

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 16.

Die Werthbestimmung von Mergeln für hydraulische Zwecke durch chemische Analyse.

Von

G. Lunge und M. Schochor-Tscherny.

Man ist heut wohl darüber einig, dass man, um die Brauchbarkeit eines Mergels als Rohmaterial für Cement zu ermitteln, folgende Factoren kennen sollte: die chemische Zusammensetzung des Mergels, das Mischungsverhältniss zwischen Calciumcarbonat und Thon¹⁾; die Zusammensetzung des Thons; ob er aus Silicaten oder vorwiegend aus freier Kieselsäure besteht; die Form, in welcher diese letztere auftritt; ob es „Staubsand“, „Streusand“, grober Sand oder endlich amorphe Kieselsäure ist. Auch sollte man den Feinheitszustand der Gemengtheile kennen und wissen, ob sie in homogener oder nicht homogener Mischung vorhanden sind. Die ersten beiden Fragen können wir durch die gewöhnliche chemische Analyse beantworten. Die Lösung der dritten Frage, die nach der Zusammensetzung des Thons und nach der Form, in welcher die Kieselsäure auftritt, kann dagegen nur unvollständig erreicht werden. Zur Entscheidung dieser Frage besitzt man bisher folgende Methoden. Der Mergel wird mit Salzsäure behandelt, der unlösliche Thon wird mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und der ausgewaschene Rückstand mit Soda behandelt, wodurch die freigewordene Kieselsäure in Lösung geht; der Rest wird dann als Quarz betrachtet, welcher auf seine Feinheit durch eine Schlämoperation geprüft wird²⁾. Eine andere Methode, die wir einer Privatmittheilung von Herrn Dr. Heintzel entnommen haben³⁾, besteht darin, dass man statt Schwefelsäure den Thon mit rauchender Salpetersäure zersetzt und den Rückstand dann mit Kali-

lauge behandelt. Diese Methoden sind nicht fehlerfrei. Erstens ist der Unterschied zwischen Quarz und amorpher Kieselsäure in ihrem Verhalten beim Brennen, wie wir später sehen werden, kein sehr grosser. Zweitens wird die amorphe Kieselsäure, wenn sie in wasserfreiem Zustande vorhanden ist, was leicht vorkommen kann (denn die Mergel enthalten oft sehr wenig Wasser), bei dieser Behandlung mehr oder weniger mit dem Quarze zurückbleiben. Der Feldspath ferner, der häufig im Mergel vorkommt und dessen Wirkung, wie Seger nachgewiesen hat (Jahrb. 1879, 588), eine ganz andere als die des Quarzes ist, wird ebenfalls als solcher zurückbleiben. Endlich kann uns eine Schlämoperation keinen ganz vollkommenen Begriff über den Grad der Feinheit des Sandes geben.

Für die vierte Frage, nämlich wie innig die Mischung von Thon und Kalk, und wie fein das Korn des ganzen Gemenges sei, kann man natürlich eine irgend genaue Lösung auf dem bisherigen Wege nicht erwarten. Die äussere Untersuchung mit bewaffnetem Auge gestattet es zwar, die mehr oder weniger groben Unregelmässigkeiten zu bemerken; eine richtige Einsicht in die Vollkommenheit der Mischung werden wir aber dadurch gewiss nicht gewinnen.

Wir sehen, dass, wenn wir auf jede einzelne der erwähnten Fragen zu antworten wünschten, wir mit unüberwindlichen Schwierigkeiten zu thun hätten. In der That sind wir noch immer gezwungen, rein empirische Proben anzustellen, um die Brauchbarkeit eines Mergels mit Sicherheit zu bestimmen. Solche Proben verlangen aber einen dazu passenden grossen Ofen, eine grössere Menge des betreffenden Mergels, die Apparate der Festigkeits-Anstalten, lange Zeitdauer und specielle Kenntnisse im Cementbrennen, denn unzweifelhaft gute Mergel können durch mangelhaftes Brennen oder durch unzweckmässige Behandlung nach dem Brennen als schlechte erscheinen. Der Zweck der nachstehenden Untersuchung war es nun, eine Methode auszuarbeiten, welche es gestatten sollte, mit den dem Chemiker im Laboratorium zu Gebote stehenden Mitteln die Qualität eines Mergels mit möglichster Sicherheit festzustellen.

¹⁾ Wir gebrauchen der Kürze wegen das Wort „Thon“ im Sinne der Cementpraxis, wo man darunter alles in Säuren Unlösliche, also auch reine Kieselsäure, versteht.

²⁾ Michaelis: „Die hydraulischen Mörtel“. Leipzig, 1864, p. 68, auch: Fresenius, Quantitative Analyse II, 331.

³⁾ Es möge uns auch an dieser Stelle gestattet sein, Herrn Dr. Heintzel, den besten Dank für sein freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Wenn ungeachtet der vielen bisher aufgestellten Theorien über die Erhärtung der hydraulischen Mörtel uns keine einzige ganz befriedigen kann, und wenn wir auch nicht mit voller Sicherheit sagen können, in welchen Verbindungen die Elemente eines hydraulischen Mörtels beim Austritt aus dem Ofen vorliegen, oder welche Veränderungen sie beim Anmachen mit Wasser erleiden, so unterliegt doch eines keinem Zweifel, nämlich, dass das Brennen in erster Linie eine Aufschliessung des „Thons“⁴⁾ durch den Kalk bezweckt; denn während der Thon einer rohen künstlichen oder natürlichen Mischung, gleichgiltig ob er wesentlich gebundene oder aber freie Kieselsäure enthält, gegen flüssige Reagentien unempfindlich ist, so verhält er sich nach dem Brennen ganz anders. Durch die Aufschliessung beim Brennen wird der wichtigste hydraulische Factor, die Kieselsäure, chemisch activ.

Wir werden also vermuthlich zu dem erstrebten Ziele kommen, wenn wir im Kleinen den Vorgang des Brennens nachahmen, indem wir dabei die Kieselsäure in den activen verbindungsfähigen Zustand überführen.

Es ist allgemein bekannt, dass bei der Aufschliessung von Silicaten die feine Vertheilung und innige Mischung der auf ein-

sammensetzung vorausgesetzt, ein Kriterium sein für seine Korngrösse, seine Homogenität und die Menge der activen Kieselsäure, das heisst überhaupt für seine praktische Brauchbarkeit.

Es handelte sich nun zunächst darum, ein Reagens zu finden, welches den Grad der Aufschliessbarkeit mit genügender Genauigkeit zu ermitteln gestattet. Wir glaubten zuerst ein solches in mässig verdünnter Salzsäure (1 Volumen rauchender Salzsäure und 3 Volumen H_2O) gefunden zu haben. Die Behandlung der Mergel mit Salzsäure nach dem Brennen ist, soweit wir ermitteln können, in der Literatur nur an einer Stelle (Stohmann-Kerl, Techn. Chem. 4. Aufl. II. 335) empfohlen worden. Aber die dort gegebene Vorschrift (es ist nicht einmal eine bestimmte Verdünnung der Salzsäure vorgeschrieben) ist durchaus ungenügend, um darauf eine genaue Methode basiren zu können. Unter den überaus zahlreichen Analysen von Cementen und Cementmergeln, die in der Literatur zerstreut sind, haben wir in der That keine gefunden, bei der obige Probe für die Werthbestimmung eines Mergels angewandt worden wäre. Sie ist auch, wie wir sehen werden, für sich durchaus ungenügend, um ein richtiges Bild zu liefern.

Tabelle I.

Analysen von rohen Mergeln.

	A	B	C	D	E	F	G	H
In verdünnter Salzsäure löslich	SiO_2 0,466 Al_2O_3 0,104 Fe_2O_3 1,055 CaO 38,925 MgO 0,375	0,643 0,657 0,943 30,254 1,138	0,288 0,384 0,597 38,035 1,413	0,649 0,588 1,264 42,278 0,676	0,507 0,099 1,489 43,887 0,968	0,328 0,501 1,017 48,770 0,811	1,330 1,917 2,019 41,331 2,210	0,513 0,191 1,319 46,366 1,381
In verdünnter Salzsäure unlöslich	SiO_2 21,993 Al_2O_3 3,411 Fe_2O_3 0,892 CO_2 30,785	35,698 3,019 1,098 24,620	26,007 1,154 0,600 31,439	12,491 4,945 — 33,576	10,713 3,196 0,536 34,989	7,020 1,598 0,499 38,680	14,274 1,206 1,206 30,723	7,385 2,604 0,691 36,793
H_2O + Bitum.	0,770	0,640	—	2,939	1,536	—	2,795	1,872
Alkalien und Verlust	1,224	0,564	0,083	0,147	1,066	—	0,138	—

ander wirkenden Körper von grösster Bedeutung sind. Was z. B. bei der Aufschliessung eines gepulverten Minerals durch Schmelzen mit Soda zutrifft, das wird auch bei derjenigen von Thon durch Kalk in dem beide Körper enthaltenden Mergel gelten, um so mehr, als hier gar kein Schmelzen eintritt oder eintreten darf. Wenn wir daher die zu prüfenden Mergel bei einer und derselben Temperatur eine gleiche Zeit lang brennen und dann den Grad der Aufschliessbarkeit bestimmen, so kann das, gute Zu-

Zur Prüfung dieser Methode haben wir eine Anzahl von uns analysirter Mergel⁵⁾ fein pulverisirt im Platintiegel bei verschiedenen Temperaturen geglüht und mit Salzsäure von obiger Concentration behandelt. Die Mergel haben folgende Zusammensetzung (Tabelle I und II):

⁵⁾ Die Analysen wurden im Allgemeinen nach Fresenius angestellt, doch wurde die Kohlensäurebestimmung nach der gasvolumetrischen Methode von Lunge und Marchlewski ausgeführt; die Alkalien wurden nicht bestimmt, weil diese umständliche Arbeit für den vorliegenden Zweck unnöthig schien.

⁴⁾ Natürlich in dem oben erklärten Sinne des Wortes „Thon“.

Tabelle II.

Berechnung derselben Mergel auf gebrannten Zustand
(nach Austreibung von Kohlensäure und Wasser).

