

Wir haben dann als Gleichungssystem

$$\begin{array}{cccc} \text{HCl} & \text{H}_2\text{O} & \text{PH}_3 & \text{CH}_4 \\ x & = 0,028 & 0,125 & 0,097 \\ y & & & 0,334 \\ x + y & = 18,25 & 9 & 17 \\ & & & 8 \end{array}$$

woraus sich dann ergibt:

$$\begin{array}{cccc} x = & 0,5 & 1 & 1,5 & 2 = \text{H} \\ y = & 17,75 & 8 & 7 & 6 \\ & \parallel & \parallel & \parallel & \parallel \\ & \text{Cl} & \text{O} & \text{P} & \text{C} \end{array}$$

Für H erhalten wir also der Reihe nach die Werte

$$0,5 \quad 1 \quad 1,5 \quad 2$$

deren größtes gemeinschaftliches Maß 0,5 ist. Indem wir das eben dargelegte Verfahren auf alle Verbindungen, soweit es möglich ist, ausdehnen, erhalten wir für jeden Bestandteil ein größtes gemeinschaftliches Maß, und alle diese Maße stellen ein in sich geschlossenes System dar. Durch Einführung der Summenbeziehung wird eben, wenn wir die Waldsche Formulierung des Proportionengesetzes beibehalten, die Reihenfolge der Verbindungen eindeutig bestimmt. Multiplizieren wir noch die oben für x und y erhaltenen Werte mit 2, so bekommen wir unsere „Atomgewichte“ und unsere Verbindungsgewichte, die man als rationelle bezeichnen könnte, beziehen sich nicht mehr auf  $H = 0,5$ , sondern auf  $H = 1$ . Wir hätten die „Atomgewichte“ auch direkt errechnen können, wenn wir die Summe von x und y gleich dem doppelten spez. Gew. der Gase gesetzt hätten, oder, was dasselbe ist, wenn wir die spez. Gew. der Gase nicht auf  $H = 1$  bezogen hätten, sondern auf ein Gas, das halb so schwer als H ist. Bekanntlich nennt man diese so modifizierten spez. Gew. Normal- oder Molekulargewichte.

Um die Bedeutung des Molekulargewichts ins richtige Licht zu rücken, muß man immer daran denken, daß es seiner Natur nach ein spez. Gew. ist. Nun sind die spez. Gew. der Stoffe im allgemeinen mit der Temperatur veränderlich. Bei den Gasen liegt allerdings der bemerkenswerte Umstand vor, daß sie an nähernd den gleichen Druck- und Wärmeausdehnungskoeffizienten haben. Daher bleiben auch immer die Zahlen, die angeben, wie vielmal 1 Raumteil eines Gases schwerer ist als 1 Raumteil des Bezugsgases unter gleichen Verhältnissen, an nähernd dieselben, wenn man auf andere Drucke und Temperaturen übergeht. Aber sie sind niemals exakt dieselben. Daraus geht hervor: Molekulargewichte sind keine Naturkonstanten. Das Gay-Lussac'sche Gesetz ist nur ein Grenzgesetz, und die sogenannte Avogadro'sche Regel kein Gesetz, sondern eben nur eine Regel, die mit mehr oder weniger großen Abweichungen rechnet. Die ungeheure Bedeutung der Molekulargewichte liegt ausschließlich auf systematischem Gebiete. Vor allem aber gestattet ihre

Dividiert man diese Gleichung durch  $n_c$ , so ergibt sich

$$\frac{n_{\text{asa}}}{n_c} + \frac{n_{\text{bsb}}}{n_c} = s_c$$

oder wenn man die Summanden mit x und y bezeichnet

$$x + y = s_c.$$

praktische Bestimmung zunächst eine eindeutige Wahl der Verbindungsgewichte, aus welchen dann wieder rückwärts ein korrigiertes, also theoretisches Molekulargewicht berechnet werden kann.

M. H.! Mit meinem Berichte über die Fortschritte der antiatomistischen Bestrebungen auf chemischem Gebiete bin ich zu Ende. Wohl existieren noch einige bedeutungsvolle Arbeiten von Wald, aber die Fragen, die sie behandeln, finden darin noch keine vollständige Lösung. Ich muß daher auf die Originalarbeiten verweisen.

Wenn es mir gelungen sein sollte, Sie davon zu überzeugen, daß wir es hier mit den Anfängen einer großen Wendung in der Auffassung chemischer Dinge zu tun haben, so habe ich das mir gesteckte Ziel erreicht.

## Weitere Beiträge zur Berechnung des Schmelzbarkeit- grades tonerdehaltiger Silikate.

Von Dr. E. KOCHS.

(Eingeg. d. 9./8. 1906.)

### II. Basische Mischungen.

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> dargelegt, wie es möglich ist, den Grad der Schmelzbarkeit von tonerdehaltigen Silikaten auf Grund der chemischen Analyse voraus zu berechnen. Die zur Ableitung der Formeln nötigen Tatsachen waren einerseits in den sieben Klassen feuerfester Tone nach Bischof<sup>2)</sup>, andererseits in den Pyroskopien von Seeger<sup>3)</sup>, und zwar in den Kegeln Nr. 010 bis Nr. 35 gefunden worden.

Die Ermittlung der Schmelzbarkeitsquotienten erstreckte sich in dieser Arbeit fast ausschließlich auf saure Silikate. Weitere Berechnungen, zu denen ich durch zahlreiche Anfragen von Praktikern, die die Arbeit mit großem Interesse aufgenommen hatten, angeregt wurde, haben nun ergeben, daß die darin aufgestellten Formeln nicht ohne weiteres für basische Mischungen brauchbar sind, sondern daß zunächst eine kleine Umrechnung nötig ist, worauf sie auch auf basische Silikate Anwendung finden können. Das widerspricht nur scheinbar der in der ersten Arbeit abgegebenen Erklärung, daß darauf verzichtet werden solle, die Bestandteile eines durch einen pyrochemischen Prozeß entstandenen Gemisches von Silikaten zu Salzen zu gruppieren und sie im ganzen durch eine Formel auszudrücken.

Die Richtigkeit dieses von mir ermittelten Verfahrens, nach einer Vorausberechnung den Grad der Schmelzbarkeit auch von basischen Silikaten zu beurteilen, ist an den Ergebnissen einer Experimentaluntersuchung geprüft worden, die sich auf Silikate von einfacher Zusammensetzung bezieht. Diese Untersuchung ist von P. Gredt<sup>4)</sup> vor Jahren ausgeführt worden, um den Schmelz-

<sup>1)</sup> Diese Z. 14, 719 (1901).

<sup>2)</sup> Handwörterbuch der Chemie 12, 34 (1894).

<sup>3)</sup> Handwörterbuch der Chemie 12, 31 (1894).

