichen sucht, in dem ihr hiezu Gelegenheit geboten wird. Dies kann sowohl durch thermische Anregung, als auch durch Reaktionen beliebiger Art erfolgen.

Was die erste Möglichkeit betrifft, so wird seit langem von der Tatsache, daß frisch gebrannter, „überaktiver“ kaustischer Magnesit durch längere Lagerung bei mäßig erhöhter Temperatur „beruhigt“ wird, in der Technik Gebrauch gemacht; das Aufnehmen kleiner Mengen von CO_2 und H_2O aus der Luft hiebei kann nicht ausschließlich dafür verantwortlich sein, da die Wirkung auch dann eintritt, wenn der Vorgang z. B. in verschmolzenen Glasröhrchen vollzogen wird.

Sofern nun einerseits große Oberfläche, andererseits „aktive Zustände“ im Sinne Hüttigs (8), bedingt durch energieerhöhende Gitterbaufehler, zur Bildung des Sorelzementes maßgebliche Bedingungen sein sollten, wäre zu erwarten, daß sich nicht nur das aktive MgO, sondern auch andere Oxyde ähnlich verhalten.

Betrachten wir unter der langen Reihe der in Frage kommenden Stoffe nur einmal die Karbonate, so fällt beim Vergleich derselben besonders auf, daß das Magnesiumoxyd nur auf eine reduzierte Temperatur von 0,23 gebracht werden muß, um aus dem Karbonat zu entstehen.

TABELLE 1:

Karbonat	Dissoziations-Temp. °Kelvin	Schmelzpunkt des Oxydes °Kelvin	Reduz. Temp. der Dissoziation
MgCO_3	678	2915	0,23
CdCO_3	523	1663	0,31
MnCO_3	590	(2058)	(0,29)
FeCO_3	503	(1840)	(0,27)
CaCO_3	1090	2843	0,38
PbCO_3	547	(1160)	(0,47)
SrCO_3	1403	2703	0,51
Li_2CO_3	1570	2196	0,72
BaCO_3	1673	1923	0,87

Je höher die Zersetzungstemperatur des betreffenden Karbonates in bezug auf die Schmelztemperatur seines Oxydes liegt, desto geringere Aussichten bestehen, es mit Gitterbaufehlern zu stabilisieren, da das Oxydgitter dann nicht mehr genügende Starrheit aufweist, um derartige Zwangslagen beizubehalten. Selbstverständlich bestehen auch dann wenig Aussichten auf Erfolg, wenn ein ursprünglich entstehendes Oxyd durch Umlagerung in ein anderes übergeht; diese Oxyde sind in der Tabelle eingeklammert.

Danach wäre es nicht richtig, nach Substanzen mit möglichst tiefliegender Zersetzungstemperatur zu suchen, sondern man wird die größte Aussicht auf Erfolg dann haben, wenn die reduzierte Temperatur des Zerfalls möglichst klein ist. Dies trifft, in obiger Tabelle der Karbonate, für das MgO zu; beim CaO ist der Fall schon so ungünstig, daß es in der Tat nicht gelingt, auf diesem Wege ein brauchbares aktives Oxyd zu erhalten.

Unter den angeführten Substanzen würde Cadmiumkarbonat nach MgO noch geeignet erscheinen, ein Oxyd mit ähnlichen aktiven Eigenschaften wie MgO zu liefern und es ist uns auch gelungen, sowohl im System CdO-CdSO_4 als auch CdO-MgSO_4 recht brauchbare Sorelzemente zu gewinnen; es ist nicht wahrscheinlich, daß sich für die großtechnischen Anwendungen das billigere MgO wird ersetzen lassen; in Spezialfällen, wie z. B. Zahnplomben, kunstgewerblichen Gegenständen u. a. m. können dagegen derartig variierte Sorelzemente sehr wohl einmal eine Rolle spielen.

Die Reihe der in Frage kommenden Stoffe wird dann noch größer, wenn man entsprechend neue Reihen mit anderen Muttersubstanzen betrachtet, doch kann an dieser Stelle darauf nicht ausführlicher eingegangen werden.

Wenn im vorangehenden gezeigt wurde, daß die Erhärtung mit Salzlösungen nicht spezifisch an das MgO gebunden ist, so ist damit wohl eine allgemeinere Basis des Studiums der möglichen Vorgänge gegeben. Hiezu sei zunächst der Vorgang untersucht, der sich bei Mischung von aktivem MgO mit Wasser abspielt, um die Vielzahl der Möglich-

keiten bei Verwendung von Salzlösungen vorübergehend zu verkleinern.