	A	B	C	D	E	F	G	H
Ca O	56,886	39,793	55,476	66,102	68,022	78,431	61,130	73,970
Si O ₂	32,810	48,623	38,353	20,698	17,676	11,983	23,533	12,822
Al ₂ O ₃	5,128	4,912	2,242	8,715	5,191	3,423	4,757	4,537
Fe ₂ O ₃	2,857	2,731	1,747	1,991	3,190	2,472	4,862	3,263
Mg O	0,547	1,523	2,061	1,065	1,525	1,323	3,332	2,292
Ca SO ₄	—	1,663	—	1,197	2,716	2,676	2,184	3,166
Alkalien u. s. w.	1,772	0,755	0,121	0,232	1,680	—	0,202	—

Wie man sieht, ist die Menge des in verdünnter Salzsäure löslichen Theiles des „Thons“ eine sehr geringe. Es wurde nun zunächst versucht, wie weit die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure durch das Glühen verändert wird. Von allen Proben wurden 1,5 bis 2 g im Platintiegel einige Zeit geglüht und die Masse dann vier Mal mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) ausgekocht. Im Filtrat wurden dann Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde bestimmt. Das Glühen wurde bei Rothglut und bei Weissglut vollzogen und jedesmal zwei Proben, im Ganzen also von jeder Sorte vier Proben ausgeführt. Folgendes sind die nach dem Glühen in Säurelösung gegangene Mengen von Kieselsäure, berechnet als Procent des rohen Mergels.

werden, zu niedrig ausgefallen. Der Grund davon ist folgender: Die Säuren sind eigentlich gar keine Reagentien für die verbindungsfähige Kieselsäure; der Feuerstein und Opal, die von Säuren gar nicht angegriffen werden⁶⁾, geben, wie Fuchs, Rivot und Chatonez⁷⁾ nachgewiesen haben, mit Kalk unter Wasser gemischt ausgezeichnete Wassermörtel. Landrin⁸⁾ hat analoge Versuche mit Puzzolanen angestellt; wenn er sie mit Säuren behandelte und die in Säuren unlösliche Kieselsäure mit Kalk zusammenbrachte, bekam er unter Wasser sehr gut erhärtende Producte. Er nannte diese unlösliche Kieselsäure „silice hydraulique“ und wollte ihre Existenz in allen hydraulischen Mörteln nachweisen. Die Löslichkeit der

Tabelle III.

Erhitzen der Mergel 1½ Stunden auf Rothglut.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Si O ₂ lösl. in verdünnter Salzsäure Vers. 1	4,05	3,97	4,58	6,30	6,74	4,59	7,80	5,96
„ 2	4,45	4,55	4,19	5,62	6,59	4,37	8,43	6,14
Mittel	4,25	4,26	4,39	5,96	6,66	4,48	8,12	6,05
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ lösl. in Salzsäure Vers. 1	4,55	4,28	1,80	5,10	5,04	3,39	—	4,85
„ 2	4,79	4,49	1,69	5,19	4,81	3,34	6,02	4,76
Mittel	4,68	4,39	1,75	5,14	4,93	3,37	6,02	4,80

Tabelle IV.

Erhitzen der Mergel ¾ Stunden auf Weissglut.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Kieselsäure lösl. Vers. 1	7,54	10,85	9,65	5,85	4,58	5,69	9,57	6,30
„ 2	8,30	12,17	7,62	6,18	4,23	5,45	8,84	5,79
Mittel	7,92	11,51	7,29	6,02	4,40	4,40	9,20	6,04
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ lösl. Vers. 1	5,00	4,42	1,86	5,68	4,99	3,47	6,12	4,87
„ 2	5,11	4,27	1,77	5,51	4,99	3,47	6,08	4,98
Mittel	5,05	4,35	1,82	5,60	4,99	3,47	6,10	4,92

Wir müssen hieraus schliessen, dass man auf diesem Wege kein richtiges Resultat erzielen kann. Erstens sind die Differenzen zwischen zwei Versuchen bei den Bestimmungen in Tab. III, obwohl sie mit aller Vorsicht ausgeführt wurden, zu gross. Zweitens ist die dadurch gefundene Menge von löslicher Kieselsäure, wie wir bald sehen

SiO₂ in Säuren hängt vielmehr mit dem Gehalte derselben an gebundenem Wasser zusammen. Die Gallerte, die wir aus Was-

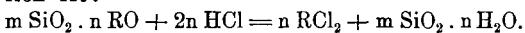
⁶⁾ Rammelsberg: „Handbuch der Mineral Chemie“, Leipzig 1875, S. 164.

⁷⁾ Michaelis: „Die hydraul. Mörtel“, S. 30 bis 33.

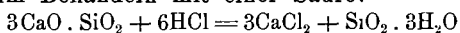
⁸⁾ Compt. r. 96, 156.

serglas durch Zersetzung mit genügend verdünnter Säure erhalten, ist in der letzteren sehr leicht löslich. Indem sie aber Wasser verliert, was schon in einer genügend trockenen Atmosphäre leicht geschieht, wobei sich andere Hydrate bilden, wird sie schwerer löslich und bei 100°, wo sie noch 6,75 Proc. Wasser enthält, was ungefähr der Formel $4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, wird ihre Löslichkeit vollständig aufgehoben, worauf sich ja die quantitative Bestimmung der Kieselsäure gründet. Ihre Verbindungsfähigkeit hat sie aber dadurch noch nicht verloren.

Wenn die hydraulischen Mörtel in Säuren leicht löslich sind, so erklärt sich dies dadurch, dass die im Feuer gebildeten Salze durch die Säure zersetzt werden, wobei die Kieselsäure in diejenige Hydratform übergeht, welche dem betreffenden Salze entspricht, wie aus folgender Formel ersichtlich ist:



Diese Hydrate sind noch so reich an Wasser, dass sie in Säuren leicht auflösbar sind. Dadurch erklärt sich auch vermuthlich die Thatsache, dass die Portland-Cemente viel leichter und vollständiger in Säuren löslich sind, als die Roman-Cemente und eigentlichen hydraulischen Kalke. Trotz aller sonstigen Meinungsverschiedenheiten sind doch die meisten Forscher darüber einig, dass mit steigender Temperatur die Verbindungen zwischen Kalk und Kieselsäure und Kalk und Silicaten einen mehr basischen Charakter annehmen, denn während die hydraulischen Kalke und Roman-Cemente viel freien Kalk enthalten, sind die Portlandcemente von letzterem so gut wie frei. Nehmen wir also z. B. mit Le Chatelier (Ib. 1892, 662) das Vorhandensein einer Verbindung von der Formel $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ im fertigen Cemente an, so sehen wir, dass beim Behandeln mit einer Säure:



die Kieselsäure sich als ein Trihydrat abscheidet, das sich in der überschüssigen Säure sehr leicht auflösen wird. Die bei niedriger Temperatur gebrannten, hydraulischen Mörtel bestehen aus Verbindungen von mehr saurem Charakter und scheiden mit Säuren die Kieselsäure weniger hydratisirt ab, weshalb sie auch in Säuren schwieriger löslich ist. Das Brennen aber, welches wir bei unserer Methode vornehmen, bezweckt weder die Erzeugung von diesen hochbasischen, noch von weniger basischen Silicaten. Wir wollen uns bloss überzeugen, ob die Kieselsäure oder die Silicate, die wir durch die chemischen Analysen gefunden haben, noch als inactive, todte Masse im Mergel vorhanden

sind, oder ob sie vielmehr mit dem Kalke leicht eine Verbindung eingehen können, wobei es aber für uns gleichgiltig ist, ob sich schon solche Salze von Kalk und Kieselsäure, welche die Eigenschaft besitzen, im Wasser zu erhärten, oder anfangs Silicate von mehr saurer Natur, die diese Eigenschaft noch nicht besitzen, gebildet haben. Mit einem Worte, wir wollen die unaufgeschlossene Kieselsäure von der aufgeschlossenen, verbindungsfähigen Kieselsäure (beide sowohl im freien Zustande wie als Silicate) in der gebrannten Masse trennen. Zu diesem Zwecke wenden wir eine weitere Behandlung mit Alkalien an. Die Löslichkeit der Kieselsäure in Alkalien geht Hand in Hand mit ihrer Verbindungsfähigkeit. Feuerstein und Opal, die mit Kalk vorzügliche Erhärtungsproducte liefern, werden nach Rammelsberg, a. a. O. S. 114, von Alkalien beträchtlich aufgelöst, während der Quarz, der in Alkalien unlöslich ist, mit dem Kalk nach Fuchs (l. c.) keine erhärtenden Producte gibt. Eine Behandlung mit Alkalien allein genügt aber nicht, da wir auch die aufgeschlossenen Basen in Lösung führen müssen. Wenn wir also den gebrannten Mergel erst mit Salzsäure und dann mit Alkalien behandeln, so müssen wir in den beiden Flüssigkeiten die gesammte aufgeschlossene Kieselsäure und Silicate finden, während das unaufgeschlossene Silicat und die unlösliche Kieselsäure als Rückstand bleiben.

Wir haben nun die ersten der oben angeführten Mergel dieser Operation unterworfen. Das Glühen wurde mit derselben Flamme bei ganz gleichen Versuchsbedingungen wie früher ausgeführt. Nach dem Glühen wurde der Mergel 3mal mit je 20 cc verdünnter Salzsäure (1:3) auf dem Luftbade zum gelinden Sieden erhitzt, 5 Minuten dabei erhalten, filtrirt und gewaschen. Der Rückstand sammt Filter wurde 3mal mit je 20 cc 5 proc. Natriumcarbonatlösung je 10 Minuten lang auf dem Luftbade gekocht; das vierte Mal, um vollständig sicher zu sein, dass die sämmtliche aufgeschlossene Kieselsäure in Lösung gegangen ist, wurde der Rückstand mit 20 cc einer 30 proc. Soda-lösung gekocht und gewaschen. Darauf wurden beide Flüssigkeiten zusammengebracht, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, auf 130—150° erhitzt, mit Salzsäure und dann mit heissem Wasser übergossen, die Kieselsäure abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Wir erhielten nun folgende Mengen von löslicher Kieselsäure, in Procenten des rohen Mergels ausgedrückt:

Tabelle V.

