

3 Kanal darren, 8 km Grubenbahnen, 4 km Hänge- und Drahtseilbahnen, 15 Fahrstühle; außerdem eine komplette Anlage zur Darstellung von Doppelsuperphosphat mit zwei Mischmaschinen, 3 Filterpressen, 8 Pumpen, teils Membran-, teils Wasserpumpen, 4 Rührwerke, 1 Konzentrationsofen, 1 Kanal darre.

Die Verladung findet zum Teil zu Wasser, zum Teil auf eigenen Anschlußgleisen mit Hilfe einer elektrischen Rangierlokomotive auf Eisenbahnwaggons statt. Das größte Quantum, welches in Glienken an einem Tage zur Verladung gelangte, betrug 25 000 dz.

Unsere heutige Fabrikationsmethode bedeutet gegenüber derjenigen von 1885 eine Ersparung an Arbeitslöhnen von rund 100%. Sie sehen, die Technik der Superphosphatfabrikation hat sich in hervorragender Weise entwickelt, so daß wir mit Stolz und Befriedigung auf das Geleistete zurückblicken können. Aber noch gibt es keinen Stillstand; große Probleme harren noch ihrer Lösung. Ich erinnere nur an die Gewinnung des Stickstoffs der Luft, an die Aufschließung resp. Citratlöslichmachung der Rohmaterialien auf trockenem Wege, an die Anwendung der physikalischen Chemie auf unsere Technik. Ich schließe meinen Vortrag mit dem Wunsche, daß bei der 50jährigen Jubiläumsfeier des Vereins deutscher Düngerfabrikanten alle die Aufgaben von der Technik gelöst sein mögen, die heute still in unserer Brust schlummern.

Über Beziehungen zwischen der Löslichkeit des Calciumsulfats und der Hydratation des Gipses und des Portlandzements.

Von Privatdozent Dr. PAUL ROHLAND.

(Eingeg. d. 31.12. 1904.)

Die Untersuchungen von C. Jones und H. Getmann¹⁾ über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten haben nicht nur allgemeine theoretische Bedeutung, indem durch sie die scheinbaren Ausnahmen des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes eine zureichende Erklärung finden; sondern sie vermögen

¹⁾ Z. physikal. Chem. **49**, 4 (1904). Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten. Nach dem englischen Manuskript übersetzt von W. Ostwald.

auch auf Einzelphänomene, wie die Löslichkeit des Calciumsulfats bei variabler Temperatur einiges Licht zu werfen.

Die Angaben über den Grad der Löslichkeit des Gipses stimmen bis jetzt noch nicht ganz überein.

Nach Poggiale²⁾ lösen 100 Teile Wasser:

Tabelle I.

bei	0°	0,205	Teile Gips
"	5°	0,219	" "
"	12°	0,223	" "
"	20°	0,241	" "
"	30°	0,249	" "
"	35°	0,254	" "
"	40°	0,252	" "
"	50°	0,251	" "
"	60°	0,248	" "
"	70°	0,244	" "
"	80°	0,239	" "
"	90°	0,231	" "
"	100°	0,217	" "

Danach befindet sich das Löslichkeitsmaximum bei +35°, bei welcher Temperatur 1 Teil Gips sich in 393 Teilen Wasser löst.

Nach Marignac³⁾ lösen 100 Teile Wasser:

Tabelle II.

bei	0°	0,241	Teile Gips
"	18°	0,259	" "
"	24°	0,265	" "
"	38°	0,272	" "
"	53°	0,266	" "
"	72°	0,255	" "
"	99°	0,222	" "

Danach befindet sich das Löslichkeitsmaximum bei +38°, bei welcher Temperatur 1 Teil Gips sich in 378 Teilen Wasser löst.

Die neuesten Bestimmungen der „normalen“ Löslichkeit des Gipses hatten folgendes Ergebnis⁴⁾:

Zu den Versuchen wurden, um den veränderlichen Einfluß der Oberflächentension, welchen kleine Teilchen infolge der Krümmung ihrer Oberfläche ausüben, auszuschalten, dünne, aus einem Gipskristall ausgeschlissene Platten verwendet, und die Flüssigkeit so an ihnen vorbeigeleitet, daß keine schleifende Wirkung stattfand. Diese „normale“ Löslichkeit ist um 2—5 v. H. höher als die früher auf gewöhnliche Art erhaltenen Löslichkeitswerte.

