

beeinflussen, während erst ziemlich stark konzentrierte Lösungen eine Verminderung des Lösungsdruckes bewirken. Analoge Resultate hatten auch die Untersuchungen des Gipses in elektrolytischen Lösungen ergeben. Beispielsweise steigt die Löslichkeit des Gipses in verdünnten Lösungen von Chlor-natrium bis zu einem Maximum an — parallelaufend mit einer Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit —, um dann in Korrespondenz mit einer Verzögerung der ersten allmählich zu sinken. Als Ursache der Löslichkeitsvermehrung ist für die Fälle, welche der Theorie nicht entsprechen bei dem Gippe die Bildung komplexer Ionen erkannt worden; es ist zu vermuten, daß auch bei dem Portland-Zement komplexe Ionenbildung dieselbe bewirkt, obwohl sich einem Nachweis derselben etwa mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit Schwierigkeiten in den Weg stellen würden. Was die Löslichkeitsverminderung anbetrifft, so haben F. Cameron und A. Seidell<sup>1)</sup> in Bezug auf den Gips eine Kontraktion oder Kondensation des Lösungsmittels als Hypothese aufgestellt, welche auch für die Verringerung des Lösungsdruckes des Portland-Zementes angenommen werden könnte. Indessen könnten hierbei auch noch andere Vermutungen, welche auf rein chemischem Gebiete liegen, zur Erklärung herangezogen werden.

In der entgegengesetzten Richtung aber kann vielleicht mit Hilfe der so gewonnenen Erkenntnisse über den Parallelismus zwischen Löslichkeitsvermehrung und -verringerung einerseits und Beschleunigung und Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit andererseits ein Weg gefunden werden, um zu dem lang gewünschten Ziele zu gelangen, die „Konstitution“ oder die Verbindungen sowohl der Portland-Zement-Klinker wie auch des erhärtenden und erhärteten Portland-Zementes mit zweifelsfreier Sicherheit zu erkennen, um dann auf Grund dieser Kenntnis den eigentlichen Verlauf des Erhärtungsvorganges einem neuen eingehenden Studium zu unterziehen. Es dürfte wohl als vereinzelter Fall dastehen, daß, während auf empirischem Wege die schönsten technischen Erfolge erzielt worden sind, die wissenschaftliche Erforschung weit hinter derselben bisher zurückgeblieben ist und wohl noch mancher mühevollen und intensiven Untersuchungen bedarf, um endlich das schwierige anorganische Problem der Hydratation und Erhärtung in befriedigender Weise zu lösen.

<sup>1)</sup> Journ. Phys. Chem. 5, 556, 643 (1901).

### Über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung der Sande und den daraus hergestellten Chamotte-Steinen. (Achte Mitteilung über den Ton von St. Louis.) Von Dr. Otto Mühlhäuser.

In meiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die aus reinen Klassen hergestellten Chamotte-Steine Dichtigkeitsverhältnisse aufweisen, die untereinander nur wenig differieren. Die Steine besitzen ungefähr die gleiche Porosität und dasselbe Raumgewicht, sie zeigen jedoch in der Wasserdurchlässigkeit die weitgehendsten Unterschiede.

Umsomehr erschien es interessant, in dieser Richtung das Verhalten bestimmt und methodisch aufgebauter Sande, der sogenannten dichtesten Mischungen<sup>2)</sup>, kennen zu lernen und auszufinden, welchen Einfluß die Zusammensetzung des Magermittels auf das Raumgewicht, die Porosität bez. die innere Struktur der daraus hergestellten Steine ausübt, um zu erfahren, ob der Charakter bez. die Eigenschaften dieser Mischungen im erbrannten Scherben im wesentlichen noch erhalten sind.

Ich habe in dieser Richtung sowohl das Verhalten der zwei- wie mehrklassigen Mischungen geprüft. In erster Linie die aus No. 6 und den feineren Klassen erhaltbaren zweiklassigen, dann die aus No. 10 und den daraus durch successive Abtönung herstellbaren zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechs- und siebenklassigen dichtesten Sandgemenge.