<sup>4)</sup> Stahl u. Eisen 1889, 759.

punkt von Mischungen zu ermitteln, die aus Kieselsäure,  $\text{SiO}_2$ , Tonerde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Kalkerde,  $\text{CaO}$  und Magnesia,  $\text{MgO}$ , bestanden. Diese Bestandteile wurden gemischt und in dieselbe Form gebracht, die den Segerkegeln eigen ist, und wirkliche Segerkegel dienten auch dazu, um die Schmelzpunkte jener Mischungen in einem Porzellanbrennofen festzustellen, in dem die Hitze oft bis Kegel 20 stieg. Die Schmelzpunkte sind durch wiederholte Proben festgelegt worden. Die benutzten Materialien enthielten allerdings kleinere Beimengungen von Eisenoxyd und Alkalien, die nicht in Betracht gezogen worden sind. Beispielsweise wurde die Kalkerde aus Marmor gewonnen, der 0,02% Kieselsäure, 0,56% Eisen und 0,61% Magnesia enthielt. In den Mischungen, deren Gewicht etwa zwischen 4—5,3 g schwankt, kommen indessen nur Mengen von 0,2 bis 3,5 g  $\text{CaO}$  vor. Für die Zusammensetzung der geprüften Gemische, deren Bestandteile bis aufs halbe Milligramm genau abgewogen wurden, war das Verhältnis des Sauerstoffgehaltes der Basen zum Sauerstoffgehalte der Säuren maßgebend gewesen und zwar kamen nur Gemische in Betracht, die wie ein Singulosilikat zusammengesetzt waren,

worin sich also die Sauerstoffmenge der Basen zur Sauerstoffmenge der Säuren wie 1:1 verhielt. Die Mischungen teilten sich in zwei Reihen. In Reihe I bleibt die absolute Menge Kieselsäure stets dieselbe, während Tonerde und Kalkerde veränderliche Mengen sind, sie wechseln bis herab zu  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0$  und  $\text{CaO} = 0$ . Dabei stehen sie stets in demselben Verhältnisse zur Kieselsäure, wie in einem Singulosilikat. Die Reihe II ist ausgehend von der am niedrigsten schmelzenden Nummer (11) in Reihe I gebildet worden, indem  $\text{CaO}$  allmählich durch  $\text{MgO}$  ersetzt worden ist, bis reines Magnesia-Tonerde-silikat übrig bleibt.

Für unseren Zweck kommt der Gesichtspunkt, von dem bei der Herstellung der Mischungen ausgegangen ist, nicht in Betracht, sondern bei unserer Betrachtungsweise haben nur die prozentische Zusammensetzung und die molekularen Verhältnisse Bedeutung. Um diese ersichtlich zu machen, wie es weiter unten in den Tabellen geschieht, sind mit den Angaben G r e d t s die nötigen Berechnungen vorgenommen worden. Die Reihenfolge der Nummern ist außerdem geändert worden, und zwar sind sie nach steigenden Schmelztemperaturen geordnet.

Tabelle I.

Nr.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ %	$\text{SiO}_2$ %	$\text{CaO}$ %	Es berechnen sich			Schmelz- temperatur ° C.
				Mol. $\text{Al}_2\text{O}_3$	Mol. $\text{SiO}_2$	Mol. $\text{SiO}_2$	
11	22,80	39,96	37,23	0,335	1,001	2,98	1410
10	20,24	39,39	40,37	0,275	0,910	3,31	1412
9	17,73	38,84	43,43	0,224	0,834	3,74	1417
8	15,30	38,30	46,40	0,181	0,770	4,25	1422
12	25,54	40,55	34,00	0,412	1,112	2,70	1430
7	12,93	37,77	49,29	0,144	0,715	5,00	1430
6	10,63	37,27	52,09	0,112	0,667	6,00	1439
5	8,39	36,78	54,83	0,084	0,626	7,47	1451
4	6,21	36,29	57,49	0,059	0,589	10,09	1468
13	28,18	41,15	30,67	0,504	1,252	2,48	1468
3	4,09	35,82	60,09	0,037	0,556	14,92	1492
2	2,02	35,37	62,61	0,018	0,527	29,76	1526
14	30,99	41,77	27,24	0,625	1,430	2,29	1526
1	0,00	34,92	65,08	0,000	0,500	—	1570
15	33,88	42,41	23,71	0,785	1,671	2,13	1613
16	36,87	43,07	20,06	1,009	2,003	1,99	über 1671
17	39,95	43,75	16,31	1,344	2,505	1,86	über 1671
18	43,12	44,45	12,43	1,904	3,340	1,76	über 1671
19	46,40	45,17	8,42	3,025	5,006	1,65	über 1671
20	49,79	45,93	4,28	6,386	10,338	1,57	über 1671
21	53,30	46,70	0,00	—	—	1,49	über 1671

Tabelle I teilt außer der prozentischen Zusammensetzung mit: das Flußmittelverhältnis oder wie viele Moleküle Tonerde sich auf 1 Molekel Kalk in jeder Nummer berechnen und das Kieselsäureverhältnis oder wie viele Moleküle Kieselsäure sich auf 1 Molekel Tonerde berechnen lassen, außerdem noch, wie viele Moleküle Kieselsäure auf 1 Molekel Basis kommen. Die Tabelle I belehrt uns sofort, daß zwischen dem Tonerdegehalte der Mischungen und ihrer Schmelzbarkeit nicht der deutliche Zusammenhang besteht, wie er an den Segerkegeln Nr. 010—35 erkennbar gemacht werden konnte. Die Tabelle zeigt auch, daß das Flußmittelverhältnis regellos zwischen Zahlenwerten schwankt, wie sie sich von den leicht schmelzbaren Segerkegeln

an bis zu den schwer schmelzbaren (etwa bis Kegel 26) berechnen ließen. Das Kieselsäureverhältnis bewegt sich innerhalb noch weiterer Grenzen, nämlich zwischen Zahlen einerseits, wie sie sich bei den feuerfesten Tonen fanden, und zwischen solchen andererseits, die sich für die leicht schmelzbaren Segerkegel berechnen lassen.

Von großer Wichtigkeit sind die Zahlen, die sich auf das Verhältnis zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  beziehen. Man findet angegeben, wie viele Moleküle Kieselsäure sich auf 1 Molekel  $\text{CaO}$  berechnen lassen. Wie wir gesehen haben, entfallen in der Reihe der Segerkegel 010—36 auf 1 Molekel Flußmittel mindestens 2 Moleküle  $\text{SiO}_2$ , hier dagegen befinden sich unter 21 Beispielen der Tabelle I

15 Nummern, die auf 1 Moleköl CaO weniger als 2 Mol.  $\text{SiO}_2$  enthalten und 10 Nummern, die auf 1 Moleköl CaO sogar weniger als 1 Moleköl  $\text{SiO}_2$  enthalten. Demnach haben wir es hier nur in sehr wenigen Fällen mit Verbindungen zu tun, die auf Polykieselsäure zu beziehen sind, während solche bisher unseren Betrachtungen zugrunde lagen. Erst wenn wir berechnet haben, wie viele Moleküle  $\text{SiO}_2$  auf 1 Mol. CaO anzunehmen sind, läßt sich erkennen, welche von den unter Tabelle I zusammengefaßten, einfachen Mischungen aus Tonerde, Kieselsäure und Kalk als Polysilikate betrachtet werden müssen. Ein Polysilikat ist als vorhanden anzunehmen, wenn die Kieselsäuremenge über das einfache Verhältnis 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  : 1 Mol. CaO hinausgeht. Polykalsilikate enthalten immer nur 1 Mol. CaO, denn alle Polykieselsäuren sind zweibasisch. Wie viele Moleküle  $\text{SiO}_2$  zusammentreten können, ist nicht bekannt, wird aber wohl unter anderem von der Höhe der einwirkenden Temperatur bedingt.