Mergel 1½ Stunden auf Rothglut erhitzt.

Mergel	A	B	C
Versuch 1 . .	11,54	12,68	6,07
- 2 . .	11,89	13,09	6,13
Mittel	11,71	12,89	6,09

Tabelle VI.

Mergel ¾ Stunden auf Weissglut erhitzt.

Mergel	A	B	C
Versuch 1 . .	20,60	26,17	19,39
- 2 . .	20,42	25,90	18,99
Mittel	20,51	26,04	19,19

Beim Vergleich dieser Tabelle mit der vorigen ergibt sich, dass die Resultate wesentlich andere sind. Während z. B. Mergel A von seinen 22,46 Proc. Kieselsäure nach dem Erhitzen auf Weissglut nur 7,92 Proc. an verdünnte Salzsäure abgibt, so steigert sich die Löslichkeit bei der nachfolgenden Behandlung mit Sodalösung auf 20,50 Proc. Kieselsäure. Auch stimmen die einzelnen Versuche untereinander mit befriedigender Genauigkeit überein.

Wir haben als alkalisches Lösungsmittel aus folgenden Gründen das Natriumcarbonat gewählt. Erstens besitzt es schon von vornherein die grosse (für die Genauigkeit der Arbeit doch recht wichtige!) Annehmlichkeit, dass man dabei die Filtrationen und Auswaschungen viel leichter als bei Ätznatron vornehmen kann. Zweitens ist die Löslichkeit des Quarzes selbst in Aetznatron eine viel zu grosse. Ein aus fast reinem Quarz bestehender Sand gab nach dreimaligem Behandeln mit je 20 cc einer 5 proc. Natriumcarbonatlösung 0,24 Proc. Kieselsäure an diese ab; nach sechsmaligem Behandeln mit derselben Lösung 0,37 Proc. Kieselsäure. Nach viermaligem Behandeln mit je 20 cc einer 5 proc. Ätznatronlösung gab er jedoch schon 3,03 Proc. lösliche Kieselsäure ab. Die Soda wird also bei unserer Behandlung die unaufgeschlossene Kieselsäure fast quantitativ zurücklassen, während dies bei Ätznatron nicht eintreten würde.

Wir können mithin diese Methode dazu verwenden, um die zwei Arten der Kieselsäure in Mergeln nach dem Brennen mit genügender Genauigkeit zu trennen.

Synthetische Versuche. Bevor wir die Anwendbarkeit unserer Methode für die Mergel einer Prüfung unterwarfen, wollten wir das Verhalten der in drei Formen im Mergel vorkommenden Kieselsäure im Feuer für sich studiren. Die Mergel enthalten die Kieselsäure entweder als amorphe oder als

Quarz, oder chemisch an Thonerde gebunden. Wie diese drei Formen der Wirkung des Kalkes im Mergel beim Brennen unterliegen, und wie sie sich gegenseitig beeinflussen, wollten wir durch synthetische Versuche, nämlich durch Bereitung künstlicher Mischungen feststellen. Als Ausgangsmaterialien für die zu diesem Zwecke angestellten Versuche dienten folgende: Carrarischer Marmor, „chemisch-reine“ Thonerde, dito Eisenoxyd, Magnesit, Quarz, amorphe Kieselsäure (aus Wasserglaslösung mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen, in Kalilauge aufgelöst und wieder mit Salzsäure gefällt), Kaolin, chemisch-reines Natrium- und Kaliumcarbonat. Alle, auch die als „chemisch-rein“ bezogenen, wurden genau analysirt und alle Verunreinigungen in Rechnung gezogen. Sie wurden, soweit nöthig, zerstoßen und durch ein Sieb von 900 Maschen auf 1 qcm durchgeseiht. Mit diesen Materialien haben wir zwei Reihen von Versuchen aufgestellt. In der ersten Reihe, wo wir nur mit Sand und amorpher Kieselsäure arbeiteten, sind die Gewichtsmengen der einzelnen Gemengtheile unter Berücksichtigung ihrer Verunreinigungen so genommen, dass die Mischung im gebrannten Zustande folgende Zusammensetzung hatte:

Si O ₂	21,29 Proc.
Al ₂ O ₃	9,01
Fe ₂ O ₃	3,25
Ca O	62,49
Mg O	2,67
Na ₂ O	0,69
K ₂ O	0,60

In der anderen Reihe von Versuchen, wo auch Kaolin angewendet worden war, musste die Zusammensetzung wegen der zu grossen Menge von Thonerde geändert werden. Bei Ausführung der Versuche wurde dafür Sorge getragen, dass die Versuchsbedingungen möglichst dieselben blieben. Die Gemengtheile wurden anfangs trocken mit dem Spatel zehn Minuten gemischt, dann (als sich dies als ungenügend herausstellte) zu einem Brei angemacht und in der Reibschale mit dem Pistill ebenfalls zehn Minuten gut durchgearbeitet. Zur Erzielung einer constanten Temperatur wurde der Tiegel in einen Gasofen gestellt, der durch Scharmottemäntel möglichst vor Wärmeverlust geschützt war. Durch Benutzung immer desselben Intensivbrenners bei gleicher Gashahnstellung wurden die Temperaturschwankungen auf ein Minimum reducirt. Die Temperatur beim Brennen liegt, wie wir weiter unten sehen werden, nach den Seger'schen Kegeln bei 1020°, nach dem Victor Meyer'schen Luftpyrometer aber 100° höher. Das Brennen dauerte immer zwei Stunden. Ein Beispiel möge die Ausführung der Versuche zeigen.

Versuch 3. Es wurde abgewogen:

Marmor	3,4377 g
Thonerde	0,4353
Eisenoxyd	0,0978
Magnesit	0,1406
Natriumcarbonat	0,0360
Kaliumcarbonat	0,0263
Sand	0,3166
Amorphe Kieselsäure	0,3878

alles gut zusammengemischt, in einen gewogenen Platintiegel gebracht, während einer halben Stunde die Temperatur durch einen gewöhnlichen Bunsenbrenner langsam gesteigert, dann der Tiegel in den Ofen eingestellt und zwei Stunden geglüht. Um mit derselben Portion gleichzeitig zwei Versuche ausführen zu können, verfahren wir folgenderweise: Nach dem Brennen wurde der Tiegel sammt Inhalt gewogen, ungefähr die Hälfte des Inhaltes in eine Porzellanschale gebracht und wieder gewogen. Der Rest wurde dann in eine zweite Porzellanschale gebracht. Die Behandlung mit Salzsäure und Soda und die Bestimmung der Kieselsäure geschahen, wie oben angegeben.

Es wurden folgende Versuche angestellt, deren Resultate folgende waren:

Tabelle VII.

Aufschliessbarkeit der verschiedenen Formen von Kieselsäure in synthetischen Cementmischungen.

Ver- such No.	Form der Kieselsäure		Mischung	Feinheitgrad der Kieselsäure	Aufge- schlossene Kieselsäure in Proc. der Gesamt- kieselsäure
	Quarz	Amorphe			
1	100	0	trocken	900 Maschen	38,32
2	75	25	-	-	44,72
3	50	50	-	-	45,15
4	25	75	-	-	46,53
5	0	100	-	-	57,70
6	100	0	nass	-	40,65
7	0	100	-	-	66,75
8	100	0	-	4900 Maschen	55,54
9	100	0	-	feinst geschlämmt	83,64 ⁹⁾
10	100	0	-	900 Maschen	41,52 ¹⁰⁾

Von diesen Versuchen waren die sechs ersten noch mit trockener Mischung angestellt und daher nicht ganz maassgebend; alle folgenden mit nasser Mischung.

Bei näherer Betrachtung dieser Resultate gelangen wir zu folgendem Schlusse:

Wie sehr sich auch die amorphe Kieselsäure und der Quarz auf nassem Wege von einander unterscheiden, so zeigen sie doch in ihrem Verhalten im Feuer keine grosse Abweichung von einander. Vielmehr spielt hinsichtlich ihres Verhaltens zum Kalk im

⁹⁾ Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns, dass der geschlämte Quarzsand nicht etwa viel reicher an Thonerde als der gesiebte war. Er enthielt 1,12 Proc. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

¹⁰⁾ Brenndauer in diesem Falle 4 Stunden.

Feuer die Feinheit der Zertheilung bei beiden Modificationen der Kieselsäure die wichtigste Rolle. Zwar gibt bei gleichem Korn und gleicher Mischungsart amorphe Kieselsäure in dem gebrannten Producte stets mehr lösliche SiO_2 als Quarz, und Mischungen aus beiden Formen zeigen ein dementsprechendes Verhalten, aber bei genügend feinem Korne schliesst sich selbst reiner Quarz zum allergrössten Theile auf (Vers. 9) und zwar weit mehr als amorphe SiO_2 bei geringerem, wenn auch an sich schon sehr hohem Feinheitsgrade (Vers. 7). Die Activität der amorphen Kieselsäure hängt von ihrem Wassergehalte ab. Wir sahen, dass sie bei 100° die Löslichkeit in Säuren verliert; bei höherer Temperatur erhitzt, geht auch ihre Löslichkeit in Alkalien zum grössten Theil verloren. Die Kieselsäure besitzt die Fähigkeit, sich mit Wasser langsam zu hydratisiren. Bei noch weiterem Erhitzen wird auch die letztere Eigenschaft vollständig aufgehoben, indem sie in die krystallinische Modification übergeht (Senarmont, Pogg. Ann. 108, 4; Krustschow, C. r. 104, 602¹¹⁾).

In unserer Mischung wird die amorphe Kieselsäure beim Brennen ihr Wasser verlieren, ehe noch ihre Activität zum Kalk zur Geltung kommen kann. Sie wird daher nicht mehr viel vom Quarzsand abweichen, und hieraus erklären sich die von uns gefundenen Versuchsergebnisse mit vollständiger Deutlichkeit. Übrigens haben schon Berthier und Fuchs (Michaelis S. 29) durch Glühen verschiedener Mischungen von Kalk und Quarz Producte erhalten, die unter Wasser gut erhärteten und auch spätere Versuche, wie die von Schott (Jahresb. 1889, 834) haben gezeigt, dass man feinst vertheilten Quarz selbst für die Portlandcement-Mischung brauchen kann.