Durch Einbringen aktiven Magnesiumoxyds in Wasser ermöglichen wir ersterem, seinen instabilen, eingefrorenen Zwangszustand zu lösen, die alten, nur erzwungen aufrecht gehaltenen Bindungen (Brücken, Leerstellen, Fehlbaustellen) unter weitgehender Sprengung des Verbandes zu lösen; vor allem an Brückenstellen dürfte eine Trennung erfolgen, wobei die Brückenbestandteile, die bis zum Ion herab dimensioniert sein können, nach Auslösung aus ihrem Verband vorübergehend frei in Erscheinung treten und in Lösung gehen; die Löslichkeit sowohl von MgO als auch von Mg(OH)₂ ist in Wasser sehr klein (8,6 mg/l) (9), so daß angesichts der übergroßen, zur Verfügung stehenden Stoffmenge, zunächst unter rascher Überschreitung des Löslichkeitsproduktes eine übersättigte Lösung entsteht, worauf dann eine Ausfällung von Mg(OH)₂ erfolgt.

Die Bildung dieser übersättigten Lösung läßt sich konduktometrisch sehr schön verfolgen. Den Verlauf einer typischen solchen Kurve, sowie den hierbei beobachteten Temperaturverlauf im adiabatischen Langzeitkalorimeter zeigt Abb. 1. Die Leit-

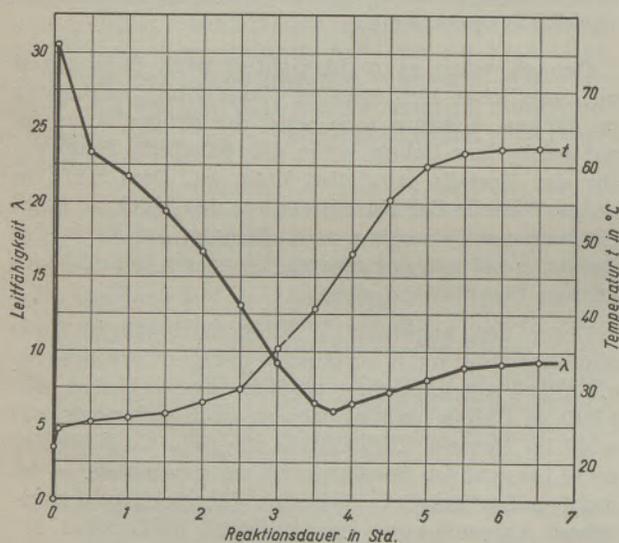


Abb. 1

fähigkeit der Lösung steigt nach der Mischung der Komponenten fast augenblicklich weit über den Wert an, der dem späteren stabilen Gleichgewichtszustand entspricht; die quantitative Bestimmung des „gelösten“ MgO in dieser Periode gibt, in Übereinstimmung hiezu, Beträge bis zu 35 mg MgO/l (10). Die optisch leere Flüssigkeit gibt dann bald ein starkes Tyndall-Phänomen, das der Koagulation des ausfallenden Mg(OH)₂, seine Entstehung verdankt.

Verfolgt man, wie oben, den Lösungsvorgang des MgO in MgSO₄-Lösungen, so steigt der Betrag für gelöstes MgO bis über 400 mg/l an; in diesem Fall

handelt es sich aber kaum um eine Erhöhung der Löslichkeit im physikalischen Sinne, sondern es wird sich wohl um eine Komplexsalzbildung mit dem Typ $[Mg \{Mg(OH)_2\}_n] SO_4$ handeln (11).

Zweifellos ist der Tatsache, daß durch die Anwesenheit des Salzes eine weitgehendere Löslichkeit und damit auch ein besseres Freilegen des Restmosaiks stattfindet, eine sehr große Bedeutung bei der Erklärung des Reaktionsmechanismus beizumessen. Nach der erfolgten Sprengung des Mosaikverbandes erfolgt parallel dazu eine Umgruppierung der Mosaikteile, denn die nun unbesetzten Leerstellen im Gitter müssen sich sehr rasch neu sättigen, wobei angesichts der Beweglichkeit der Kristalle in der Flüssigkeit im wesentlichen drei Möglichkeiten bestehen:

1. Rekrystallisation mehrerer Blöcke zu neuen, größeren Blöcken.
2. An den Fehlbaustellen bevorzugte Reaktion mit H₂O unter Eliminierung dieser.
3. Reaktionen (bevorzugt wieder an den Fehlbaustellen) mit MgSO₄.