Behufs Herstellung der Steinchen wurden die Mischungen mit Ton im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Die Herstellung der Massen und Steine<sup>3)</sup> geschah in der früher ausführlich beschriebenen Weise und unter Einhaltung der dabei erwähnten Vorsichtsmaßregeln.

#### I. Verhalten der Steine, die aus zweiklassigen Sanden hergestellt werden.

Aus Korn 6 und den niederen Klassen kann man die nachstehenden zweiklassigen dichtesten Mischungen<sup>4)</sup> herstellen:

	Misch-Verhältnis				Raum-Gewicht	
	Grobes Korn		Feines Korn			
	Proz.	No.	Proz.	No.		
6 u. 8	80	6	20	8	108,2	
6 10	75	6	25	10	109,4	
6 14	60	6	40	14	115,6	
6 18	60	6	40	18	120,6	
6 20	60	6	40	20	128,2	
6 40	55	6	45	40	135,7	
6 60	60	6	40	60	137,6	
6 80	60	6	40	80	139,5	
6 100	60	6	40	100	144,3	

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 761.

Die nächste Tabelle läßt ersehen, wie sich die Steinchen, die man durch Ver-

mengen dieser Mischungen mit Ton erhält, beim Trocknen betragen:

Mischung	Gewicht vom nassen Stein g	Gewicht nach dem Trocknen g	Verlust durch das Trocknen Proz.	Ursprüngliche Länge mm	Länge nach dem Trocknen mm	Schwindung Proz.
I	6 u. 8	100	86,30	13,70	78,5	78,0
II	6 10	100	86,70	13,30	78,5	77,9
III	6 14	100	86,85	13,15	78,5	77,6
IV	6 18	100	86,65	13,35	78,5	77,3
V	6 20	100	86,80	13,20	78,5	77,2
VI	6 40	100	86,55	13,45	78,5	77,1
VII	6 60	100	86,35	13,65	78,5	76,8
VIII	6 80	100	86,35	13,65	78,5	76,8
IX	6 100	100	86,05	13,95	78,5	76,7

Man bemerkt (Fig. 3), wie mit dem Steigen des Raumgewichts der Mischungen bez. mit dem Feinerwerden des zugemischten Korns die Trockenschwindung zunimmt, eine Erscheinung, die wir an einem analogen Falle<sup>2)</sup> — bei

Betrachtung der Klassen — schon früher beobachtet haben.

Beim Erhitzen bis zum Niederschmelzen von Kegel 014 verhalten sich die getrockneten Steine, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Mischung	Gewicht nach dem Brennen g	Brenn-verlust Proz.	Länge nach dem Brennen mm	Schwund durch das Brennen mm	Stein plus Wasser g	Absorbiertes Wasser g	Porosität Vol.-Proz.	Volum ccm	100 . V g
I	6 mit 8	81,15	5,9	77,8	98,95	12,80	29,0	44,1	54,3
II	6 10	81,50	6,0	77,9	94,30	12,80	29,1	44,0	54,0
III	6 14	81,65	6,0	77,5	94,45	12,80	29,2	43,8	53,6
IV	6 18	81,45	6,0	77,2	94,00	12,55	28,7	43,8	53,7
V	6 20	81,55	6,0	77,2	93,85	12,30	28,3	43,5	53,3
VI	6 40	81,35	6,0	77,0	93,45	12,10	27,9	43,1	52,9
VII	6 60	81,15	6,0	76,7	93,10	11,95	27,8	42,9	52,7
VIII	6 80	81,20	6,0	76,7	92,95	11,75	27,5	42,8	52,7
IX	6 100	80,85	6,0	76,6	92,60	11,75	27,6	42,5	52,5

Beim Verglühen verlieren die Steinchen den größten Teil des Wassers, haben aber noch kaum zu schwinden begonnen. Die

Deutlich ersieht man aus der Tabelle (vgl. auch Fig. 4 u. 5), in welcher Weise Porosität und Raumgewicht durch die Zu-

#### Schrumpfverhalt beim Trocknen.

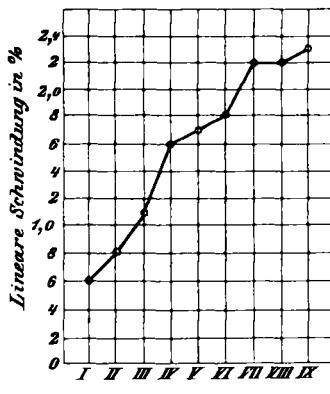


Fig. 3.

verglühten Steinchen besitzen jetzt beinahe dasselbe Volum wie nach dem Trocknen.