Um das Verhalten der chemisch gebundenen Kieselsäure im Feuer zu untersuchen, benutzt wir genau analysirten Kaolin, dem wir Kaliumcarbonat zusetzten, und womit wir eine Mischung darstellten, deren Zu-

¹¹⁾ Nur dadurch scheint es möglich, das Verhalten des Feuersteins, Chalcedons u. s. w. zu erklären, die ihrem specifischen Gewichte nach (2,6) zu den quarzigen Kieselmineralien, ihrer Affinität nach aber zu den Alkalien, und Kalk zu den opalartigen gerechnet werden müssen. Diese Thatsache veranlasste noch Michaelis, drei Arten von Kieselsäure zu unterscheiden: die quarzige, opalartige und intermediäre Kieselsäure (Michaelis, S. 27). Es scheint aber, dass das abweichende Verhalten dieser Mineralien sich auf die schon in ihnen vorhandene geringe Menge Wasser und auf ihre Fähigkeit, sich in wässriger Lösung noch weiter zu hydratisiren, zurückführen lässt. Der Feuerstein und Chalcedon enthalten immer noch 1,4 bis 2,6 Proc. Constitutionswasser, während der echte Bergkrystall keine Spur Wasser besitzt (Rammelsberg, S. 163).

sammensetzung im gebrannten Zustande folgende war:

Si O ₂	20,92 Proc.
Al ₂ O ₃	16,44
Fe ₂ O ₃	1,25
Ca O	59,28
Mg O	0,57
Na ₂ O + K ₂ O	1,54

Die Versuche damit wurden bei ganz denselben Umständen wie früher ausgeführt, der erste mit reinem Kaolin und Kalk. In den folgenden wurde der Zusatz von Kaolin allmählich vermindert und durch ein seiner Zusammensetzung entsprechendes Gemenge von freier Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, Magnesia und Alkalien ersetzt, wobei jedesmal zum Vergleich die entsprechenden Versuche mit amorpher Kieselsäure und Sand ausgeführt wurden. Wir stellen hier die Resultate tabellarisch zusammen.

Tabelle VIII.

Aufschliessbarkeit von gebundener Kieselsäure.

Versuch No.	Kaolin	Ersatz durch künstliche Mischungen, die Si O ₂ enthalten als		Aufgeschlossene Si O ₂
		Quarz	amorphe Si O ₂	
1	100	0	0	99,15 Proc.
2	75	0	25	87,55
3	75	25	0	79,74
4	50	0	50	73,84
5	50	50	0	62,30
6	0	0	100	55,94
7	0	100	0	41,06

Aus diesen Versuchen können wir Folgendes entnehmen. Versuche 6 und 7 zeigen, dass die Aufschliessbarkeit der amorphen Kieselsäure und des Quarzes merkwürdigerweise fast dieselbe wie bei früheren Versuchen geblieben ist, obwohl die Mischung eine andere ist. Von grosser Bedeutung ist Versuch 1. Während von der amorphen Kieselsäure nur bis auf 65,94 Proc. in Lösung gegangen ist, hat sich die chemisch gebundene Kieselsäure fast vollständig aufgeschlossen. Die dazwischen liegenden Versuche No. 2 bis 5 können uns dies bestätigen; natürlich wirkt auch hier Quarz immer noch mehr herabstimmend als amorphe Kieselsäure. Wir werden bald den Grund sehen, warum es sich so verhält.

Nach Le Chatelier (C. r. 104, 1443; 1517) verliert der Thon für sich erhitzt sein Constitutionswasser erst gegen 700°, wobei er sich zersetzt. Wenn daher der Thon mit Kalk gebrannt wird, so wird die erst bei so hoher Temperatur frei gewordene Kieselsäure (auch vielleicht das Aluminiumsilicat) als solche dem Kalke gegenüber, dessen Entstehung aus Calciumcarbonat ebenfalls

fortgeschritten ist (bei etwas über 800° ist sie beendet), eine viel grössere Affinität äussern. Es sei uns gestattet, hier einen Punkt zu berühren, der für die Praxis von grosser Wichtigkeit, der aber seitens der Theorie nicht genügend aufgeklärt worden ist.

Feichtinger (a. a. O. S. 99) sagt bei der Besprechung des Brennens der hydraulischen Mörtel Folgendes: „Im Allgemeinen lässt sich wohl sagen, dass wenn der in Säuren unlösliche Bestandtheil des Mergels ausschliesslich oder vorwiegend aus Kieselerde besteht, eine gelinde, aber anhaltende Hitze anzuwenden ist; enthälterausschliesslich oder vorwiegend Thon, so ist eine schärfere Hitze von kürzerer Dauer vorzuziehen; ferner, je höher der Silicatgehalt steigt, desto vorsichtiger ist der Brennprocess zu führen; die Mergel müssen um so schwächer gebrannt werden, je höher der Silicatgehalt steigt.“ Feichtinger gibt übrigens hierfür keinen Grund an. Bonnami¹²⁾ hebt ebenfalls diese aus der Praxis entnommene Thatsache hervor und will sie folgenderweise erklären. Indem er sich auf die von Le Chatelier angegebene Thatsache, dass der Thon sich erst gegen 700° zersetzt, stützt, sagt er: „Damit die ganze Masse des Ofens eine Temperatur von 800° bis 900° annehmen soll, eine Temperatur, bei welcher wir sicher sein können, dass die Zersetzung des Thones eine vollständige ist, ist unbedingt nothwendig, dass einige Partien einer Temperatur von 1000 oder 1200° ausgesetzt werden, wenn man will, dass auch in der Mitte die Stücke vollständig zersetzt seien; bei dieser Temperatur sind die Reactionen zwischen den Elementen des Thones und dem Kalke ausserordentlich lebhaft, deshalb muss man eine kurze Hitze anwenden. Wenn es sich aber um einen Mergel handelt, der neben dem Kalk ausschliesslich freie Kieselsäure enthält, so fängt die Reaction zwischen Kalk und Kieselsäure schon gegen 450° an, und wenn man die Temperatur erhöht, so wird der grösste Theil überbrannt.“

Unsere synthetischen Versuche zeigen gerade das Entgegengesetzte; nämlich wie fein auch die freie Kieselsäure in der Mischung sein möge, so wird ihre Affinität zum Kalke eine geringere sein als diejenige der Kieselsäure, die sich in Form von Thon vorfindet, obwohl wir einen so schwer schmelzbaren Thon wie Kaolin angewendet haben. Auch ist nicht klar, warum wir im zweiten Falle eine andauernde Hitze anwenden müssen.

¹²⁾ Fabrication et contrôle des chaux hydrauliques et des ciments. Théorie et pratique, par Bonnami. Paris 1888, S. 106.

Wir glauben eine richtigere Erklärung der obigen, von den Praktikern gefundenen Thatsachen geben zu können. Wir müssen aber zu den schon oben erwähnten Versuchen von Berthier zurückgreifen. Berthier¹³⁾ hat Versuche über das Verhalten im Feuer der in den hydraulischen Mörteln vorkommenden Verbindungen angestellt. In neuerer Zeit hat Landrin¹⁴⁾ theilweise diese Versuche wiederholt und bestätigt. Die Ergebnisse sind folgende: Eine Mischung von 3 Ca O und Si O₂ bleibt bei den höchsten Temperaturen pulvrig. Eine Mischung von 2 Ca O und Si O₂ bleibt nach zehnstündigem Glühen bei heller Rothglut ebenfalls pulvrig, zeigt aber ausnahmsweise verschlackende Stellen. Eine Mischung von Ca O und Si O₂ wird schon nach vierstündigem Glühen zusammengeschmolzen. Wir können noch hinzufügen, dass von den in der Natur vorkommenden fertigen Verbindungen von Kalk und Kieselsäure: Wollastonit, Ca O. Si O₂, und Okenit, Ca O . 2 Si O₂, der letztere leichter schmelzbar ist. Wir sehen daraus, dass, wenn die Kieselsäure im Verhältniss zum Kalk zunimmt (bis zu gewissen Grenzen), auch die Schmelzbarkeit der Masse wächst. Berthier hat auch das Verhalten von Mischungen von Kalk und Thonerde studirt. Es fand später auch Heldt, dass die Verbindungen von Kalk mit Thonerde viel schwerer schmelzbar sind als diejenigen von Kalk und Kieselsäure¹⁵⁾.

Bei der Beurtheilung der von Seger aufgestellten künstlichen Mischungsverhältnisse für die Normalkegel sagt Bischof Folgendes (Jahresb. 1888, 795):

„Wir wissen, dass die Thonerde ein absolutes Steigerungsmittel der Schwerschmelzbarkeit der Thone abgibt; dagegen ist die Kieselsäure nur ein relatives, d. h. letztere erhöht nur soweit die Schwerschmelzbarkeit, als sie für sich als überaus schwerschmelzbarer Körper sich behauptet; sie dient so lange als starres unschmelzbares Skelett für eine Thonmischung; tritt sie aber mit Hülfe stärkerer Erhitzung in chemische Verbindung mit der Thonerde ein und bildet mit den Flussmitteln Doppelsilicate, so bewirkt dieselbe nicht nur, sondern befördert die Schmelzbarkeit des Ganzen und zwar, ausgenommen ein sehr bedeutender Überschuss, mit der grössten Menge in um so ungleich stärkerem Maasse.“ Die Versuche von Berthier zeigen, dass dasselbe auch für unsere Mergel giltig ist.