Die Feinstruktur-Untersuchung eines in Bildung befindlichen Oxysulfatzementes läßt erkennen, daß fast unmittelbar nach der Vermischung der Komponenten Hydroxydbildung¹⁾ einsetzt und bei Zimmertemperatur im Verlaufe von etwa 7 Tagen beendet ist. Hand in Hand damit setzt aber ein Abbau des eingebrachten MgO ein, der sich im Verschwinden höher indizierter Linien äußert, so daß nach 30 tägiger Lagerung die Linien MgO (420) nur in äußerster Schwäche, die Linien (200) und (220) mittel erscheinen; sofern der oben genannte Vorgang 1 überhaupt stattfinden sollte, müßte auf eine regellose Anordnung der Mosaikteile geschlossen werden; da dies kaum denkbar ist, kann dieser Vorgang entweder nicht stattfinden oder zumindest doch nicht die Ursache einer Verfestigung sein.

Die ursprüngliche Gitterkontraktion des MgO geht hierbei verloren.

Gleichzeitig beobachtet man noch die stärksten Linien des MgSO₄·7 aq., was angesichts der geringen Konzentration (in bezug auf das anwesende MgO) nicht überrascht; der Endzustand wird schon nach 12 bis 24 Stunden erreicht; es dürfte sich hierbei wohl um einen bis dahin ausgeschiedenen kleinen Überschuß von MgSO₄ handeln.

Jedenfalls deutet die Tatsache, daß kein neues Gitter auftritt, darauf hin, daß die Erhärtung des Gemisches nicht die Folge einer neu entstandenen Verbindung ist.

Verfolgt man die elektrische Leitfähigkeit erhärtender Gemische mit dem Konduktographen, dann zeigt sich eine auffallende Zweistufigkeit der Vorgänge; die anfänglich geringe Änderung der Leitfähigkeit („Inkubationsperiode“) weicht anschließend einer Periode, in welcher sich die Leit-

¹⁾ Röntgenoptisch tritt Mg(OH)₂ immer kristallisiert auf.

fähigkeit um ein bis zwei Zehnerpotenzen rascher verkleinert; die zuletzt folgende Verlangsamung dürfte hauptsächlich auf die hohe Viskosität zurückzuführen sein.

Führt man derartige Messungen isotherm bei verschiedenen Temperaturen durch und mißt die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten, dann zeigt sich, daß die Steigerung dem Arrhenius'schen Gesetz Folge leistet; Abb. 2 und 3 erläutern dies ausreichend. Daraus schließen wir, daß mindestens zwei getrennte Vorgänge nacheinander ablaufen, und (aus Messungen mit verschiedenem Verhältnis zwischen MgO und MgSO₄) daß der Vorgang 1 eine notwendige Vorbereitung des Vorganges 2 ist.

Gleichzeitig vorgenommene Festigkeitsprüfungen ergeben, daß im Gebiet des Vorganges 1 zwar die Viskosität des Gemisches um Zehnerpotenzen ansteigt, daß aber die eigentliche Verfestigung ausschließlich innerhalb des anschließenden Vorganges 2 stattfindet.

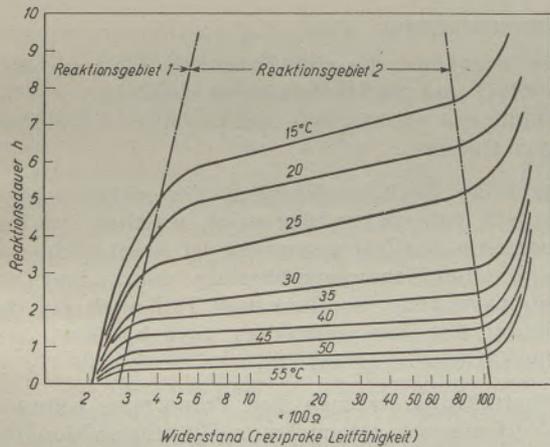


Abb. 2

Wir stellen uns die beiden Vorgänge daher wie folgt vor:

In der ersten Stufe, unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten, zerfallen die Gitterblöcke in die Mosaik entlang ihrer Gitterfehlbaustellen unter Bildung einer vorübergehend übersättigten MgO (bzw. Mg(OH)₂)-Lösung bzw. unter Bildung eines (löslichen) Komplexsalzes.