<sup>2)</sup> Vgl. O. Mühlhäuser, Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 737.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 150.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 738.

<sup>5)</sup> Vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 762.

#### Porosität nach dem Verglühen und Garbrennen.

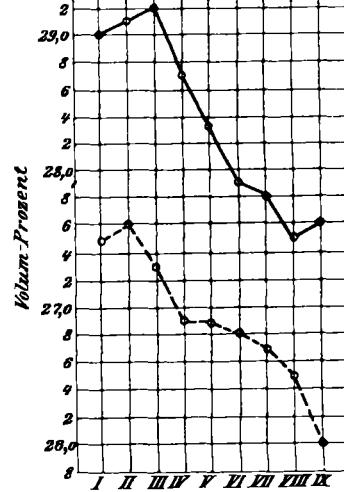


Fig. 4.

sammensetzung der jeweiligen Sandmischung beeinflußt wird. Mit dem Zunehmen des Raumgewichts der Sande wächst auch

das Raumgewicht der daraus hergestellten Steine, während deren Porosität abnimmt: je dichter die Sandmischung ist, desto dichter ist auch der daraus hergestellte Chamotte-Stein.

$\frac{100 \times V}{g}$  nach dem Verglühen und Garbrennen.

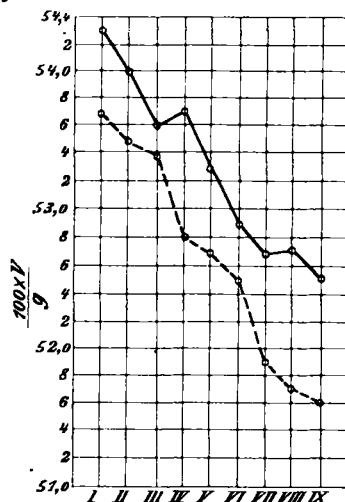


Fig. 5.

Bei der Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit der verglühnten Steinchen wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Mischung	Stein plus Wasser		Zeit Sekunden
		g	g	
I	6 u. 8	90,90		39
II	6 10	91,30		39
III	6 14	91,30		74
IV	6 18	91,05		111
V	6 20	91,10		229
VI	6 40	90,85		584
VII	6 60	90,70		855
VIII	6 80	90,75		1262
IX	6 100	90,50		—

	Mischung	Gewicht	Gewicht	Brenn-	Länge	Länge	Schwin-	Stein	Absor-	Porosit-	Volum	$100 \cdot V$
		nach	nach									
		dem	dem	Brande	dem	dem	Brande	plus	brietes	Vol-	ccm	ccm
				Brande			Brande	Wasser	Wasser	Proz.	ccm	ccm
I	6 u. 8	81,30	80,25	1,3	77,8	77,4	0,5	92,10	11,85	27,5	43,1	53,7
II	6 10	81,65	80,60	1,3	77,8	77,5	0,4	92,50	11,90	27,6	43,1	53,5
III	6 14	81,80	80,70	1,3	77,5	77,1	0,5	92,45	11,75	27,3	43,1	53,4
IV	6 18	81,65	80,65	1,2	77,3	76,7	0,8	92,10	11,45	26,9	42,6	52,8
V	6 20	81,65	80,65	1,2	77,2	76,6	0,8	92,05	11,40	26,9	42,5	52,7
VI	6 40	81,40	80,40	1,2	77,0	76,3	0,9	91,70	11,30	26,8	42,2	52,5
VII	6 60	81,20	80,20	1,2	76,7	76,0	0,9	91,30	11,10	26,7	41,6	51,9
VIII	6 80	81,30	80,25	1,2	76,7	76,0	0,9	91,15	10,90	26,3	41,5	51,7
IX	6 100	80,90	79,95	1,2	76,6	75,9	0,9	90,70	10,75	26,0	41,3	51,6