Nehmen wir aus der Tabelle I diejenigen Nummern heraus, die sich hier noch als Polysilikate ansprechen lassen, und sehen wir zu, ob bei ihnen sich die angegebenen Schmelztemperaturen mit denjenigen Schmelzbarkeits- oder Feuerfestigkeitsquotienten, die wir nach unserer Formel I berechnen, in genügende Übereinstimmung bringen lassen. Zuvor sei wiederholt bemerkt: Die Temperaturen, die Gredt beobachtet hat, und diejenigen, zu denen mittels der Segerkegel unsere Rechnung führt, brauchen keine absolut richtigen zu sein, sondern es kommt nur darauf an, daß wir mit unseren Quotienten ebenfalls eine Skala aufstellen können, die mit der praktisch von Gredt ermittelten annähernd übereinstimmt.

Nr.	Schmelztemperatur °C.	q berechnet	Temperatur entsprechend q
11	1410	0,1128	ca. 1425 °
12	1430	0,1528	„ 1485 °
13	1468	0,2031	„ 1550 °
14	1526	0,2724	„ 1615 °
15	1630	0,3686	„ 1675 °
16	über 1671	0,5081	über 1700
17	1671	0,7225	„ 1700
18	„ 1671	1,087	„ 1700
19	„ 1671	1,828	„ 1700
20	„ 1671	4,074	„ 1700

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die Beobachtungen von Gredt und unsere Rechnung genügend, bei Nr. 11 und 12 sogar gut übereinstimmen.

In Nr. 11 geht zufolge Tabelle I das Verhältnis CaO :  $\text{SiO}_2$  kaum über das einfache Verhältnis 1 : 1 hinaus und in den Nummern 12, 13, 14 und 15 nur wenig darüber hinaus, so daß sich sagen läßt: in diesen Nummern haben wir Metasilikate vor uns. Metakieselsäure ist zweibasisch. Orthosilikate, die sich von der vierbasischen Orthokieselsäure herleiten, sind ohne praktische Bedeutung für unsere Erörterungen, denn in der Keramik z. B. kommen nur Verbindungen der Metakieselsäure in Frage, weil basische Bestandteile nie in solchen Mengen verarbeitet werden, daß sie zur Bildung von Orthosilikaten ausreichend wären.

Es kann wohl nun als feststehend betrachtet

werden, daß das Verfahren der Berechnung des Schmelzbarkeitsquotienten q auf tonerdehaltige Silikate anwendbar ist, die sich als Verbindungen der Metakieselsäure oder Polykieselsäure auffassen lassen.

Die übrigen Nummern der Tabelle I, die auf 1 Mol. CaO weniger als 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  enthalten, sind als basische Kalsilikate zu betrachten und zwar als basische Metasilikate. Hier könnte man den Einwand erheben, wenn sich auf 1 Mol. CaO 0,5 Mol.  $\text{SiO}_2$  berechnet, so habe man es zunächst mit Orthosilikaten zu tun, um so mehr, als sich basisches Metasilikat erst in höherer Temperatur etwa bei einer dem Segerkegel 21 entsprechenden Hitze bilde, die beim Gredt'schen Versuche nicht ganz erreicht scheine. Die Mischung  $\text{SiO}_2$  . 2CaO geht aus einem Orthosilikat jedenfalls dann in das basische Metasilikat über, wenn die Masse mindestens erweicht ist, so daß die Moleküle einige Beweglichkeit besitzen. Da die Kegel Gredts in der Tat der Glut so lange ausgesetzt waren, bis sie erweichten — denn als Schmelzpunkt galt es, wenn sie sich mit „der Spitze umlegten“ —, so ist die Umwandlung von Ortho- in Metasilikat als vollzogen anzunehmen. Enthält übrigens eine Mischung  $\text{SiO}_2$  . 2CaO Beimengungen, die wie Flußmittel wirken und die Schmelztemperatur herabsetzen, so findet in der Schmelze jene Umwandlung in Metasilikat ohnehin statt, also bei viel niedrigerer Temperatur. Aus diesen Gründen dürfen wir die fraglichen Mischungen in Tabelle I wie basische Silikate behandeln.

Wie aus der Formel I ersichtlich ist, befindet sich die Kieselsäure in dem Ausdruck für q im Nenner. Die Feuerfestigkeit des Oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei hohen Temperaturen kann dadurch, daß es mit Kieselsäure in Verbindung tritt, wenn auch in einfachstem Verhältnisse, nicht unverändert gehalten werden, sondern sie wird herabgesetzt, ist doch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für sich allein noch fest bei einer Temperatur, bei der  $\text{SiO}_2$  zusammenge schmolzen ist. Reine Kieselsäure (Quarz) ist nicht schwerer schmelzbar als die Verbindung von 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 2 Mol.  $\text{SiO}_2$ . Es beruht also auch bei den einfachsten Verbindungen der Kieselsäure mit Tonerde die Feuerfestigkeit auf dem Tonerdegehalte. Das sei hier nochmals hervorzuheben, weil die in Tabelle I auftretenden basischen, tonerdehaltigen Silikate doch so reich an Kalk sind und viel mehr CaO enthalten als die Meta- oder Polysilikate, deren Kalkgehalt nur als Flußmittel in Rechnung zu ziehen war, und weil jene basischen Silikate trotzdem so schwer schmelzbar sind. Zur Beurteilung von deren Schmelzbarkeit müssen daher noch andere Gesichtspunkte aufgesucht werden.

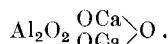
Nicht nur weil wir zufällig unter den Mischungen der Tabelle I auf basische Silikate stoßen, beanspruchen diese hier unser Interesse, sondern auch deswegen, weil es eine Tatsache von allgemeiner Bedeutung ist, daß feuerfeste, mehrbasische Säuren in der Glühhitze eine Kondensation erleiden, infolge deren sie ihre Basizität verringern. Die normalen Kalsalze gehen damit in basische Verbindungen über. Nachgewiesen<sup>5)</sup> ist das von der

<sup>5)</sup> Zulkowski, Zur Erhärtingstheorie der hydraulischen Bindemittel, Chem. Industr. 1901, 292.

Kieselsäure und von der Borsäure. Zum Beispiel sintert eine Mischung von 1  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit 4 CaO in der Weißglut nur, sie schmilzt aber nicht; eine Verbindung  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$  schmilzt bei dieser Glut nur teilweise. Es ist klar, daß der Träger der Feuerfestigkeit hier in der Kalkerde zu suchen ist.