In der zweiten Stufe lagern sich sowohl aus dem MgO entstandenes Mg(OH)₂ als vielleicht auch MgSO₄, in Nebervalenzbindung an die Fehlstellen der Mosaik an; Wasser greift langsam weitere Mengen von MgO unter Bildung von neuem Mg(OH)₂ an, das entstandene primäre und sekundäre Gel koagulierte unter den Erscheinungen der „inneren Austrocknung“ und bewirkt langsam unter Neubildung des Gesamtverbandes die eigentliche Verfestigung.

Die Wirkung der Salzkomponeute beruht danach im wesentlichen auf einer Vergrößerung der Auflösung des Mg(OH)₂, das den Brückenstellen entstammt; beim Einbringen von MgO in Wasser kann

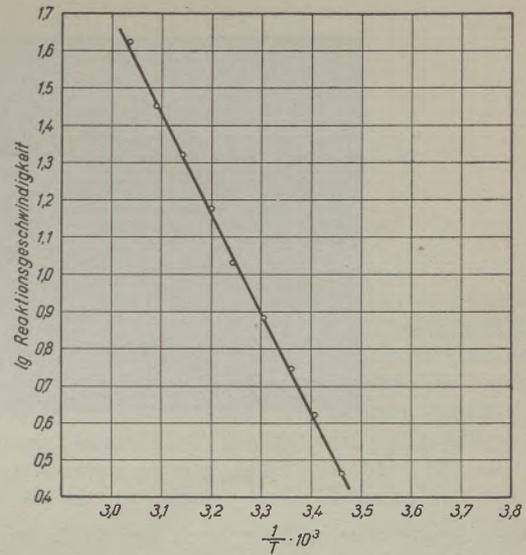


Abb. 3

dieser Vorgang nicht so großen Umfang annehmen, der Zement erreicht zwar eine gewisse Festigkeit, doch liegt diese weit unter den sonst erreichbaren Werten.

Bringt man künstlich mehr Mg(OH)₂ ein, als sich von selbst mit Wasser bilden kann, dann wird hierdurch der Vorgang 2 etwas begünstigt; dies ist bei den von Vournazos (12) beschriebenen Sorelzementen offenbar der Fall. Aber diese weisen nur kleine Festigkeiten auf, bzw. erreichen größere Werte erst nach sehr langer Reaktionsdauer.

Drückt man umgekehrt den Betrag an Mg-Ion durch Erhöhung des pH-Wertes des Wassers absichtlich herab, dann wird nicht nur der Umfang und die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Vorganges verringert, sondern als Folge hiezu auch der des Vorganges 2, d. h. die künstliche Erhöhung des pH-Wertes verlängert die Abbindezeit und verringert die mechanische Festigkeit des Zementes.

Das Umgekehrte tritt bei Erniedrigung des pH-Wertes ein, doch ist die dauernde Aufrechterhaltung bei Anwesenheit von MgO nicht möglich, es sei denn, man wendet besondere Kunstgriffe an.

Den Quellvorgang von aktivem MgO in einer MgSO₄-Lösung zeigen die beiden folgenden Mikrofotografien (Abb. 4 und 5).

Ein Pulverpräparat von aktivem MgO ist in eine 15%ige MgSO₄-Lösung eingebracht worden und (Abb. 4) unmittelbar darauf aufgenommen. Der Zutritt der Lösung und die damit verbundene Bildung von Mg(OH)₂ ist hauptsächlich entlang der Kristallkorngrenzen möglich; entlang dieser wird das Korn gesprengt.

Die Volumenvergrößerung nach dreitägiger Lagerung desselben Kornes zeigt Abb. 5.

Was nun den Einfluß der Salzlösung selbst betrifft, so scheint es sich nicht bloß darum zu handeln, daß diese befähigt ist Mg(OH)₂ unter Komplexbildung

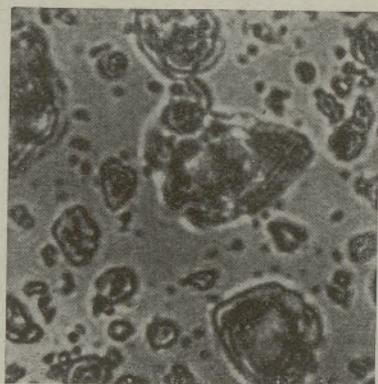


Abb. 4 (1500×)