²⁾ G. Feichtinger. Die chemische Technologie der Mörtelmaterialien. 1885.

³⁾ Tabellen von Landolt-Bornstein. Ann. chim. phys. [5] **1**, 274 (1874).

⁴⁾ G. A. Hulett u. L. E. Allen. J. Am. Chem. Soc. **24**, 667 (1902).

Die Löslichkeit des Dihydrats steigt von 12,91 Mill. Mol. pro l bei 0° bis zu einem Höchstbetrag von 15,41 bei 40° und fällt darauf, nahezu proportional zur Temperatursteigerung, auf den Wert 11,90 herunter. Die Kurve, welche diese Löslichkeitsverhältnisse darstellt, zeigt aber bei 40° keinen Knick, sondern nur eine sehr schnelle Richtungsveränderung.

Ein anderer Wert für die Löslichkeit des Gipses ist neuerdings gefunden worden⁵⁾, er beträgt in Grammen pro l bei 25° 2,13 in reinem Wasser und ist an Gips von verschiedener Herkunft und unter verschiedenen physikalischen Bedingungen erhalten und auf Teilchen von mittlerer Größe bezogen worden; er wird als die „wahre“ Löslichkeit des Gipses bezeichnet.

Indessen röhrt von Gay-Lussac die Beobachtung her, daß die relative Härte des Dihydrats, welches die Umwandlung — Dihydrat — Hemihydrat — Dihydrat erfahren hat, im geraden Verhältnis zu der Härte des Gipses vor dem Brennen steht; es dürfte daher auch nicht überraschen, wenn eine andere Eigenschaft des Dihydrats, seine Löslichkeit infolge der verschiedenen Herkunft der Gipssteine oder infolge des erwähnten Umwandlungsprozesses in Einzelheiten variiert.

Ferner hat sich herausgestellt, daß bei solchen Löslichkeitsbestimmungen die Korngröße des festen Stoffs als maßgebender Faktor angesehen werden muß. Denn mit wachsender Korngröße nimmt die Löslichkeit eines Stoffs bei sonst gleichen Bedingungen in bezug auf Lösungsmittel und Temperatur ab. So ist ermittelt worden⁶⁾, daß bei dem Gips, bei welchem die Löslichkeit 0,2 v. H. beträgt, die Vermehrung der Löslichkeit bei möglichster Verkleinerung der Korngröße 20 v. H. ausmacht.

Die Korngröße des festen Stoffs hat aber auch noch für andere Vorgänge Bedeutung. Wie ich in ausführlicher Weise dargelegt habe⁷⁾, besteht ein Parallelismus zwischen dem Betrag des Lösungsdruckes und dem der Hydratationsgeschwindigkeit, in dem Sinne, daß Erhöhung des erstenen und Beschleunigung, Verkleinerung und Verzöge-

rung der Hydratationsgeschwindigkeit in enger Beziehung zueinander stehen.

Folglich muß nun auch der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit von der Korngröße abhängig sein. Das konnte durch Versuche bestätigt werden; so besaß ein aus einer Fabrik von Gipsdielen bezogener, nach gewöhnlichem Brauche gemahlener Estrichgips eine Hydratationszeit von über 12 Stunden; durch größtmögliche Feinung konnte dieselbe auf 7—8 Stunden reduziert werden. Aus diesem Verhältnisse zwischen Korngröße, Löslichkeit und Hydratationsgeschwindigkeit ist logischerweise der Schluß zu ziehen, daß der sich hydratisierende Stoff erst in Lösung gehen muß, ehe die Wasserbindung reaktion erfolgen kann.

Es ist dies durchaus nichts Selbstverständliches und Naheliegendes; vielmehr ist zunächst Grund genug zu der Annahme vorhanden, daß diese Reaktion direkt zwischen dem Stoff im festen Aggregatzustande und dem Wasser vor sich geht und keine Veranlassung zu der sekundären Annahme. Diese folgt erst aus dem oben erwähnten Parallelismus.