Wir haben diese Betrachtungen voraus-

geschickt, um uns ein klares Bild über die Vorgänge beim Brennen zu machen und die angeführte Thatsache erklärlich zu machen. Wenn wir zwei Mergel (oder auch künstliche Mischungen) vor uns haben, bei denen das Verhältniss von Thon zum Kalk dasselbe ist, in dem einen Mergel A aber der „Thon“ ausschliesslich aus freier Kieselsäure besteht, während in dem andern Mergel B der „Thon“ vorwiegend Thonerdesilicat enthält, so wird beim Brennen von Mergel A einerseits die Verbindung von freier Kieselsäure mit Kalk, wie unsere Versuche zeigen, eine schwierige und langsame sein und es muss daher anhaltend erhitzt werden; andererseits wird durch den grösseren Gehalt an Kieselsäure der Schmelzpunkt erniedrigt, und da die Temperatur, bei der die Sinterung eintritt, d. h. wo nur so viel schmilzt, um die Poren der ganzen noch feststehenden Masse auszufüllen, und diejenige, wo die ganze Masse verschlackt, zu nahe aneinanderliegen, so muss man vorsichtig und gelinde erhitzen. Beim Mergel B, der chemisch gebundene Kieselsäure enthält, wird die Vereinigung von Kalk und Kieselsäure, wie wir wissen, eine schnellere und leichtere sein, es genügt daher ein kürzerer Brand; da wir aber in dem Mergel statt der Kieselsäure die den Schmelzpunkt erhöhende Thonerde haben, so können wir die Temperatur beim Brennen viel höher steigen lassen, ohne uns der Gefahr auszusetzen, ein verschlacktes Product zu erhalten.

In neuerer Zeit ist auch in dieser Frage durch die Arbeiten von Michaelis eine Umwälzung entstanden. Michaelis¹⁶⁾ hat durch Brennen einer äusserst gründlichen („idealischen“) mechanischen Mischung der Rohmaterialien (durch Schlämmen erhalten) bis zum vollkommenen Schmelzen einen ausgezeichneten Cement erhalten. Alle Speculationen, welche das „Todtbrennen“ des Cementes dadurch erklären wollen, dass bei höherer Temperatur beständige Verbindungen erzeugt werden, die von Wasser so gut wie gar nicht angegriffen und daher auch nicht zur Umlagerung der Molecüle disponirt werden können, sind damit hinfällig geworden.

Andererseits steht aber doch die Thatsache fest, dass ein zu starkes Brennen dem Cement in der Praxis von grossem Nachtheil ist. Wie kann man diese beiden Erscheinungen in Einklang bringen? Möglicherweise lässt sich dies auf die Verschiedenheit der Schmelzbarkeit der Kalksilicate in folgender Weise zurückführen.

Durch mikroskopische Untersuchungen

¹³⁾ Ann. d. mines 1822.

¹⁴⁾ C. r. 1884, 1054.

¹⁵⁾ Michaelis, S. 35.

¹⁶⁾ Thonindz. 1893, 1254.

der Dünnschliffe der gebrannten Klinker ist Le Chatelier (Jahrb. 1892, 662) zu dem Schlusse gekommen, dass die Erhärtung des Cementes wesentlich von der in der ganzen Masse in Form von gut ausgebildeten Krystallen vorkommenden Verbindung $3 \text{ Ca O} \cdot \text{Si O}_2$ bedingt wird. Die Bildung dieser Krystalle beim Brennen des Cementes setzt das Vorhandensein einer geschmolzenen Verbindung voraus, aus welcher sie auskrystallisiren können. Als solche, leichter schmelzbare Verbindungen sind die sauren Verbindungen von Kalk und Kieselsäure anzunehmen, die sich zuerst bilden. In einer nicht vollkommen idealisch mechanischen Mischung, wie es die in der Praxis angewendeten Rohmischungen sind, wo 1 Theilchen Kieselsäure einmal mit 4, einmal mit 2 u. s. w. Theilchen von Kalk zusammentritt, sind die Bedingungen für die Bildung der Verbindung $3 \text{ Ca O} \cdot \text{Si O}_2$ sehr ungünstige. Wir müssen dem zu Hilfe kommen, indem wir die ganze Masse auf eine Temperatur erhitzen, bei der alle anderen Verbindungen von Kalk und Kieselsäure flüssig sind und nur die Verbindung von $3 \text{ Ca O} \cdot \text{Si O}_2$ fest bleibt. Sie wird sich daher aus der geschmolzenen Masse nach und nach in Krystallen ausscheiden. Eine solche Temperatur ist die Sinterungstemperatur. (Eine ähnliche Erscheinung ist die Entglasung; wenn man Glas längere Zeit auf eine Temperatur erhitzt, bei der es erweicht, aber nicht schmilzt, so wird es matt, trüb, undurchsichtig, milchweiss. Dies beruht auf der Krystallisation von schwerer schmelzbaren Silicaten.) Wenn man nun eine solche Rohmischung so stark erhitzt, dass alles in's Schmelzen geräth, so wird diese durch den Aggregatzustand bevorzugte Bildung von $3 \text{ Ca O} \cdot \text{Si O}_2$ aufgehoben, die Vereinigung zwischen Kieselsäure und Kalk wird nunmehr ihren chemischen Affinitäten folgen, die von der gegenseitigen Lage der Molecüle sehr abhängig ist. Da aber die letztere eine unregelmässige ist, so bilden sich in einer solchen geschmolzenen Masse neben $3 \text{ Ca O} \cdot \text{Si O}_2$ viele verschiedene Silicate, die der Erhärtung nachtheilig sind; der Cement wird todtegebrannt.

In einer ausserordentlich homogenen Mischung, wo die nöthigen drei Molecüle von Kalk mit jedem Kieselsäuremolecül zusammentreten können, wird sich auch bei den höchsten Temperaturen diese Endverbindung bilden und die Erscheinung des Todtbrennens findet nicht mehr statt. (Die Richtigkeit dieser Betrachtung bleibt natürlich bestehen, wenn man statt des von Le Chatelier angenommenen $3 \text{ Ca O} \cdot \text{Si O}_2$ ein anderes als Normal-Silicat der Cemente hinstellen will.)

Untersuchung der Mergel nach der neuen Methode.

Nachdem wir die Unterschiede zwischen den in den Mergeln vorkommenden drei Arten der Kieselsäure festgestellt hatten, kehrten wir zu unserer eigentlichen Aufgabe zurück. Wir mussten für die von uns theoretisch gezogene Schlussfolgerung, wonach die Leichtigkeit, mit welcher sich nach unserer Methode ein Mergel aufschliesst, ein Maass für seine Brauchbarkeit ist, den thatsächlichen Beweis zu führen suchen.

Zu diesem Zwecke mussten wir zunächst unsere Methode mit den bis jetzt angewendeten Methoden vergleichen. Von diesen Methoden ist, wie gesagt, das Brennen grösserer Mengen des Mergels im Ofen und Bestimmung der Volumbeständigkeit, Festigkeit u. s. w. des gebildeten Cementes das Sicherste. Die Aufschliessung der rohen Mergel durch Säuren und Behandeln mit Alkalien, um die Menge des Quarzes zu ermitteln, ist, wie oben gezeigt, keine wirkliche Lösung der Frage; immerhin haben wir auch diese Methode zum Vergleiche herangezogen.

Da wir uns entschlossen hatten, mit den Mergeln auch Brennproben im grösseren Maassstabe zu machen, so mussten wir eine genügende Menge Material von jedem Mergel haben. Es wäre zwar einfacher gewesen, von im Grossen dargestellten Cementen bekannter Qualität und deren Rohmaterialien auszugehen; aber dabei kann man nie sicher sein, ob die Cemente wirklich ganz genau aus demselben Rohmaterial dargestellt worden sind, das zur Untersuchung vorliegt. Man muss also einen besseren, wenn auch mühsameren Weg einschlagen, um die volle Sicherheit zu erlangen, dass das Ausgangsmaterial und das Endproduct wirklich genetisch zusammenhängen.

Wir begaben uns zu diesem Zweck in verschiedene Cementfabriken und entnahmen daselbst nach gütiger Erlaubniss der Besitzer¹⁷⁾ aus verschiedenen Mergelschichten Probelöcke, über deren einheitliche Beschaffenheit kein Zweifel sein konnte, so dass trotz des Brennens in Stücken (s. unten) die wirkliche Zusammensetzung durch die Analyse herauskommen musste. Diese Proben (13 an der Zahl) wurden zunächst im rohen und gebrannten Zustand genau analysirt, mit folgenden Ergebnissen. Die Alkalien wurden nur bei No. 4 und 5 direct bestimmt; in allen übrigen Fällen sind sie als in der Differenz gegenüber 100 Proc. enthalten anzunehmen.

¹⁷⁾ Es möge uns gestattet sein, auch an dieser Stelle den Herren Fabrikanten und Directoren für den lebenswürdigen Beistand bei dieser Gelegenheit den herzlichsten Dank auszusprechen.

Tabelle IX.
Analysen von rohen Mergeln.

Mergel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Kohlensaurer Kalk . . .	69,64	53,11	67,92	70,03	61,41	65,71	66,03	68,42	66,62	71,93	71,91	64,43	79,75
Kohlensaurer Magnesia .	0,14	2,39	2,97	0,86	1,30	2,91	4,16	3,65	2,29	2,46	2,56	2,04	1,55
Kohlens. Eisenoxydul .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,98	—
Schwefelsaurer Kalk . .	—	1,24	—	0,91	0,56	2,41	1,31	2,74	1,05	0,90	0,74	2,09	—
Kieselsäure	22,46	36,34	26,69	15,64	19,86	15,78	14,95	19,53	18,08	13,92	15,14	18,22	11,23
Thonerde	3,51	3,67	1,54	5,90	8,82	6,86	6,20	4,46	6,37	6,13	5,34	5,73	3,86
Eisenoxyd	1,95	2,04	1,20	1,27	1,33	2,60	2,40	0,60	1,99	2,23	1,82	1,56	1,42
Kalk	—	—	—	—	—	0,33	0,60	0,22	0,48	0,96	0,56	—	0,62
Magnesium	0,81	—	—	0,93	0,76	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser und Bitum . . .	0,77	0,64	—	2,82	4,12	2,71	2,51	0,82	2,03	1,58	2,08	2,54	1,30
Alkalien u. s. w . . .	1,22	0,57	0,08	1,57	1,74	0,69	1,84	—	1,09	—	—	1,41	0,27

Tabelle X.
Umrechnung auf gebrannten Zustand.