Was das Verhalten von Verbindungen der Kieselsäure mit Kalk in der Glühhitze (bis Weißglut einschließlich) anlangt, so ist folgendes bekannt:<sup>6)</sup> Die Verbindung  $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$  (Metasilikat) läßt sich durch Zusammenschmelzen der Mischung von 1 Teil  $\text{SiO}_2$  (Quarzmehl) mit 1 Teil CaO (aus Kalkspatmehl dargestellt) als weiße, zuckerartig ausschende Masse erhalten, die freien Kalk nicht mehr enthält. Aus einer Mischung von 1  $\text{SiO}_2 + 2\text{CaO}$  läßt sich eine reine einheitliche Metaverbindung nicht zusammenschmelzen. Möglicherweise gelingt das nur in der Glut des elektrischen Ofens. Weder mit einem der bekannten Gasöfen, noch mit dem Devilleschen Ofen unter Anwendung von Retortengraphit hat ein wirkliches Schmelzen erzielt werden können und nur, nachdem ein Flußmittel zugesetzt worden war, ist man zur Darstellung des Dicalciummetasilikates,  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ , gelangt. Aus dieser Verbindung ist 1 Mol. CaO wieder leicht herauszulösen, wie sich an der Fähigkeit, die entsprechende Menge Wasser zu binden, zeigt. Ein Tricalciumsilikat,  $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ , durch Zusammenschmelzen der Bestandteile darzustellen, ist noch niemand gelungen. Da die basischen Silikate in Tabelle I außer lose gebundenem Kalk noch Tonerde enthalten, so erscheint es wichtig, auch über Verbindungen<sup>7)</sup> von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit CaO und über deren Verhalten in der Glühhitze das folgende zu wissen.

Wenn Tonerde mit Kalk oder Kalkcarbonat bei sehr hoher Temperatur erhitzt wird und es gelingt, völlige Sinterung oder Schmelzung zu erzielen, so tritt sie als zweiwertiger Atomkomplex auf und liefert z. B. mit 2 Mol. CaO einen basischen Körper



Diese Verbindung<sup>8)</sup> ist dargestellt worden; es gelang aber nur ausnahmsweise, die Hitze eines Segerofens so weit zu steigern, daß eine vollkommen gesinterte, porzellanartige Masse erhalten wurde. Dieses äußerst schwierig darstellbare Dicalciumaluminat kann indessen nach Zusatz eines Flußmittels, z. B. von 3,5% Borsäure, zu einer vollkommenen dichten porzellanartigen Masse geschmolzen werden. Außerdem erwähnten Aluminat ist auch das Monocalciumaluminat dargestellt und als eine wie geschmolzener Feldspat ausschende Masse erhalten worden, und zwar erst nach langwierigem Brennen von Kalkspatmehl und Tonerdehydrat. Das dritte Kalkaluminat, das angeblich bestehen soll,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ , hat man bisher noch nicht aus den Bestandteilen zusammenschmelzen können, so daß es schwerlich als eine Verbindung gelten kann.

In allen diesen Verbindungen ist der Kalk nur lose gebunden. Die Hydratisierung oder Wasseraufnahme geht nach dem Brennen sehr schnell vor sich. Hieraus darf wohl geschlossen werden, daß in

der wirklich feuerfesten, praktisch unschmelzbaren Verbindung von Tonerde mit Kalk, in dem Dicalciumaluminat — von dem zweifelhaften Tricalciumaluminat ist abzusehen — 2 Mol. Kalk neben 1 Mol. Tonerde annähernd gleichwertig, nämlich gleich unschmelzbar bestehen, oder daß sich 2 Mol. CaO und 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter diesen Umständen im Gleichgewicht halten. Das Calciumoxyd kann zwar in höchster Glut, wenn es für sich allein ist, äußerlich so weit verändert werden, daß es Spuren der Sinterung zeigt, es schmilzt aber nicht. Dieses Verhalten in der Glühhitze, bei der der Kalk in Vereinigung nach bestimmten Verhältnissen mit Tonerde dieser gleichwertig erscheint, zeigt sich aber wohl nur dann, wenn Kalk sich mit Tonerde verbinden kann, nicht aber mit einem der Tonerde in der Zusammensetzung ähnlichen Oxyd. Das beweist der Vergleich mit analogen Kalkverbindungen. Denn es sind auch Verbindungen<sup>9)</sup> des Kalkes mit Eisenoxyd dargestellt worden, und zwar Dicalciumferrit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$  und Monocalciumferrit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ; ersteres liefert aber sehr bald im Segerofen einen Schlackenfluß und letzteres schmilzt schon bei hellgelber Glut zusammen. Eisenoxyd zeigt sich also wohl nur als Flußmittel.

Suchen wir nun aus den bisher gesammelten Tatsachen das Verhalten der basischen Silikate in Tabelle I zu erklären, so läßt sich sagen: Der Kalk (CaO) spielt eine doppelte Rolle. Erstens wirkt er als Flußmittel in Verbindung mit Kieselsäure und zwar jedenfalls nur so lange, als auf 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  1 Mol. CaO kommt und keine Verbindung hergestellt wird, die mehr Basis enthält als einem Monometakalksilikat zukommt. Zweitens tritt der überschüssige Kalk mit Tonerde zusammen und wirkt in der Weise, daß  $2\text{CaO}$  gleichwertig oder gleichwirkend wie 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  betrachtet werden können, die Feuerfestigkeit verstärkend, also die Schmelztemperatur erhöhend.

Für die Berechnung von Schmelzbarkeits- oder Feuerfestigkeitsquotienten nach diesem Verfahren ergibt sich hieraus die Regel: In jenen auf pyrochemischem Wege entstandenen tonerdehaltigen Kalksilikaten, für die sich auf 1 Mol. CaO weniger als 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  berechnet, die sich demnach als basische Kalksilikate zu erkennen geben, ist auf Grund der prozentischen Zusammensetzung zunächst zu ermitteln, wieviel Kalk mit Kieselsäure in Verbindung zu bringen ist, um das Metakalksilikat,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , zu erhalten; diese Kalkmenge ist als Flußmittel zu betrachten. Der übrig bleibende Kalk ist auf Tonerde nach dem Verhältnis  $2\text{CaO} = 1\text{Al}_2\text{O}_3$  umzurechnen. Die so gefundene Menge  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist der bereits vorhandenen Tonerdemenge hinzuzuzählen, und die Summe Tonerde ist dann in die Formel

$$q = \frac{\text{T}^2}{173,4 \cdot \text{F} \cdot \text{K}}$$

einsetzen, um den richtigen Wert für q zu berechnen.

Die Unterscheidung, ob basische oder Meta- oder Polysilikate vorliegen, wird also nicht aus dem Verhältnisse der Tonerde zur Kieselsäure hergeleitet. Das erklärt sich aus der Erfahrung, daß

<sup>6)</sup> Chem. Industr. 1901, 293.

<sup>7)</sup> Chem. Industr. 1901, 369.