Beim Erhitzen auf Segerkegel No. 9 verlieren die Steinchen noch etwas an Gewicht. Die verglühnten Steinchen erleiden dabei eine weitere Verdichtung in dem erwarteten Sinne, nämlich der Dichte der

Je dichter demnach die Sandmischung und dieser entsprechend der Stein ist, desto undurchlässiger ist der betreffende Scherben für Wasser (vgl. auch Fig. 6). Wie früher<sup>6)</sup> festgestellt wurde, sind diejenigen Steine, welche aus den feinsten Sanden hergestellt sind, die wasserundurchlässigsten, und nimmt die Wasserdurchlässigkeit der Steine mit dem

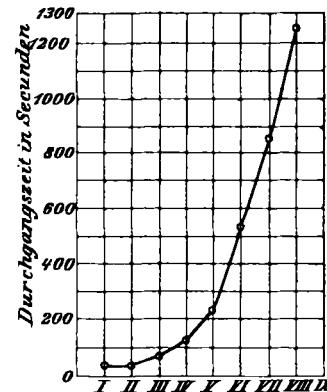


Fig. 6.

Durchmesser der Körner der zu den Steinen verwendeten Klassen zu. Gleiche Magerstufe vorausgesetzt, muß man nunmehr ganz allgemein annehmen, daß die Durchlässigkeit eines Steins in direktem Verhältnis zur Anzahl der in der Raumeinheit sich befindenden Körner steht. Je mehr Körner ein Scherben in der Kubikeinheit Masse eingebettet enthält, desto weniger wasserdurchlässig ist derselbe.

Auf höhere Temperatur erhitzt, verhalten sich die verglühten Steinchen, wie aus der folgenden Zusammenstellung der Messungen ersichtlich ist:

Raumgewichte der Sandmischungen entsprechend (vgl. die Fig. 4 u. 5).

<sup>6)</sup> Vgl. O. Mühlhaeuser, Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 763.

## II. Verhalten der Steine, die aus mehrklassigen Sanden hergestellt sind.

Die Klasse No. 10 gibt bei successivem Aufmischen mit den tieferstehenden Klassen die folgenden dichtesten Mischungen mit resp. Zusammensetzung und Raumgewicht<sup>7)</sup>:

	K l a s s e							Raumgewicht s. M.
	10	14	18	20	40	60	100	
	P r o z .							
1	69,5	30,5						108,9
2	50,5	22,2	27,3					112,1
3	32,3	14,3	17,5	36,0				118,5
4	24,8	11,0	13,5	27,7	28,0			125,0
5	19,8	8,9	10,8	22,2	18,4	20,0		128,9
6	15,2	6,8	8,3	17,1	14,2	15,4	23,1	140,6

Die aus den 6 Mischungen bereiteten Steinchen verhalten sich beim Trocknen züglich Wasserabgabe und Schwindung, wie aus der Tabelle ersichtlich ist (vgl. Fig. 7):

	Gewicht vom nassen Stein g	Gewicht vom trockenen Stein g	Trockenverlust Proz.	Ursprüngliche Länge mm	Länge nach dem Trocknen mm	Schwindung Proz.
1	100	87,15	12,85	78,5	77,8	0,9
2	100	86,80	13,20	78,5	77,6	1,2
3	100	87,10	12,90	78,5	77,2	1,7
8	100	86,80	13,20	78,5	77,0	1,9
5	100	86,10	13,90	78,5	76,7	2,3
6	100	85,95	14,05	78,5	76,4	2,9

Die Trockenschwindung ist auch hier bei den aus raumgewichtlich leichten Sandgemischen hergestellten Steinen am geringsten. Je weiter man mit dem Raumgewicht der Sande heruntergeht und damit auch in quantitativer Hinsicht die feinen Körner den

größeren gegenüber zunehmen lässt, desto mehr schwinden die Steine beim Trocknen — desto dichter wird der Stein (siehe Fig. 7).