Mergel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ca O	56,89	39,79	55,66	59,50	50,77	55,52	56,72	57,19	56,03	62,96	62,85	53,59	72,15
Si O ₂	32,51	48,63	38,47	23,73	29,10	23,59	22,56	28,98	26,80	21,25	23,31	27,10	17,40
Al ₂ O ₃	5,13	4,91	2,24	8,93	12,95	10,26	9,36	6,61	9,44	9,36	8,22	8,52	6,14
Fe ₂ O ₃	2,86	2,73	1,45	1,94	1,92	3,88	3,62	0,89	2,94	3,40	2,80	4,15	2,25
Mg O	0,54	1,52	2,06	2,05	2,02	2,06	2,98	2,58	1,62	1,78	1,88	1,44	1,15
Ca S O ₄	—	1,66	—	1,38	0,81	3,60	1,97	4,06	1,55	1,37	1,12	3,11	—
Alkalien u. s. w. . . .	1,77	0,76	0,12	2,38	2,49	1,09	2,79	—	1,62	—	—	2,09	0,41
Hydratish. Modul: Ca O	1,39	0,70	1,31	1,72	1,15	1,47	1,55	1,56	1,43	1,85	1,83	1,35	2,74
Si O ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃													

Mergel 1, 2, 3 sind verschiedene Schichten desselben Lagers. 2 untere, 3 mittlere und 1 obere Schichte.

No. 4, 5 Schichten, zur Triasformation gehörend, mit eingeschlossenen Belemniten.

No. 6, 7, 9, 10 Schichten aus Seewerkalk (Obere Kreide).

No. 8 Neokomien (Untere Kreide).

No. 11, 12 untere Süsswassermolasse.

No. 13 unbestimmt.

Jeder von diesen Mergeln wurde in Stücken von Wallnussgrösse im Platintiegel in dem oben beschriebenen Ofen 2 Stunden geglüht, nach dem Glühen die Stücke fein pulverisirt und je 1 g der successiven Behandlung mit verdünnter Salzsäure und 5 proc. Sodalösung wie beschrieben unterworfen. Statt aber die aufgeschlossene Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd in den Lösungen zu bestimmen, haben wir es vorgezogen, der Zeitersparniss wegen die indirecte Methode anzuwenden. Wir haben den nach der Behandlung mit Salzsäure und Natriumcarbonat zurückgebliebenen, ausgewaschenen Rückstand geglüht und gewogen, die Kieselsäure dann durch Flusssäure verjagt und die bez. zurückgebliebene Thonerde und Eisenoxyd gewogen.

Wir haben die Mergel in Stücken gebrannt, weil dadurch ihr mechanischer Zustand am besten zum Ausdruck kommt. Dies ersieht man am besten, wenn man die Resultate der folgenden Tabelle mit denjenigen

der Tab. VI vergleicht. Während die Mergel A, B, C, fein gepulvert und geglüht, bis auf 70 bis 90 Proc. ihrer Kieselsäure aufgeschlossen haben, haben sich dieselben Mergel (in Tabelle XI und unter 1, 2, 3), in Stücken geglüht, sehr wenig aufgeschlossen. Statt wallnussgrosser Stücke wird man übrigens gewiss ein Gemenge von etwa erbsengrossen Stücken anwenden können, wobei ein gutes Durchschnittsmuster leichter zu erzielen ist, ohne dass doch bei dieser gröblichen Zerkleinerung eine merklich grössere Homogenisirung (die ja eben vermieden werden soll) eintreten wird.

Die folgenden Analysenresultate sind auf die Mergel im gebrannten Zustande berechnet.

Wenn man die Mengen des unlöslichen Rückstandes miteinander vergleicht, so ersieht man, dass die Mergel No. 1, 2 und 3 die allerschlechtesten sind; ihr etwas zu hoher Gehalt an Kieselsäure war zwar von vornherein verdächtig; der mechanische Zustand aber, in welchem die Kieselsäure sich befindet, ist erst auf diese Weise frappant zum Ausdruck gekommen. Vergleichen wir in der That die Mergel 1 und 8 miteinander, die in ihrer chemischen Zusammensetzung keine sehr grosse Abweichung aufweisen, die aber nach dem Brennen sich so sehr von einander unterscheiden, so können wir dies nur durch

Tabelle XI.

Aufschliessung der Mergel nach dem Brennen.

Mergel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Unlöslicher Rückstand .	19,22	34,66	29,06	1,53	4,36	0,84	1,36	6,28	2,74	0,31	4,97	5,83	1,91
Darin Kieselsäure . .	17,02	33,42	28,63	0,92	1,98	0,84	1,36	4,78	1,50	0,31	2,74	3,66	1,22
Thonerde und Eisenoxyd	2,20	1,24	0,43	0,61	2,36	—	Spur	1,50	1,24	—	2,23	2,17	0,69
Aufgeschl. Kieselsäure .	15,79	15,20	9,72	22,81	28,12	22,75	21,20	24,20	25,70	21,06	20,57	23,34	16,32
Aufgeschl. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	5,79	6,04	3,26	10,26	12,48	14,14	12,98	6,00	11,14	12,76	8,79	10,50	7,70

ihre verschiedene mechanische Beschaffenheit erklären. Von den Mergeln 4, 10 und 11, deren chemische Beschaffenheit innerhalb der für eine gute Portlandcementmischung gestatteten Grenzen schwankt, ist hinsichtlich der mechanischen Structur Mergel 10 am

(auf ihre Reinheit geprüfter) Flusssäure und der eventuell zurückgebliebene Rückstand von Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. gewogen. Folgendes sind die hierbei erhaltenen Rückstände, bezogen auf die Mergel im gebrannten Zustande.

Tabelle XII.

Aufschliessung der Mergel mit concentrirter Schwefelsäure.

Mergel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Unlöslicher Rückstand .	24,42	39,61	34,85	8,56	11,55	8,21	8,83	20,09	14,15	7,66	9,27	12,89	9,19
Darin Kieselsäure . .	24,04	39,14	34,30	8,56	10,87	8,21	8,83	18,62	13,90	7,66	9,27	12,29	9,19
Thonerde, Eisenoxyd u. s. w.	0,38	0,47	0,55	—	0,68	—	—	1,47	0,25	—	—	0,60	—

allergünstigsten gestellt, dann folgt Mergel 4 und dann 11.

Die Mergel 5, 9, 12 können wir ebenfalls in eine Gruppe zusammenfassen, insofern sie sich ihrer chemischen Zusammensetzung nach zu natürlichen Romancementen eignen; unter diesen ist 9 am leichtesten aufschliessbar, dann folgt 5 und dann 12.

Die Mergel 6 und 7 stehen hier vereinzelt, sind aber, wie man sieht, sehr günstig beschaffen. 13 kann wegen seines zu hohen Kalkgehaltes nicht für sich allein verwendet werden, wird aber für eine künstliche Mischung ein sehr gutes Rohmaterial abgeben.

Wir hatten uns nun zu überzeugen, ob wir nicht auch durch die schon bekannten Methoden zu denselben Resultaten gelangen könnten, und wir unterwarfen deshalb alle diese Mergel der Behandlung mit Schwefelsäure und Soda, nach der bei Fresenius (Quant. Anal. II, 352) gegebenen und für die Mergelanalyse bisher meist angenommenen Vorschrift. 1 bis 1,5 g des Mergels wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, von Kalk befreit, gut ausgewaschen und mit concentrirter Schwefelsäure, der man etwas Wasser zugegeben hatte, bei Siedehitze 8—10 Stunden erhitzt. Die Schwefelsäure wurde abgegossen, der Rückstand mit Wasser und mit Salzsäure gut gewaschen, um ihn von Aluminiumsulfat zu befreien, dann mit Natriumcarbonatlösung behandelt, mit Wasser und Säuren gut ausgewaschen, verbrannt, geglüht und gewogen. Die Kieselsäure wurde durch mehrmaliges Abdampfen verjagt mit

Wir haben auch versucht, die Mergel mit rauchender Salpetersäure und Kalilauge (nach Heintzel) zu behandeln, sind aber zu der Überzeugung gekommen, dass dabei der Thon theilweise viel weniger zersetzt wird, wie die folgenden Resultate zeigen.

Mergel	2	4	5
Unlöslicher Rückstand .	35,72	18,02	30,06
Darin Kieselsäure . . .	35,72	14,16	20,88
Thonerde, Eisenoxyd u. s. w.	—	3,86	9,18

In allen Fällen ist die Aufschliessung nach diesen Methoden viel geringer als bei unserem neuen Verfahren. Vergleicht man die Resultate, die sich durch die Zersetzung mit Schwefelsäure ergeben haben (Tab. XII), mit denjenigen, die wir bei unserer Behandlung nach dem Brennen erhalten haben (Tab. XI), so findet man keine gute Übereinstimmung. Während z. B. die Mergel 10 und 11 sich dort sehr von einander unterscheiden, stehen sie hier einander ziemlich nahe. Noch viel ausgeprägter ist dies bei No. 1 und 8, wo Tab. XII ganz im Stiche lassen würde. Die Mergel 5, 9, 12 haben ebenfalls ihre Reihenfolge geändert. Dies konnte man übrigens voraussehen; denn bei der früheren Art der Behandlung kommt die Homogenität der Mischung und der Grad der Vertheilung der Bestandtheile gar nicht zum Ausdruck. Der „thonige“ Bestandtheil des Mergels erleidet dabei nur insofern eine Zersetzung, als er in Form von Aluminiumsilicat darin vorkommt. Die freie Kieselsäure, sei

es Quarz oder amorphe Kieselsäure, und der Feldspath werden dabei sehr wenig angegriffen, wie sich aus Folgendem ergibt. Wir haben amorphe, geglühte Kieselsäure, wie man sie bei der quantitativen Kieselsäurebestimmung erhält, 8 Stunden mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und mit Soda behandelt und die dabei in Lösung gegangene Kieselsäure bestimmt, und fanden nur 25,60 Proc. Si O_2 aufgelöst. Die Löslichkeit von Feldspath bei dieser Behandlung hat Seger bestimmt; er fand, dass dabei 3,5 Proc. des Feldspathes in Lösung geht.