<sup>8)</sup> Zulkowski, Chem. Industr. 1901, 370.

<sup>9)</sup> Zulkowski, Chem. Industr. 1901, 420.

Tonerde eine doppelte Rolle zu spielen imstande ist. Findet sich, daß das basische Silikat tonerdefrei ist, so kann die über das Verhältnis  $1 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ CaO}$  hinausgehende Kalkmenge allein für die Tonerde in dem angegebenen, molekularen Verhältnisse eingesetzt werden.

Die nachstehende kleine Tabelle, in der nun die basischen Silikate aus Tabelle I zusammenge stellt sind, enthält in der ersten Spalte die als Flußmittel zu verrechnende Kalkmenge. Die nächste Spalte zeigt, wieviel Kalk als Tonerde nach dem angegebenen Verhältnisse auszudrücken ist, die dritte Spalte gibt die in Formel I einzusetzende gesamte Menge Tonerde an.

Nr.	% CaO entsprechend $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	% CaO umzurechnen auf $\text{Al}_2\text{O}_3$	Summe % $\text{Al}_2\text{O}_3$	q nach Formel I
10	36,76	3,61	23,53	0,1235
9	36,25	7,18	24,26	0,1350
8	35,74	10,66	25,00	0,1475
7	35,25	14,04	25,72	0,1605
6	34,78	17,31	26,39	0,1735
5	34,33	20,50	27,06	0,1873
4	33,87	23,62	27,72	0,2018
3	33,43	26,66	28,37	0,2171
2	33,01	29,60	28,98	0,2323
1	32,59	32,49	29,59	0,2485

Wie die Zusammenstellung zeigt, ist das Ergebnis der Rechnung nach der aufgestellten Regel ein sehr günstiges, nämlich eine regelmäßige, wie die zugehörigen Schmelztemperaturen, ansteigende Quotientenreihe. Wie weit die den für q berechneten Werten entsprechenden Schmelztemperaturen sich den von Gredt beobachteten Schmelztemperaturen nähern oder davon abweichen, wird aus folgender Tabelle ersichtlich, die alle nach der Formel I für die Metasilikate, die Polysilikate und die basischen Silikate gefundenen Zahlen in der von Tabelle I angegebenen Reihenfolge enthält.

Nr.	q	Schmelztemperatur entsprechend q °C.	Schmelztemperatur nach Gredt °C.
11	0,1128	etwa 1425	1410
10	0,1235	„ 1445	1412
9	0,1350	„ 1460	1417
8	0,1475	„ 1480	1422
12	0,1528	„ 1485	1430
7	0,1605	„ 1505	1430
6	0,1735	„ 1515	1439
5	0,1873	„ 1535	1451
4	0,2018	„ 1545	1468
13	0,2031	„ 1550	1468
3	0,2171	„ 1560	1492
2	0,2323	„ 1575	1526
14	0,2724	„ 1615	1526
1	0,2485	„ 1590	1570
15	0,3686	„ 1675	1671
16	0,5081	über 1700	1671
17	0,7225	„ 1700	1671
18	1,087	„ 1700	1671
19	1,828	„ 1700	1671
20	4,074	„ 1700	1671
21	—	„ 1700	1671

Die Zusammenstellung zeigt, daß die Aufgabe, nach diesem Verfahren für die von Gredt auf ihre Schmelzbarkeit geprüften Mischungen der Tabelle I

eine mit den Schmelztemperaturen aufsteigende Reihe, Quotienten zu berechnen, als gelöst betrachtet werden kann.

Die Reihe zeigt nur einmal eine Unebenheit, indem sie durch den Quotienten der Nr. 1 oder, wenn man will, der Nr. 14 gestört wird, indessen nicht derart, daß unsere Schlußfolgerung gefährdet wäre. Denn gerade die tonerdefreie Mischung 1, die sich an die ganz ähnlich zusammengesetzte Mischung 2 gut anschließt, stimmt mit den Beobachtungen von Gredt so nahe überein, wie das nur noch einmal am Anfang der Reihe bei Nr. 11 vorkommt. Sehr bemerkenswert ist außerdem, daß die der Berechnung nach mit dem Schmelzpunkte so nahe beieinander liegenden Mischungen 4 und 13, die in ihrer Zusammensetzung Gegensätze darstellen, auch nach Gredt den gleichen Schmelzpunkt haben; ferner kommen sich Nr. 8 und 12 sehr nahe, nach Gredt ebenfalls, und zwar bis auf 8°. Wenn im allgemeinen die berechneten Temperaturen sich etwas höher halten als die von Gredt beobachteten, so ist zu bedenken, daß auch seine Beobachtungen um eine ansehnliche Zahl Grade höher ausgefallen sein würden, je nach dem Kalkgehalt der Mischungen, wenn der benutzte Marmor nicht die früher erwähnten Beimengungen enthalten hätte.

Der Vollständigkeit halber seien nun zum Vergleiche noch einige in der Literatur zu findende Beobachtungen über das Verhalten hochbasischer Kalksilikate im Feuer herangezogen. Nähere Angaben über die Schmelztemperatur fehlen dabei. Zulowski<sup>10)</sup> beobachtete in der Weißglut eines Segerofens folgende Mischungen:

a)  $\text{SiO}_2 + 2 \text{ CaO}$ . — Die Zusammensetzung berechnet sich zu 34,88%  $\text{SiO}_2$ , 65,12%  $\text{CaO}$ . — Konnte nur bis zur Sinterung gebracht werden.

b)  $2 \text{ SiO}_2 + 3 \text{ CaO}$ . — 41,67%  $\text{SiO}_2$ , 58,33%  $\text{CaO}$ . — Die Mischung schmolz teigig zusammen.

c)  $2 \text{ SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{ CaO}$ . — 26,90%  $\text{SiO}_2$ , 22,87%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 50,23%  $\text{CaO}$ . — Gemisch von geschlämmtem Zettlitzer Kaolin mit Ätzkalk. — Die höchsste Weißglut reichte nicht aus, um das Gemisch zu erweichen, es ergab sich nur eine gesinterte Masse.

d)  $2 \text{ SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ CaO}$ . — 30,77%  $\text{SiO}_2$ , 26,15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 43,08%  $\text{CaO}$ . — Gemisch von Zettlitzer Kaolin mit Ätzkalk. — Die Masse erweichte nicht bei andauernder Weißglut, sondern blieb hart und fest. Oberflächlich glasierte sie.

Nach den oben angegebenen Regeln berechnet sich folgendes:

	% CaO in $\text{Al}_2\text{O}_3$ umzu rechnen:	% $\text{Al}_2\text{O}_3$ in Rechnung zu stellen:	q
a.	32,57	29,66	0,2502
b.	19,44	17,70	0,0624
c.	25,13	45,75	1,0010
d.	14,36	39,23	0,5625

Nach der Beschreibung war b) am wenigsten feuerfest. Hiermit stimmt das Ergebnis der Rechnung überein. Aus den Angaben, daß c) und d) höchster und ausdauernder Weißglut ausgesetzt waren, läßt sich entnehmen, daß diese Mischungen am widerstandsfähigsten waren. Auch damit stimmt das

<sup>10)</sup> Chem. Industr. 1898, 226, 233; 1901, 294.