Auch noch für einen anderen Mörtelstoff, welcher einen Hydratations- und Erhärtungsvorgang erleidet, den Portlandzement, ist die Korngröße des Dihydrats des Calciumsulfats von Wichtigkeit. Technisch wird meistens das Dihydrat als „negativer Katalysator“ zur Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit angewendet. Seine Wirkung beruht darauf, daß es den Lösungdruck des Portlandzementes verkleinert. Die von Büsing und Schumann⁸⁾ angegebenen Ursachen für diese Wirksamkeit des Dihydrats, welche nach diesen Autoren teils mechanischer, teils chemischer Natur sind, müssen in Anbetracht der Gründe für die negative „katalytische“ Beeinflussung anderer Stoffe, wie Kaliumdichromat, Kaliumsulfat, Borausw. und des öfter erwähnten Parallelismus als nicht völlig zureichend angesehen werden.

Es läßt sich durch Versuche zeigen, daß die Wirkung des „Katalysators“, sei es im positiven oder negativen Sinne von dem Aggregatzustande, in welchem er zur Verwendung gelangt, und auch von seinem Löslichkeitsgrade abhängig ist.

⁵⁾ Z. physikal. Chem. 7, 571 (1903).
⁶⁾ Z. physikal. Chem. 34, 495 (1900). 37, 385 (1901). 47, 360 (1904).

⁷⁾ konf. P. Rohland, Der Stuck- und Estrichgips, physikalisch-chemische Untersuchungen. Quandt & Händel, Leipzig 1904, und der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkte 1903.

⁸⁾ W. Büsing u. C. Schumann, Der Portlandzement und seine Anwendung im Bauwesen.

Tabelle III.

t_C	t_L	H_2O	%L	%C	ϑ	BB.
Portlandzement: A.						
25°	25°	20%	0	0	2'	—
						K_2CrO_7
25°	25°	20%	2,90	0,7	250'	—
						$CaSO_4 + 2aq$
25°	25°	20%	—	0,7	10'	20°
Portlandzement: B.						
20,3°	20,2°	23%	0	0	7'—8'	—
						$K_2Cr_2O_7$
18,8°	19,5°	23%	3,20	0,99	173'	20°
						$PbCrO_4$
18,3°	17,8°	23%	—	0,99	26'	24,5°

In der ersten Kolumne ist die Temperatur des verwendeten Portlandzements, in der zweiten die des Wassers oder der Lösung notiert worden; es folgt dann die angewandte Wassermenge in Prozenten, der Prozentgehalt der Lösung, sodann der Prozentgehalt des Portlandzements an dem Katalysator; mit ϑ ist die Hydratationszeit, in Minuten ausgedrückt, verzeichnet; unter den Bemerkungen ist die jeweilige Zimmertemperatur angegeben.

Die chemische Zusammensetzung der Zemente A und B, welche für die Menge des Gipszusatzes von Einfluß ist, wie sie durch die Analyse ermittelt wird, die nur ein ganz ungefähres Bild von ihrer eigentlichen „Konstitution“ gibt, war die folgende:

	Zement: A	Zement: B
Glühverlust	0,70%	2,58%
SiO_2	21,10	21,11
Al_2O_3	7,86	7,09
Fe_2O_3	2,31	3,36
CaO	61,88	61,35
MgO	1,55	1,86
SO_3	1,70	1,24

Es ist durch zahlreiche Beobachtungen⁹⁾ festgestellt worden, daß beinahe für jeden Portlandzement eine bestimmte Menge Gipszusatz notwendig ist, um den Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit in der gewünschten Weise zu reduzieren, so daß fast jeder Portlandzement sich in dieser Beziehung individuell verhält. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der verschiedenen Zusammensetzung bzw. Konstitution der Portlandzemente, von welcher wiederum der Betrag ihrer Löslichkeit abhängig ist. Voraussichtlich werden diese

⁹⁾ konf. Protokoll der diesjährigen Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten, Tonind.-Ztg. 28, 101 (1904).