Wenn man die Mengen der aufgelösten Kieselsäure in der Tabelle näher betrachtet, so findet man, dass sie fast ganz vom Gehalte an Thon abhängig sind. Dass diese Mengen nicht genau der Formel der Thonsubstanz entsprechen ($\text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{Si O}_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$), würde sich schon daraus erklären, dass auch geringe Mengen von Eisen als Silicat im Mergel vorhanden sein können, und dass die vorhandene amorphe Kieselsäure theilweise in Lösung geht.

Wie wenig man aus der Menge des bei der früheren Methode zurückbleibenden unlöslichen Rückstandes von ungebrannten Mergeln irgend einen Schluss über die Brauchbarkeit derselben für Cement ziehen kann, zeigen uns einige Thone, die sich in der Praxis als ausgezeichnet für Cementmischungen bewährt haben. Ihre Zusammensetzung, auf kohlenensäure- und wasserfreie Substanz berechnet, ist folgende:

	a	b
Kieselsäure	56,72	55,32
Thonerde	21,82	13,42
Eisenoxyd	7,81	6,76
Kalk	3,64	19,22
Magnesia	4,28	1,04
Rest	5,73	4,24

Diese Mergel, mit concentrirter Schwefelsäure und Natriumcarbonat behandelt, hinterlassen folgenden Rückstand:

	a	b
Unlöslicher Rückstand . .	22,92	33,55
Darin Kieselsäure . . .	21,28	30,83
Thonerde, Eisenoxyd u. s. w.	1,64	2,72

Hieraus müssen wir schliessen, dass die bisher üblichen Methoden zur Werthbestimmung der Mergel durch chemische Untersuchung Resultate geben, die von der von uns neu ausgearbeiteten Methode sehr stark abweichen. Eine wirkliche Entscheidung zwischen den früheren und unserer Methode konnte aber nur die Prüfung durch ein wirkliches Brennen der Mergel und die Unter-

suchung der entstehenden Cemente nach den anerkannten Methoden der Festigkeitsanstalten abgeben.

Prüfung der Mergel auf praktischem Wege. Wie weit die nach unserer Methode erhaltenen Resultate mit der Wirklichkeit übereinstimmen, musste also endgiltig durch praktische Versuche festgestellt werden.

Dies konnte nur dadurch geschehen, dass die Mergel in genügender Menge und in richtiger Art gebrannt und die erzielten Producte den bekannten mechanischen Proben auf Festigkeit, Volumbeständigkeit u. s. w. ausgesetzt wurden. Letzteres war in unserem Falle leicht genug, da wir durch das Entgegenkommen des Herrn Professor L. Tetmajer die Proben in der ihm unterstehenden eidgen. Baumaterialien-Untersuchungsanstalt nach allen Regeln der Kunst und durch sein geschultes Personal ausführen lassen konnten¹⁸⁾. Eine Schwierigkeit entstand jedoch dadurch, dass für diese Prüfung verhältnissmässig erhebliche Mengen von Substanz (mehrere Kilogramme) erforderlich sind und dass uns kein Ofen zu Gebote stand, in dem man so grosse Mengen auf einmal hätte kunstgerecht brennen können, namentlich da man doch immer Ausschuss bekommt; es mussten also für jede Probe zwei oder drei Brände gemacht werden. Dies erschwerte natürlich die Arbeit sehr, und wir mussten aus diesem Grunde davon absehen, alle 13 früher analysirten Mergel für diesen Zweck zu brennen. Dies war aber kaum nöthig. Die Mergel 1 bis 3, die nach unserer Methode das schlechteste Resultat geben müssten, waren uns schon von den Lagerbesitzern nach angestellten Brennproben im Grossen als schlecht bezeichnet worden, so dass wir es uns gewiss ersparen konnten, uns weiter damit zu beschäftigen. No. 13 konnten wir ebenfalls von vornherein auslassen, da dies ein zu kalkreicher und thonarmer Mergel ist, also nicht direct zu Cement gebraucht werden kann, obwohl er ein recht gutes Mischungsmaterial für Portlandcement abgibt. Bei den übrigen fehlte es zum Theil an genügendem Material, und beschränkten wir uns schliesslich auf No. 5, 7, 9, 10, 11 und 12, die uns schon ein ganz hinreichendes Bild geben konnten.

Als Öfen dienten uns Zugöfen von etwa 0,45 m Durchmesser und 0,75 m Höhe, die mit dem hohen Kamin des technisch-chemischen Laboratoriums am Züricher Polytechnikum in Verbindung stehen. Durch Hebung

¹⁸⁾ Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass wir überhaupt die Anregung zu dieser Untersuchung den unermüdlichen Bestrebungen des Herrn Prof. Tetmajer um die Vervollkommen der Baumaterialien-Kunde verdanken.

und Senkung des Schiebers bei den Zugöffnungen, durch Schliessen und Öffnen der Luftzutrittsöffnungen unter dem Roste, durch Änderung der Koksschichtenhöhe konnte man die Intensität und Dauer des Brandes nach Belieben regeln. Welcher Brand aber für das betreffende Material der geeignetste ist, musste an jedem einzelnen Mergel studirt

die Mergel hier gleich nach den sich ergebenden natürlichen Gruppen zusammen. Der „hydraulische Modul“ in Spalte 2 bedeutet den Bruch $\frac{\text{Si O}_2}{\text{Si O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ nach der Analyse des Mergels im rohen Zustande. Die Nummern in Spalte 1 bezeichnen dieselben Mergel wie in Tab. XI und XII.

Tabelle XIII.

Vergleichung der chemischen und mechanischen Proben.

Mergel	Hydraul. Modul	Aufschliess- barkeit nach Fresenius mit conc. H ₂ SO ₄ : unlöslicher Rückstand	Aufschliess- barkeit nach dem Brennen: unlöslicher Rückstand nach Be- handlung mit Salz- säure und Soda	Mahl- feinheit Rück- stand auf dem Siebe v. 900 M. pro qcm	Erfor- derliche Wasser- menge für die Normal- consist.	Erhär- tungs- beginn		Binde- zeit	Spec. Gewicht	Volumen- beständig- keits- proben	Zug- festigkeit kg pro qcm ² nach:		Druck- festigkeit kg pro qcm ² nach:	
	Ca O Si O ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃					St.	M.	St.	M.		7 Tag.	28 Tag.	7 Tag.	28 Tag.
No.		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.									
I { 1	1,39	24,42	19,22	—	—	Im Grossen gebrannt: Unbrauchbar								
2	0,70	39,61	34,66	—	—									
3	1,31	34,85	29,08	—	—									
II { 6	1,47	8,21	0,84	—	—	nicht gebrannt								
7	1,55	8,83	1,36	0	52,5									
9	1,43	14,15	2,74	—	—									
II { 5	1,15	11,55	4,36	0	41,0	—	5	—	40	3,09	bestanden	8,8	11,3	55,7
12	1,35	12,89	5,83	—	—	—	5	—	40	2,88	bestanden	6,6	8,1	48,0
8	1,56	20,09	6,28	0	41,0	—	20	6	—	3,04	bestanden	4,1	4,2	30,0
III { 10	1,85	7,66	0,31	0	28,1	nicht gebrannt								
11	1,72	8,56	1,53	0	31,4									
11a	1,83	9,27	4,97	0	38,0									
13	2,74	9,19	1,91	—	—	5	30	23	—	3,18	nichtbestanden	12,1	22,0	—
	Schwach gebrannt und gelöscht			0	57,5	6	—	26	—	2,77	bestanden	7,0	13,9	57,8
				—	—	nicht gebrannt								

werden, wobei vor allem die physikalischen Veränderungen, die der Mergel während des Brennens erleidet, zu berücksichtigen sind, nämlich die Farbe, Dichte, Härte und Textur.

Indem man an dem Mergel nach jedem Brande diese äusseren Erscheinungen feststellt und parallel damit Volumbeständigkeitsproben und Abbindversuche des angemachten Pulvers ausführt, kann man den günstigsten Brand für jeden Mergel ermitteln.

Mit dem Mergel 11 wurden zwei Producte hergestellt. Der eine Theil wurde nur so weit gebrannt, dass die abgelöschten Stücke einen hydraulischen Kalk abgaben; der andere Theil diente zur Herstellung eines Portlandcements.

Aus dem Mergel 5 wurden ebenfalls zwei Producte hergestellt, die zwei verschiedenen Brandtemperaturen entsprechen.

Die gebrannten Stücke wurden der oben erwähnten Anstalt zur Prüfung von Baumaterialien abgeliefert, dort pulverisirt und in bekannter Weise geprüft. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten, bei der der Übersichtlichkeit wegen die wichtigsten Zahlen von Tab. XII (Prüfung nach Fresenius) und Tab. XI (Prüfung nach unserer Methode) mit aufgeführt sind. Wir stellen

Wenn wir die Ergebnisse der mechanischen Prüfung in der Festigkeitsanstalt mit den Resultaten, die wir nach unserer Methode (Spalte 4) erhalten haben, vergleichen, so finden wir eine sehr gute Übereinstimmung. Gruppe I umfasst die nach unserer Methode, sowie nach den Ergebnissen im Grossen als unbrauchbar zu bezeichnenden Mergel, die erst gar keiner Prüfung in der Festigkeitsanstalt unterworfen wurden. In Gruppe II (Romancement) hat der Mergel No. 7, den wir seiner Aufschliessbarkeit nach als sehr gut bezeichnet haben, in der That ein tadelloses Product ergeben. Die Mergel No. 9, 5, 12 haben, wie die Zug- und Druckfestigkeiten zeigen, ebenfalls ihre Reihenfolge beibehalten.