Rechnungsresultat überein. Den merklichen Unterschied in der Feuerfestigkeit zwischen a) und b) lassen die berechneten Quotienten ebenfalls erkennen. Mischung a) ist fast genau dieselbe wie Nr. 1 in Tabelle I, die Rechnung ergibt für beide auch fast denselben Quotienten. Nach den Quotienten von a) und b) zu urteilen, hat die Weißglut in dem Ofen höchstens  $1590^{\circ}$  und mindestens  $1300^{\circ}$  betragen. Über Weißgluthitze lauten die Angaben<sup>11)</sup> verschieden. Die Glut, die nach der Färbung geschmolzenen Eisens Weißglut benannt wird, beträgt nach H a t f i e l d  $1240^{\circ}$  (mit L e C h a t e l i e r s Pyrometer gemessen, nicht Schweißhitze), nach P o u i l l e t  $1300^{\circ}$ , nach B o w k e r  $1204^{\circ}$ . Hieraus erhellt, daß das Urteil über Weißglut recht verschieden ausfallen kann, je nach dem Material, welches glühendweiß erscheint. Denn je nachdem es sich um weißglühende Chamotten oder um weißglühendes Eisen handelt, kann man zwischen 8 bis 9 Segerkegeln schwanken. Eine solche Differenz ist aber zwischen unseren Quotienten und beispiels-

weise nach G r e d t nicht entfernt vorgekommen. Schließlich sei noch ein Beispiel<sup>12)</sup> angeführt, wie sich ein basisches Kalksilikat in hoher Glut verhält, nachdem ihm Fluorcalcium, also ein starkes Flußmittel, zugesetzt worden ist.

e) Gemisch aus 72,5 g  $\text{SiO}_2$ , 112,0 g Ätzkalk, 15,6 g Flußspat ( $\text{CaF}_2$ ). — 36,24%  $\text{SiO}_2$ , 55,97%  $\text{CaO}$ , 7,79%  $\text{CaF}_2$ . — Die Mischung ist im Ofen bereits nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden zusammengeschmolzen. Hieraus berechnet sich der Schmelzbarkeitsquotient  $q = 0,0920$ . Die Rechnung läßt erkennen, daß unter den Mischungen a) bis e) die letzte eine der leicht schmelzbaren ist. —

Wir kommen nun zu dem zweiten Teile der Beobachtungen<sup>13)</sup> G r e d t s, nämlich den m a g n e s i a h a l t i g e n Mischungen. Sie sind in folgender Tabelle enthalten und nach steigenden Schmelztemperaturen geordnet. Ein Beispiel ist fortgelassen worden, da die Quelle offenbar einen die Magnesiamenge (Nr. 24) betreffenden starken Druckfehler enthält.

Tabelle II.

Nr.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ %	$\text{SiO}_2$ %	$\text{MgO}$ %	$\text{CaO}$ %	Es berechnen sich			Schmelz- temperatur ° C.
					auf 1 Mol. Basen Mol. $\text{Al}_2\text{O}_3$	auf 1 Mol. $\text{Al}_2\text{O}_3$ Mol. $\text{SiO}_2$	Mol. $\text{SiO}_2$	
25b	24,00	42,05	13,06	20,90	0,336	1,001	2,978	1350
25a	23,91	41,89	12,08	22,12	0,336	1,001	2,978	1351
25	23,82	41,74	11,14	23,33	0,336	1,000	2,978	1352
26	24,09	42,21	14,05	19,66	0,336	1,001	2,978	1352
27	24,53	42,98	17,16	15,33	0,342	1,019	2,978	1359
23	23,30	40,83	5,43	30,44	0,336	1,001	2,979	1365
28	24,64	43,18	20,11	12,07	0,335	1,001	2,979	1368
22	23,05	40,39	2,69	33,87	0,336	1,001	2,978	1378
29	24,93	43,68	23,25	8,14	0,336	1,002	2,978	1381
30	25,22	44,19	26,47	4,12	0,335	1,000	2,978	1410
11	22,80	39,96	0,00	37,23	0,336	1,001	2,979	1410
31	25,52	44,72	29,76	0,00	0,336	1,000	2,979	1497

Bei diesen magnesiahaltigen Mischungen liegen die Verhältnisse weit einfacher, als es in Tabelle I der Fall war und als es für unsere Ermittelungen wünschenswert ist. Basische Silikate fehlen, und die Kiesel-

säure hält zu den Basen immer dasselbe Verhältnis wie in einem Metasilikat inne. Nach den aus Tabelle I gewonnenen Erfahrungen ist die Formel I ohne weiteres anwendbar, um die Quotienten zu berechnen.

Nr.	Schmelzpunkt ° C.	Segerkegel	$\text{CaO} + \text{MgO}$	q	F
25b	1352	8	33,96	0,1129	$0,3265 + 0,3732 = 0,6997$
25a			34,20	0,1129	$0,3020 + 0,3950 = 0,6970$
25			34,47	0,1127	$0,2785 + 0,4166 = 0,6951$
26			33,71	0,1129	$0,3512 + 0,3510 = 0,7022$
27	1365	8—9	32,49	0,1149	$0,4290 + 0,2737 = 0,7027$
23			35,87	0,1129	$0,1357 + 0,5435 = 0,6792$
28			32,18	0,1128	$0,5027 + 0,2157 = 0,7184$
22	1381	9	36,56	0,1128	$0,0672 + 0,6048 = 0,6720$
29			31,39	0,1129	$0,5812 + 0,1453 = 0,7265$
30	1410	10	30,59	0,1129	$0,6617 + 0,0735 = 0,7352$
11			37,23	0,1128	$0,0000 + 0,6648 = 0,6648$
31	1497	13	29,76	0,1129	$0,7440 + 0,0000 = 0,7440$

11) Stahl u. Eisen 1899, 767.

12) Chem. Industr. 1901, 320.

13) Stahl u. Eisen 1889, 759.

Bei den Temperaturbeobachtungen sind, wie Tabelle II zeigt, von G r e d t sehr feine Unterschiede gemacht worden, wie das mit Segerkegeln nicht ohne weiteres, sondern erst nach einer graphischen Darstellung der Beobachtungen möglich ist. Die Beispiele der Tabelle II legen wir daher zu Gruppen zusammen, etwa den Schmelzpunkten von Segerkegeln entsprechend, und verzeichnen gleichzeitig die Summe des Flußmittelgehaltes, den nach Formel I berechneten Wert  $q$  und die Größe  $F$ . Die unter  $F$  stehenden Zahlen beziehen sich auf den Magnesiagehalt.