Das Verhalten beim Verglühen ist dementsprechend:

	Gewicht nach dem Brennen bei Kegal 014 g	Brenn- verlust Proz.	Länge nach dem Brennen mm	Schwindung Proz.	Stein plusWasser g	Ab- sorbiertes Wasser g	Porosität Vol.-Proz.	Volum cem	100 . V g
1	81,75	6,2	77,6	0,3	94,80	13,05	29,4	44,4	54,3
2	81,55	6,1	77,4	0,3	94,55	13,00	29,2	44,1	54,1
3	81,60	6,3	77,0	0,3	94,20	12,60	28,7	43,9	53,8
4	81,45	6,1	76,8	0,3	93,85	12,40	28,5	43,6	53,5
5	80,75	6,2	76,5	0,3	92,60	11,85	27,8	42,6	52,7
6	80,55	6,2	76,1	0,4	91,85	11,30	27,0	42,1	52,2

Schwinden beim Trocknen.

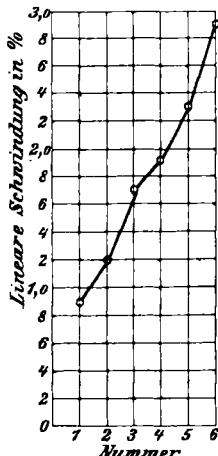


Fig. 7.

<sup>7)</sup> Vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 743.

Die verglühnten Steinchen zeigen demnach Dichtigkeits- und Porositätsverhältnisse, wie sie auf Grund der raumgewichtlichen Ermittelungen der resp. Sandmischungen erwartet werden konnten (vgl. Fig. 8 u. 9).

Die — durch die Dichtigkeit des Scherbens determinierte — Wasserdurchlässigkeit der Steinchen ist aus folgendem ersichtlich:

	Gewicht des nassen Steins g	Zeit Sekunden
1	92,00	80
2	91,70	104
3	91,55	280
4	91,25	540
5	90,35	1380
6	90,10	2741

Mit zunehmendem Raumgewicht der Sandgemische wächst auch die Un-

durchlässigkeit des Scherbens der  
resp. Steinchen für Wasser (siehe Fig. 10). Die bei Segerkegel 9 gebrannten Stein-

chen ergaben folgende Zahlen:

	Gewicht des Steins nach dem Ver- glühen g	Gewicht nach dem zweiten Brennen g	Brenn- verlust Proz.	Länge nach dem Ver- glühen mm	Länge nach dem zweiten Brennen mm	Schwin- dung Proz.	Gewicht plus Wasser g	Absor- biertes Wasser g	Porosi- tät Vol.- Proz.	Volum cem	$\frac{100 \cdot V}{g}$
1	81,85	81,10	0,9	77,6	77,3	0,4	93,20	12,10	27,9	43,4	53,5
2	81,65	80,80	1,0	77,7	77,2	0,6	92,90	12,10	27,9	43,2	53,4
3	81,70	80,85	1,0	77,0	76,4	0,8	92,70	11,85	27,6	43,0	53,1
4	81,60	80,65	1,2	76,8	76,2	0,8	92,20	11,55	27,3	42,3	52,4
5	80,90	80,05	1,5	76,5	75,6	1,2	90,95	10,90	26,2	41,6	51,9
6	80,65	79,95	0,8	76,4	75,3	1,4	90,45	10,50	25,9	40,5	50,6

Die Steinchen schwinden demnach | sprechend. In Übereinstimmung da-  
beim Garbrande (Zinkofenhitze) der | mit nimmt die Dichte des Steins zu  
Dichte der Sandmischungen ent- | — die Porosität ab.

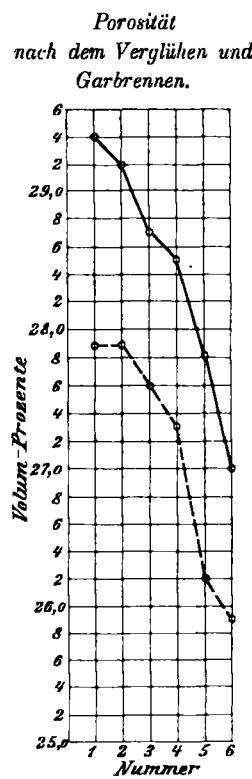


Fig. 8.