In höchst interessanter Art zeigt sich die Übereinstimmung der Methoden in Gruppe III (natürliche Portlandcemente) bei den Mergeln 10 und 11. Mergel 11 hat in der Zugfestigkeit (die Druckfestigkeitsproben konnten wegen Materialmangel bei beiden Cementen nicht ausgeführt werden) den Mergel 10 zwar noch übertroffen, hat sich aber als ein Luft- und Wassertreiber ergeben. Das treibende Mittel ist hier der Kalk, der in Folge der ungenügenden Homogenität der Mischung

und der Grobheit des Korns beim Brennen frei, d. h. unverbunden geblieben ist und durch seinen Löschprocess sein Volum vergrößert hat¹⁹⁾. Als wir in der That denselben Mergel bei einer niederen Temperatur brannten und den freien Kalk ablöschten, erhielten wir einen sehr guten hydraulischen Kalk, wie No. 11a zeigt.

Diese mangelhafte mechanische Beschaffenheit des Mergels 11 ist aber auch nach unserer Methode, wenn man die unlöslichen Rückstände der Mergel 10 und 11 in der Tab. XI mit einander vergleicht, auf's Deutlichste zum Ausdruck gekommen; denn bei fast absolut gleichem hydraulischen Modul ergibt unsere Methode bei No. 10 nur 0,31 Proc., bei No. 11 aber 4,97 Proc. unlöslichen, d. h. bei der Cementbildung nicht mitwirkenden Rückstand, was die Nicht-Homogenität der Mischung beweist und auf das Vorhandensein von freiem Kalk in anderen Theilen derselben schliessen lässt.

Wir dürfen mithin mit vollem Rechte für die von uns eingeschlagene Untersuchungsmethode den Anspruch erheben, dass sie rationeller als irgend eine der früheren angewandten chemischen Methoden ist. Durch das Brennen kommt der mechanische Zustand der Gemengtheile zum Ausdrucke, und wir sind daher im Stande, mit Hilfe dieser Methode in den meisten Fällen eine richtige Werthschätzung des Rohmaterials für die Cementfabrikation vorzunehmen, ohne zu dem lästigen und häufig nicht gangbaren Wege der Versuche im Grossen und der mechanischen Prüfung der Producte auf Festigkeit, Volumbeständigkeit u. s. w. greifen zu müssen.

Man braucht also nur ein Stück (bei ganz gleichmässigem Materiale) oder eine den Durchschnitt repräsentirende Anzahl kleiner Brocken des (nicht weiter zu zerkleinernden) Mergels im Platintiegel 2 Stunden auf heftige Rothglut, womöglich auf Weissglut zu erhitzen, den feingepulverten Rückstand, oder einen aliquoten Theil desselben, erst mit verdünnter Salzsäure (1:3), dann mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung auszukochen, nach beiden Auskochungen tüchtig zu waschen und den ungelösten Rückstand zu trocknen und zu glühen. Er soll dann einen möglichst geringen Bruchtheil des Mergels ausmachen.

Allerdings können die im Obigen mitgetheilten Resultate noch nicht die Frage entscheiden, welches die absolute obere Grenze für den

nach unserer Methode ermittelten Aufschliessungsrückstand ist, bei der ein Mergel als „brauchbar“ oder „gut“ bezeichnet werden kann. Fingerzeige dafür wird man schon aus unserer Arbeit entnehmen können; aber erst eine häufige Anwendung unserer Methode neben der mechanischen Prüfung in den Festigkeitsanstalten wird völlige Klarheit in diese Gegenstand bringen.

Anhang.

Pyrometrische Messungen. Zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Untersuchungen der Mergel und die synthetischen Versuche ausgeführt wurden, haben wir folgende Pyrometer benutzt.

1. Normalthonkegel von Seger und Kramer. Die eigentlichen Seger'schen Kegel sind für die in unserem Gasofen erhaltene Temperatur zu schwer schmelzbar. Wir benutzen daher die von Kramer zum Anschluss an den oben angefertigten Normalkegel von niedriger Schmelzbarkeit. Die Kegel wurden einzeln der Reihe nach in den Tiegel hineingestellt, in unserem Gasofen erhitzt und ihr Verhalten beobachtet.

Die sämmtlichen Kegel bis zur Nummer 0,8 fanden sich zusammengeschmolzen: der Kegel 0,8 zeigte nur eine starke Änderung. Nach Kramer wird die Temperatur daher zwischen 1017° und 1036° sein.

2. Metalllegirungen. Die Metalllegirungen wurden auf Porzellanscherben in Tiegel eingesetzt und im Ofen erhitzt. Eine Legirung von 40 Proc. Silber und 60 Proc. Gold zeigte an den Rändern kaum einen Anfang von Schmelzen. Die Temperatur wird also nach dieser Bestimmung etwa unter 1020° sein.

3. Das Luftpyrometer von V. Meyer und Riddle. Ein für unsere Zwecke sehr geeigneter Apparat ist das von Victor Meyer und Riddle aus Platin construirte Luftthermometer. Der von uns benutzte Apparat war von derselben Quelle (W. Heraeus in Hanau) genau nach den Angaben von V. Meyer angefertigt worden.

In Bezug auf sein Princip und die Ausführung der Methode verweisen wir auf Berl. Ber. XIV, 137; XXV, 622; XXVI, 2421.

Wir fanden damit folgende Werthe: 1116°, 1138°, 1130°, 1128°, im Mittel also 1127°.

Während also die für die Seger-Kramer'schen Kegel von den Verfertigern angenommene Temperatur zwischen 1017 und 1036°, die durch die Metalllegirungen nachgewiesene (nach den bisherigen Annahmen über deren Schmelzpunkte) bei 1020° liegt, müssen wir die wirkliche Temperatur nach der

¹⁹⁾ L. Tetmajer, Die Ursachen des Treibens. Fischers's Jahreshb. 1887, 845.

Methode von Victor Meyer und Riddle = 1127° annehmen. Unsere Bestimmungen können also dafür einen Anhalt geben, dass man die für jene empirischen Schmelzpunktproben bisher angenommenen Temperaturen um etwa 100° erhöhen sollte.

Über die Temperaturen, die beim Brennen der Mergel im Ofen herrschten, können wir Folgendes mittheilen: Wir haben in einem hessischen Tiegel die Seger'schen Kegel auf eine Unterlage aufgestellt, den bedeckten Tiegel in den Ofen eingesetzt und am Schlusse des Brandes ihr Verhalten beobachtet.

Bei der intensivsten Hitze des Ofens, die wir durch einen vollkommenen Luftzutritt erzielten, wurden von den eingesetzten Kegeln die Kegel von No. 8 bis 15 glatt zusammengeschmolzen; der Kegel 15 eine starke und 16 geringe Verkrümmung. Nach Seger wird es einer Temperatur von 1526° entsprechen (in Wirklichkeit also jedenfalls erheblich mehr, wie wir oben nachgewiesen haben).

In einem bei um die Hälfte vermindertem Luftzutritt angefeuerten Ofen schmolzen die Kegel No. 1, 2, 3, 4 ganz, die übrigen bis No. 10 zeigten nur eine geringe Sinterung. Die Temperatur ist also nach Seger 1237°

Als wir nun die Mergel 10 und 11 der höchsten Temperatur des Ofens ausgesetzt hatten, so bekamen wir vollständig verschlackte Producte. Der Schmelzpunkt dieser Steine wird also unter 1526° (durch Seger'sche Kegel angezeigt) liegen. Die Angaben, die in den Lehrbüchern angeführt sind, wonach die Temperatur, bei welcher der Portlandcement gebrannt wird, auf 2000° zu schätzen ist²⁰⁾, finden sich daher nicht bestätigt. Dieneueren Angaben von M. Meyer²¹⁾, wonach die Schmelzpunkte verschiedener Cementrohnmischungen nicht weit von einander und zwar bei 1450° (nach Seger'schen Kegeln bestimmt) liegen, werden dagegen richtiger sein. Was die Kegel betrifft, so haben wir die von Dr. Jochum²²⁾ bemerkte Unregelmässigkeit beim Schmelzen nicht beobachtet.

Die Antwort von Seger, worin er diese Unregelmässigkeit im Schmelzen auf die Unregelmässigkeiten des Feuers im Ofen zurückführt, welche durch die Luftströmungen hervorgebracht werden, scheint demnach berechtigt zu sein. Bei uns wurde die Erhitzung der Kegel in einer ruhenden Luftregion vorgenommen.

Technisch-chemisches Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zurich.

Zur titrimetrischen Trennung von Hydroxyden und Carbonaten und Bicarbonaten und Carbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia.

Von

Dr. C. Kippenberger.

(Aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angew. Chemie der Universität München.)

Ich habe unlängst an anderer Stelle¹⁾ dargethan, dass Hämatoxylin, Gallein, Alcannin, Gentianablau, Bleu de Lyon und Bleu de Poirrier mit den Carbonaten und Bicarbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia, wie auch mit den jeweiligen einzelnen Carbonaten und Bicarbonaten der genannten Basen verschiedene Farbenercheinungen geben, und dass letztere nicht allein eine qualitative Unterscheidung der an diese verschiedenen Basen gebundenen Kohlensäure ergeben, sondern auch eine quantitativ verlaufende titrimetrische Trennung von Carbonat und Bicarbonat ermöglichen. Die Farbenercheinungen der genannten Indicatoren sind bei einzelnen Carbonaten von den durch die Hydroxyde hervorgerufenen verschieden, während die der letzteren untereinander gleich sind. Folgende Zusammenstellung möge die verschiedenartige Reactionsfähigkeit der Indicatoren gegenüber den verschiedenen Carbonaten und Hydroxyden übersichtlich wiedergeben:

Durch:	Hämatoxylin	Gallein	Alcannin	Gentianablau	Bleu de Lyon	Bleu de Poirrier
Hydroxyd	blau	blau	blau	dunkelblau	roth	roth
Alkali- { carbonat bicarbonat }	roth {	blau, allmählich roth werdend roth	blau roth	roth blau	roth blau	bei concentr. Lös.: roth verd. - blau
Alk. Erd- { carbonat bicarbonat }	roth {	roth	roth	blau	blau	blau
Magnesium- { carbonat bicarbonat }	blau roth	blau roth	blau roth	blau {	roth blau {	blau

²⁰⁾ Michaelis S. 136.

²¹⁾ Fischer's Jahresb. 1887, 826.

²²⁾ Thonind. 88, No. 6.

¹⁾ Forschungsber. über Lebensmittel, Hyg., forens. Chem. I. 1894, Heft 9.