Betreffs der ersten, bei  $1352^{\circ}$  schmelzenden Gruppe ist zu bemerken, daß die geringfügigen Unterschiede in der Schmelztemperatur sehr gut auch in der Geringfügigkeit der Unterschiede zwischen den berechneten Quotienten zum Ausdruck kommen. Das beruht einerseits auf der Gleichmäßigkeit des Gehaltes, namentlich an Tonerde, andererseits auf den recht unerheblichen Schwankungen des Gehaltes an Flußmitteln. Hier erweist es sich, daß die Schmelztemperatur dieselbe bleiben kann, obwohl die Summe der Flußmittel qualitativ und quantitativ wechselnd sich zusammensetzt, wenn nur die Größe  $F$  sich nicht erheblich ändert. Wie zwei Mischungen fast genau denselben Schmelzpunkt haben können, obwohl in den Flußmitteln, deren Summe ziemlich dieselbe bleibt, das eine Mal stark der Kalk vorherrscht, das andere Mal die Magnesia, zeigt sich besonders noch an den Beispielen 23 und 28, an 22 und 29, ferner am schlagendsten an 30 und 11. Denn die letzteren Nummern unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß die Kalkmenge der einen (11) in der anderen durch Magnesia in molekularem Verhältnisse ersetzt ist. Die Mischungen 30 und 11 haben trotzdem den gleichen Schmelzpunkt und stimmen mit den berechneten Quotienten oder Temperaturen am besten überein.

Die berechneten Quotienten liefern zwar keine mit den von G r e d t beobachteten Schmelztemperaturen ansteigende Reihen, doch haben wir in mehr als einer Hinsicht Übereinstimmung in den Ergebnissen finden können. Selbst wenn man zugeben wollte, die Rechnung mit magnesiahaltigen Mischungen sei hier noch mit Mängeln behaftet, die aber gewiß nicht groß sein könnten, so bleibt es nach allen Erfahrungen doch nicht verständlich, warum bei Nr. 31, die sich von Nr. 30 weder durch den Tonerde- und Kieselsäuregehalt, noch durch die Größe  $F$  wesentlich unterscheidet, eine um  $87^{\circ}$  höhere Schmelztemperatur hat beobachtet werden können. Das ist auch gegenüber folgendem Versuche G r e d t s wenig erklärlich: eine Mischung, die ganz wie Nr. 14 in Tabelle I zusammengesetzt war, wurde in der Weise verändert, daß ein Teil des Kalkes durch Magnesia ersetzt wurde. Die Zusammensetzung war danach:  $Al_2O_3$  31,98%,  $SiO_2$  43,11%,  $CaO$  16,87%,  $MgO$  8,03%. Die Mischung schmolz gleichzeitig mit Kegel 12. Während also eine Mischung, die so wie Nr. 30 in Tabelle II zusammengesetzt ist, dadurch, daß die geringe Menge von 4%  $CaO$  vollends durch  $MgO$  ersetzt wird, so daß Nr. 31 entsteht, bedeutend schwerer schmelzbar wird, erniedrigt sich der Schmelzpunkt einer Mischung 14 in Tabelle I, die sich etwa mit Nr. 11 in Tabelle II vergleichen läßt, bedeutend dadurch, daß etwa ein Drittel des Kalkgehaltes durch  $MgO$

ersetzt wird! Warum hat sich dann zwischen 30 und 11 gar kein Unterschied gezeigt, wenn die höhere Schmelztemperatur von 31 nur mit der Magnesia zusammenhing? Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß Magnesia-Metasilikate schwerer schmelzbar sind als die entsprechenden Kalkverbindungen. Was unmittelbare Beobachtungen entsprechender Magnesia-Kieselsäuremischungen bei Weißglut anlangt, so steht allerdings nur eine zur Verfügung. Diese betrifft das Dimagnesium-Metasilikat,  $SiO_2 \cdot 2MgO$ . Dieses ist dargestellt von Z u l k o w s k i<sup>14)</sup>. Diese Bestandteile vereinigten sich bei Weißglut binnen acht Stunden zu einer sehr harten Masse von erdiger Beschaffenheit. Vollkommene Schmelzung ist nicht eingetreten. Von dem Dicalciummetasilikat wissen wir, daß es als eine einheitliche Metaverbindung ohne Flußmittel bei Weißglut nicht zu bekommen ist. Von Dimagnesiumsilikat läßt sich hiernach mindestens behaupten, daß es nicht schwerer schmelzen wird als die Kalkverbindung.

Auch die Mischung  $MgO + Al_2O_3$  wird kaum feuerfester sein als die Kalkverbindung mit Tonerde. Das läßt sich daraus schließen, daß es gelungen ist, diese Mischung (Spinell)<sup>15)</sup> in der Glut eines Porzellanofens zu erzeugen, daß bei dieser Hitze das Schmelzen aber durch ein Flußmittel (Borsäure) noch befördert werden muß. Behandeln wir die Mischung  $SiO_2 + 2MgO$  behufs Berechnung des Schmelzbarkeitsquotienten ganz wie oben die basischen Kalkverbindungen, so ergibt sich aus der prozentischen Zusammensetzung 57,14%  $MgO$  und 42,86%  $SiO_2$ , daß 28,57%  $MgO$  als Flußmittel zu verrechnen ( $F = 0,714$ ) und 28,57%  $MgO$  auf  $Al_2O_3$  im Verhältnis  $2MgO = 1Al_2O_3$  umzurechnen sind. Hieraus ergibt sich für  $q$  der Wert 0,2500. Demnach würden das basische Kalkmetasilikat und das basische Magnesium-metasilikat praktisch bei der gleichen Temperatur schmelzen. Ließe sich das exakt durch den Versuch bestätigen, so würde ein vorzüglicher Beweis für die Richtigkeit des rechnerischen Verfahrens mit basischen Verbindungen geliefert sein.

Als Beispiel einer höchst basischen Magnesiamischung möge noch der sogenannte Magnesiastein oder Magnesitziegel betrachtet werden. Dieses feuerfeste Material wird bekanntlich aus Magnesit in höchster Weißglut dargestellt, wobei ein Zusammensintern erfolgt, jedoch kein Schmelzen. Die Zusammensetzung<sup>16)</sup> ist beispielsweise folgende:  $MgO$  80,9%,  $SiO_2$  4,8%,  $Al_2O_3$  1,6%,  $Fe_2O_3$  6,8%,  $CaO$  6,5%. Wird  $q$  nach der Regel für basische Silikate berechnet, so sind höchstens 3,2%  $MgO$  als Flußmittel in Verbindung mit Kieselsäure zu rechnen, 77,7%  $MgO$  sind in  $Al_2O_3$  umzurechnen, wobei  $2MgO = 1Al_2O_3$  gesetzt werden. Die Tonerdesumme kommt mit 100,66 in Rechnung.  $F = 0,238$ .  $q = 51,15$ . Hiernach ist die Masse praktisch unschmelzbar. Die Ursache der Silikatbildung ist, daß die neben der Magnesia vorhandenen geringfügigen Bestandteile zusammen-schmelzen.

<sup>14)</sup> Chem. Industr. 1901, 347.

<sup>15)</sup> Handwörterbuch der Chemie 7, 27 (1889).