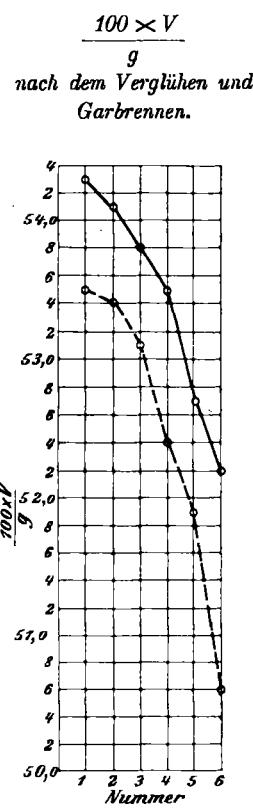


Fig. 9.

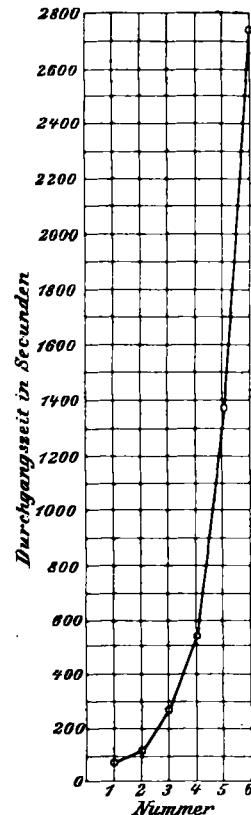


Fig. 10.

#### Zusammenfassung der Resultate.

- Der Wassergehalt handrechter Massen; deren Schwindung beim Trocknen, Verglühen und Garbrennen wird durch die Zusammensetzung des als Magermittel verwendeten Sandes bedingt.
- Je größer das Raumgewicht der Sandmischung ist, desto mehr Wasser enthält die damit hergestellte Masse, desto mehr schwin-

den die daraus bereiteten Steine beim Trocknen und Brennen.

- Die Massen sämtlicher aus dichtesten Mischungen hergestellten Steinchen geben beim Brennen Steine, die sich in Bezug auf Dichtigkeit nicht außerordentlich viel voneinander unterscheiden, doch ist ein stufenweises Wachsen des Raumgewichts der Steine in dem Sinne, als das Raumgewicht der Sandmischungen zunimmt, zu

bemerken, während anderseits das Aufsteigen des Raumgewichts der Sande ein Fallen der Porosität hervorruft bez. bedingt.

4. Die Wasserdurchlässigkeit der Steine steht in direktem Zusammenhang mit der Größe der zu den Steinen verwendeten Sandkörner. Je weniger von den groben Körnern der Sande der Zahl nach im ccm Stein vorhanden sind, desto undurchlässiger ist auch der resp. Scherben. Die Durchlässigkeit nimmt aus diesem Grunde mit dem Ansteigen des Raumgewichts der zu den Massen verwendeten Sandmischungen ab.

### Zur Analyse von Ferrosilicium.

Von Ingenieur-Chemiker Hj. Lidholm.

Bei der Analyse von Ferrosilicium ist es bei höheren Siliciumgehalten oft sehr schwierig, ja fast unmöglich, das Silicid zu zersetzen, da es den gewöhnlichen Aufschließmitteln energisch widersteht. Fried<sup>1)</sup> gibt freilich an, daß Ferrosilicium sich leicht in Flußsäure löst, und dies ist auch zutreffend bei Ferrosilicium mit 30 Proz. Silicium, aber seine Methode kann nicht für den Fall verwendet werden, wenn man Silicium bestimmen will. Zwecks dieser Bestimmung sind verschiedene Aufschließmittel vorgeschlagen worden, doch sind sie alle bei obengenanntem Silicid unbrauchbar. Die Angabe von Hogg<sup>2)</sup>, daß hochprozentiges Silicid, wenn es äußerst fein zerrieben ist, sich in Königswasser löst, ist bei 30-proz. Silicid nicht zutreffend; die Drown und Shimersche<sup>3)</sup> Schmelzmethode mit Kaliumhydrosulfat ist auch unbrauchbar, da keine vollständige Zersetzung, auch wenn man das Ungelöste wiederholt schmilzt, damit erzielt werden kann, Bromsalzsäure löst nur unvollständig und schmelzendes Kalium-Natriumcarbonat scheint einen nur sehr geringen Einfluß zu haben, erst bei Zusatz von Salpeter gelingt die Zersetzung einigermaßen vollständig.