Löslichkeitsbeeinflussungen auf der Basis des Massenwirkungsgesetzes event. unter Berücksichtigung komplexer Ionenbildung erklärt werden können.

Es ist demnach nachgewiesen, daß die Korngröße des zugesetzten Dihydrats, der Grad seiner Feinung, der Betrag seines Lösungsdruckes und die Größe der Wirkung auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzements in engster Beziehung zueinander stehen.

Da aber alle Hydratationsreaktionen, auch die des Gipses und des Portlandzements, für Temperaturveränderungen in hohem Maße empfindlich sind, so ist auch die Änderung der Löslichkeit des Calciumsulfats bei steigender Temperatur für sie von Bedeutung. Das auffallende Verhalten des Dihydrates in dieser Hinsicht, welches von dem der anderen Sulfaten¹⁰⁾, mit Ausnahme des Lithiumsulfats (s. Tabelle) ab-

Tabelle IV.

100 Teile Wasser lösen:

$LiSO_4 + H_2O$ ¹¹⁾	$LiSO_4$ ¹²⁾
0°	43,52
20°	42,37
100°	35,75
	29,24

weicht, scheint nunmehr den Reiz eines der Theorie zugänglichen Problems gewonnen zu haben.

Aus der obenerwähnten Tatsache aber, daß sowohl das Hemihydrat (Stuckgips), wie die anhydridische Modifikation, welche als Estrichgips bezeichnet wird, erst in Lösung gehen, ehe die Wasserbildungreaktion erfolgt, muß geschlossen werden, daß zeitweise, ehe das Löslichkeitsprodukt überschritten ist, hydratisierte Moleküle sich in der Lösung befinden.

Zu dem gleichen Resultate gelangen, wenn auch auf ganz anderem Wege, C. Jones und H. Getmann¹³⁾ in ihren weiteren Untersuchungen; sie behaupten, daß in konzentrierten Lösungen ein Teil des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz verbunden ist, indem sich Hydrate bilden, und daß solche Lösungen deshalb konzentrierter sind, als

¹⁰⁾ Die Angaben über die Beziehungen der Löslichkeit des Strontiumsulfats zur Temperatur divergieren. Nach Versuchen der einen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab, während sie nach denen der anderen zunimmt: z. B. 11 Wasser löst bei 11—15° 0,145 g $CaSO_4$, bei 100° 0,104 g; 11 Wasser löst bei derselben Temperatur 0,066 g, bei 100° 0,282 g. (Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie 1, 2.)

¹¹⁾ Tabellen von Landolt-Börnstein.

¹²⁾ ibidem a. Pogg. Ann. 95, 468 (1855).

¹³⁾ l. c.

es der Menge an gelöster Substanz nach scheinen sollte, ferner daß diejenigen Substanzen, die mit der größten Kristallmenge auskristallisieren, sich unter sonst gleichen Umständen vermutlich in Lösung mit der größten Wassermenge verbinden, endlich, daß die Hydrate in Lösung bei höherer Temperatur instabiler sein müssten, so daß dann zu ihrer Bildung eine größere Konzentration erforderlich sein müsste.

Die Frage, ob die Moleküle oder die Ionen die Hydrate bilden, wird unentschieden gelassen. Zwar könnte auch die Dissoziation des Wassers — es enthält 1 g-Äquivalent seiner Ionen in rund 10 Mill. 1 und mit steigender Temperatur von 18—50° wächst die Menge der Wasserstoffionen von 0,078—0,242 g an¹⁴⁾ — hierbei in Rechnung gezogen werden. Indessen scheint für den Gips die Annahme gerechtfertigt, daß die Hydratation in der Lösung durch die nicht dissoziierten Moleküle des Calciumsulfats und nicht dissoziierten Moleküle des Wassers stattfindet.

Der Einwand, der hiergegen erhoben werden könnte, daß die Anzahl der Ionen die der nicht dissoziierten Moleküle übertrifft, kann mit einem Hinweis darauf zurückgewiesen werden, daß nach dem Verbrauch der hydratisierten Moleküle durch Abscheidung aus der Lösung zur Herstellung des chemischen Gleichgewichts stets nicht dissoziierte Moleküle aus den Ionen von neuem gebildet werden. Die steigenden und fallenden Löslichkeit des Dihydrats ist aber vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei höherer Temperatur, etwa von 40° an, die hydratisierten Moleküle instabiler zu werden beginnen, und daher die Löslichkeit sinkt.