<sup>16)</sup> Stahl u. Eisen 1893, 218.

Ein interessantes Beispiel dafür, wie wir jetzt die Schmelzbarkeit eines Silikates viel sicherer zu beurteilen imstande sind, nachdem wir zwischen Meta- und Polysilikaten einerseits und basischen Silikaten andererseits unterscheiden, bietet sich gelegentlich einer Erörterung über die Rolle der Tonerde in Hochofenschlacken von K o r m a n n<sup>17)</sup>. Es handelt sich um die Mineralien Granat und Gehlenit, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Schmelzbarkeit in Parallele mit Schlacken gestellt werden. Beide Mineralien gelten als zusammengesetzte Tonerdesilikate, und zwar als Orthosilikate der Tonerde, sie werden auf Tonerde verschiedener Wertigkeit zurückgeführt, und dadurch wird auch die verschiedene Schmelzbarkeit erklärt. Granat ist ziemlich leicht schmelzbar, Gehlenit schmilzt nur in Splittern vor dem Lötrohr. Ihre prozentische Zusammensetzung ist folgende :

	Granat	Gehlenit	Gehlenit, wasserfrei
SiO <sub>2</sub>	41,21	31,60	32,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,08	19,80	20,20
FeO	6,32	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5,97	6,09
CaO	24,76	38,11	38,88
MgO	0,92	2,53	2,57

Ermitteln wir in diesen Silikaten das Verhältnis von Basen zur Kieselsäure, so ergibt sich für den Granat, daß auf 1 Mol. Basen 1,24 Mol. Kieselsäure kommen, im Gehlenit nur 0,675 Mol. SiO<sub>2</sub>. Dieser Unterschied veranlaßt, daß für den Granat der Quotient q direkt nach der Formel 1, für den Gehlenit dagegen nach der Regel für basische Silikate berechnet wird. Daß dabei mit dem Gehlenit nicht willkürlich verfahren wird, ergibt sich aus der Überlegung, daß das Mineral ganz wie eine Schlacke, nachdem es geschmolzen war, sich aus einem Metasilikat infolge langsamer Abkühlung erst in ein Orthosilikat zurückverwandelt haben kann. Für den Granat berechnet sich q = 0,1467, für den Gehlenit ist q = 0,2224. Durch Rechnung finden wir also ebenfalls, daß Gehlenit das schwerer schmelzbare Mineral ist. —

Zum Schluß kommen wir nochmals auf die erste Abhandlung zurück. In zwei Punkten können wir sie verbessern und berichtigen, da es uns mittlerweile gelungen ist, einen bedeutend klareren Einblick in den Zusammenhang zwischen Schmelzbarkeit und chemischer Zusammensetzung der Silikate zu gewinnen.

Zunächst war das in der Thomasschlacke angeführte Beispiel nicht treffend gewählt. Diese Schlacke ist vielmehr zu den vorhin besprochenen basischen Silikaten zu rechnen. Exakte Angaben über Temperaturen, bei denen verschiedene Arten Schlacken schmelzen, sind in der Literatur kaum zu finden, da die praktische Schmelzpunktsbestimmung bei höheren Temperaturen noch sehr im argen liegt; über die Größe der hier bestehenden Unterschiede wurde daher erst auf Umwegen Aufklärung erlangt, beispielsweise durch Angaben über die Schmelztemperatur von Roheisen, das nach verschiedenen Verfahren erzeugt worden ist. Was an jenem Beispiel erläutert werden sollte, nämlich wie

sich eine Erniedrigung des Schmelzpunktes erkennen gibt, wenn Kalk zum Teil durch Magnesia ersetzt wird, ist übrigens an den nicht basischen, magnesiahaltigen Silikaten der Tabelle II nachgewiesen worden. Der Wert q für jenes Beispiel ist jetzt allerdings zu berichtigen, er berechnet sich zu 0,205.

Ferner sind in demselben Sinne die Maßungen betreffend das Brennen von Zement zu berichtigen (siehe diese Z. 19, 728 [1906]). Es ist jetzt klar, daß auch in diesem Falle nach besonderer Regel mit basischen Silikaten gerechnet werden muß. Zwar war richtig bemerkt worden, die Hitze dürfe während des Brennens nicht bis zum Schmelzen der Masse gesteigert werden, jetzt aber können wir richtiger ausrechnen, daß das schlechterdings nicht geschehen kann, denn wir gelangen zu so hohen Quotienten, daß die Masse der Feuerfestigkeit näher ist als der Schmelzbarkeit. Es kann nur ein Sinter stattfinden. Daraus wird es wahrscheinlich, daß bei diesem technischen Prozeß die Schmelzbarkeit des Materials nur ausnahmsweise wichtig wird.

Unserer Betrachtungsweise steht hier wieder ein experimenteller Beleg zur Verfügung. Z u l k o w s k i<sup>18)</sup> stellte als Muster eines Portlandzements eine Mischung aus Kaolin und Kalk her, einen Kaolinzement von folgender Zusammensetzung: SiO<sub>2</sub> 21,12%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18,61%, CaO 58,89%, MgO 1,38%. Die Mischung wurde neun Stunden lang voller Weißglut ausgesetzt, sie war danach nicht geschmolzen, sondern gesintert, fast porzellanartig. Rechnen wir hier wie früher bei basischen Silikaten, so lassen sich an SiO<sub>2</sub> höchstens 19,71% CaO binden, 39,18% CaO sind auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umzurechnen. Die Summe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist mit 54,30 in Rechnung zu setzen. Magnesia mag als Flußmittel gelten. Es ergibt sich für q der Wert 2,084. Dieser Quotient zeigt allerdings Feuerfestigkeit an. Um die Sinterung zu erzielen, genügte freilich schon eine dem Segerkegel 18 entsprechende Hitze, bei der die Silikate schmelzen können, nicht aber die Aluminate des Kalkes. Es läßt sich auch die Behauptung aufrecht erhalten, daß die Unterschiede, die sich zwischen den Quotienten verschiedener Zemente ergeben, nicht sehr groß sind; diese bewegen sich nach der neuen Rechnungsweise zwischen 0,6 und 0,9. Natürgemäß stellen sie sich bedeutend niedriger, als bei einer so reinen Mustermischung, wie es obiger Zement ist. —

An der ersten Abhandlung über Schmelzbarkeitsquotienten war bemängelt worden, daß nicht mit genauen Atomgewichten gerechnet worden sei. Abgesehen davon, daß immer noch zwischen zwei Atomgewichtstabellen die Wahl bleiben konnte, hätte äußerste Genauigkeit der gefundenen Werte den Kern der Ausführungen nicht berührt. Als Atomgewicht sind der Kürze und leichteren Kontrollierbarkeit der Rechnungen wegen fast nur abgerundete Zahlen benutzt worden.

Mitteilungen aus Hofrat Dr. Schmitts Laboratorium, Wiesbaden.

<sup>18)</sup> Chem. Industr. 1901, 372.

<sup>17)</sup> Stahl u. Eisen 1892, 274.