Mit Siliciumbestimmungen in hochprozentigem Ferrosilicium beschäftigt, habe ich nun gefunden, daß Natriumsperoxyd ein ausgezeichnetes Aufschließmittel für Ferrosilicium ist. Es oxydiert nicht nur das Silicium zu Kieselsäure, sondern auch das Eisen zu Eisen-

säure, was daraus hervorgeht, daß die kalte Lösung der Schmelze tiefrot ist und sich beim Kochen zersetzt. Bei Anwendung von reinem Superoxyd erfolgt die Reaktion fast explosionsartig, und die Hitze kann sich dabei so hoch steigern, daß das Silicid schmilzt und sich an dem Tiegel festsetzt. Diese Unannehmlichkeiten können nun aber dadurch beseitigt werden, daß man dem Superoxyd Kalium-Natriumcarbonat beimischt.

Die Bestimmung wird in der folgenden Weise durchgeführt: Man mischt etwa 0,2 bis 0,3 g (bei geringerem Siliciumgehalt ist die Einwage natürlich entsprechend größer zu nehmen) von dem zu untersuchenden, feingepulverten Silicid mit der 15-fachen Menge einer Mischung von 1 Teil Kalium-Natriumcarbonat und 2 Teilen Natriumsperoxyd und erhitzt die Masse im Nickeltiegel. Das Carbonatgemisch, das hygroskopisch ist, muß dabei ganz trocken sein, um den Wirkungswert des Superoxyds nicht zu verringern, da letzteres sich mit dem Wasser unter Sauerstoffabgabe umsetzt. Daher verfährt man am besten so, daß man zuerst die Silicidprobe mit dem Carbonatgemisch im Tiegel mischt, dann letzteren gelinde über der Flamme erhitzt zum Austreiben des Wassers, das ziemlich fein gekörnte Superoxyd zusetzt und noch einmal durch Drehen des Tiegels mischt. Danach wird erhitzt, und zwar bringt man die Aufschließmischung eben zum Schmelzen und erhitzt erst dann, wenn die ganze Masse schwarz erscheint, erhitzt man allmählich stärker, bis die Masse flüssig wird, und glüht unter Umschwenken, bis keine Klümpchen mehr sichtbar sind.

In dieser Weise gelingt es, die Aufschließung über der Bunsenflamme ohne jede stärkere Feuererscheinung — ein Aufglühen einzelner Punkte hat nichts zu bedeuten — auszuführen, und man kann die Zersetzung, die nur wenige Minuten dauert, unbedenklich bei unbedecktem Tiegel vornehmen.

Nachdem der Tiegel abgekühlt ist, wird er in einen Becher, der sofort mit einem Uhrglas zu bedecken ist, in etwa 200 ccm etwas erwärmtes Wasser eingetaucht. Das Lösen der Schmelze geht sehr rasch vor sich und zwar darum, weil der aus überschüssigem Superoxyd sich entwickelnde Sauerstoff die Masse auflockert. Der Tiegel wird herausgenommen und abgespült, wonach das Ganze mit Salzsäure angesäuert wird. Dabei geht der ausgeschiedene Eisenniederschlag in Lösung, und man sieht nun, ob die Aufschließung vollständig war, was auch bis auf einen kleinen Rest aus Eisen, der sich in die Salzsäure löst, der Fall ist. Nun wird die Lösung zwecks Ausscheidung der Kieselsäure

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 16, 176.

<sup>2)</sup> Chem. News 67, 27.

<sup>3)</sup> Transact. of the Americ. Inst. of Min. Engineers 7, 346.