Es ist bemerkenswert, daß das Calciumsulfat auch in verdünnten, elektrolytisch gespaltenen Lösungen, z. B. von Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Schwefelsäure usw. ein Löslichkeitsmaximum aufweist. Dasselbe liegt in Kochsalzlösungen bei 23° bei einem Gehalt von 135—140 g Natriumchlorid und beträgt 9,3 g im Liter¹⁵⁾. N. Orlow¹⁶⁾ erklärt diese Erhöhung der Löslichkeit durch Bildung eines Ionenkomplexes von der Form $\text{NaCl}, \text{NaSO}_4$. In Magnesiumchloridlösungen ist ein ziemlich ausgesprochenes Maximum bei einem Gehalt von 105 g im Liter vorhanden; die maximale Löslichkeit ist aber von der in Chlornatriumlösungen verschieden; sie beträgt 8,8 g im Liter.

Die Löslichkeit des Gipses in verdünnter

¹⁴⁾ W. Ostwald. Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.

¹⁵⁾ Journ. phys. Chem. 5, 556, 643 (1901).

¹⁶⁾ J. russ. phys. chem. Ges. 34, 949.

Schwefelsäure¹⁷⁾ steigt bei 25° bis zum maximalen Werte von 2,84 g im Liter in 0,75 molarer Lösung an und nimmt dann ab, bis sie in dreifach molarer Lösung den Wert 1,54 erhält. Bei 43° steigt die Löslichkeit zu einem Maximum von 4,26 in 1,07 molarer Schwefelsäurelösung, um darauf auf den Wert 2,48 in dreifach molarer Lösung herunter zu gehen. Auch hier wird die Löslichkeits erhöhung durch die Bildung komplexer Ionen von der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ und $\text{HCa}(\text{SO}_4)_2$ erklärt, durch welche der Einfluß der gemeinschaftlichen SO_4^{2-} = ions auf die Löslichkeit mehr als kompensiert wird. Auch die Löslichkeitszunahme des Gipses in Natriumthiosulfat hängt voraussichtlich mit Komplexbildung von Ionen zusammen. Ferner zeigen die Lösungen von Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid mit zunehmender Konzentration ein Maximum der Lösefähigkeit für Gips, über welches hinaus die gelöste Menge Gips wieder abnimmt¹⁸⁾.

Inwiefern die Erhöhung des Lösungssdruckes des Gipses in diesen elektrolytischen Salzlösungen als Ursache seiner Treibererscheinungen anzusehen ist, habe ich an anderer Stelle¹⁹⁾ ausführlich dargelegt.

Ich habe nun nachgewiesen, daß dem Löslichkeitsmaximum des Gipses in den erwähnten Salzlösungen auch ein Maximum in der Hydratationsgeschwindigkeit entspricht und entsprechen muß, so z. B. für das Natriumchlorid usw.²⁰⁾, denn beide Eigenschaften des Gipses hängen ursächlich zusammen.

Dieser Parallelismus zwischen Maximum der Löslichkeit und der Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses ist aber nicht nur in diesen Salzlösungen vorhanden; auch in reinem Wasser korrespondiert zwischen 35—40° der Maximalbetrag der Löslichkeit mit dem der Hydratationsgeschwindigkeit.

Die Beziehungen aber zwischen der Löslichkeit des Calciumsulfats und der Hydratation des Gipses und Portlandzements lassen deutlich erkennen, wie sehr rein anorganisch-theoretische Erörterungen Probleme von eminent praktischer Bedeutung zu beeinflussen vermögen.

Stuttgart, Technologisches Institut der Technischen Hochschule.

¹⁷⁾ Journ. phys. Chem. 7, 571 (1903).

¹⁸⁾ J. prakt. Chem. (2) 35, 43 (1887).

¹⁹⁾ Über das Treiben des Gipsmörtels. Tonind.-Ztg. 28, 104 (1904).

²⁰⁾ I. e. s. Buch.