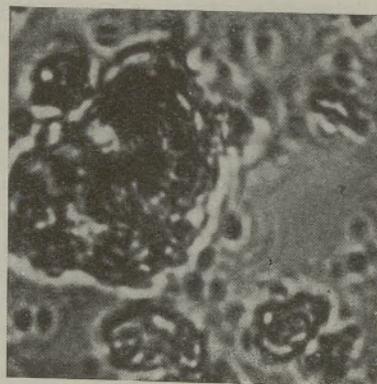


Abb. 5 (1500×)

zu lösen, sondern es muß ihr auch eine Rolle innerhalb des Geschehens beim Vorgang 2 zugesprochen werden. Die Festigkeit des Zementes ändert sich nämlich bei Änderung des Kations bei äquivalenten Lösungen, u. zw. ist sie um so größer, je kleiner der Ionenradius des verwandten Kations ist:

TABELLE 2:

Kation	Ionenradius Å	Zementfestigkeit in %
Mn	0,46	100
Mg	0,65	98
Ni	0,69	93
Zn	0,74	87
Fe	0,75	82

Die in dieser Tabelle angeführten Sulfate haben sehr ähnliche Gitterkonstante, kristallisieren isomorph, so daß Einflüsse von dieser Seite her kaum in Frage kommen dürften; da sich solche dennoch geltend machen, muß gefolgert werden, daß auch die Salzkomponente selbst bei der Verfestigung eine Rolle spielt; allerdings muß noch untersucht werden, inwieweit Änderungen im Lösungsvermögen für das $Mg(OH)_2$ eine Rolle spielen. Es wird hier in der Auffassung der Wirkung der Salzkomponente nur insoweit von der bisherigen abge-

wichen, als ihr auf Grund der eigenen Arbeiten die direkte Ursache der Verfestigung abgesprochen wird.

Zusammenfassung:

Die Vorgänge, die sich beim Mischen von aktivem MgO und $MgSO_4$ -Lösungen abspielen, werden an Hand von chemischen und physikalischen Messungen studiert.

Die hohe Reaktionsfähigkeit des aktiven MgO (kaustisch gebrannter Magnesia), welches aus kristallisiertem $MgCO_3$ gewonnen ist, wird nicht nur auf die Oberflächenvergrößerung durch den Dissoziationsvorgang, sondern zum Teil auch auf die Erhöhung des Energieinhaltes zurückgeführt, der infolge Gitterstörung auftritt.

Feinstrukturaufnahmen von Präparaten während der Verfestigung zeigen keine Gitterneubildungen, so daß diese nicht auf das Entstehen neuer chemischer Verbindungen zurückgeführt werden kann.

Konduktometrische Messungen ergeben eine Teilung in zwei bis drei nacheinander ablaufende Einzelvorgänge; der Lösung wird in der Hauptsache eine Erhöhung der Bloßlegung der MgO -Mosaik zugeschrieben; die Verfestigung wird als Rekristallisationsvorgang sowie als teilweise Nebenvalenzbindung mit $Mg(OH)_2$ bzw. dem $MgSO_4$ aufgefaßt. Im allgemeinen wird Parallelität mit den Vorgängen bei $MgO-MgCl_2-H_2O$ -Mischungen angenommen.

Literaturnachweis

- (1) R. Grün, Baumarkt 1925, 1009. A. Krieger, Tonindustrie 54, 577, 1930. L. Jesser, Zement, 23, 514, 1934. A. Rodt, Tonindustrie 65, 61, 1941. „Magnesit und Steinholz“ 2. Auflage 1948 herausgegeben von der Steirischen Magnesit Industrie A.-G.
- (2) W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta 9, 1081, 1926; 10, 140, 1927; 13, 1380, 1930.
- (3) W. Büssem und F. Köberich, Z. phys. Chem. (B) 17, 310, 1932.
- (4) R. Fricke und J. Lüke, Z. Elektrochem. 41, 174, 1935.
- (5) F. Kahler, Radex-Rundschau 1, 50, 1947.
- (6) M. v. Ardenne und D. Beischer, Z. Elektrochem. 46, 270, 1940.
- (7) A. Smekal, Ann. Phys. 83, 1202, 1927; A. v. Buzagh, Colloidic, 1936, 51 ff.
- (8) Zusammenfassend in G. M. Schwab, Handbuch der Katalyse Bd. VI.
- (9) W. Busch, Z. Anorg. Chem. 161, 161, 1927.
- (10) s. dazu Portoni in „Magnesit und Steinholz“ l. c.
- (11) E. Hajek, Monatshefte f. Chem. 77, 58, 1947.
- (12) R. Vournazos, Angew. Chem. 53, 186, 1940