

Nach den Angaben des letztgenannten Forschers läßt sich der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über das System Amygdalin-Emulsin folgendermaßen zusammenfassen: Die Vorgänge bei der Einwirkung der obengenannten Verbindungen sind teils spaltende, teils aufbauende. Bei der Spaltung bildet sich zunächst Glykose und Mandelsäurenitrilglykosid, das dann weiter zu Benzaldehyd, Blausäure und Glykose aufgespalten wird. Bei der Synthese vereinigen sich Benzaldehyd und Blausäure zu Benzaldehydeyanhydrin, wobei sich neben d-Nitril auch die inaktive Form bilden kann, deren Entstehung durch Cyanionen katalytisch beschleunigt wird. Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin besteht aus drei Einzelvorgängen, deren jeder unter dem Einfluß eines besonderen Enzyms vor sich geht. Durch die Amygdalase entsteht aus Amygdalin zunächst Mandelnitrilglykosid und  $\alpha$ -Glykose; durch eine  $\beta$ -Glykosidase zerfällt das Mandelnitrilglykosid weiter in  $\alpha$ -Benzaldehydeyanhydrin und  $\beta$ -Glykose; die Zerlegung des  $\alpha$ -Benzaldehydeyanhydrins endlich erfolgt unter dem Einfluß einer Oxynitrilase, wobei Blausäure und Benzaldehyd entstehen.

#### Farbstoffe.

Über den Abbau des Chlorophylls durch Alkalien berichten R. Willstätter und H. Fritzsche<sup>143</sup>). Das Chlorophyllinkalium wird als luftbeständiges blaugrünes krystallinisches Pulver beschrieben, es liefert mit methylalkoholischem Kali das ebenfalls krystallisierte Glaukophyllin und weiter Rodophyllin, eine Dicarbonsäure; bei weiterem Erhitzen mit alkoholischem Kali entstehen zwei Monocarbonsäuren, das Pyrrhophyllin und das Phyllophyllin, deren Kaliumsalze schöne, dunkelrote bzw. violette Prismen darstellen.

Nach den Untersuchungen über den Farbstoff der Kermes, einer auf der Kermes- eiche lebenden Schildlaus (*Coccus ilicis*), die von O. Dimroth<sup>145</sup>) in Ergänzung der Arbeiten von Heise ausgeführt wurden, liefert der Abbau der Kermessäure,  $C_{18}H_{12}O_8$ , dieselben Spaltungsprodukte, die aus dem Carmin, dem Farbstoff der Cochenille, erhalten worden sind. Bei der Oxydation entsteht Nitrococcussäure, aus dem Kermessäuretrimethyläther wie aus dem Carminsäuredimethylester bildet sich ein Methylcochenillesäureester, so daß also die nahe Verwandtschaft der beiden natürlichen Farbstoffe als sicher bewiesen erachtet werden kann. [A. 13.]

### Der Wärmeeffekt beim Entstehen von Cementklinker<sup>1</sup>).

Von D. TSCHERNOBAEFF.

(Eingeg. 17.1. 1911.)

Die Frage über die Bildungswärme des Zementklinkers begann hauptsächlich erst dann bei

den Technikern Interesse zu erregen, als nach Einführung des Drehrohrofens die Möglichkeit einer exakteren Berechnung des zum Zementbrennen nötigen Wärmeverbrauches an die Hand gegeben war.

Gegen den Drehrohrofen wandte man zuerst seinen großen Brennstoffverbrauch ein, andererseits aber mußte man mit den Vorteilen rechnen, die derselbe zur Vereinfachung der Produktion mit sich brachte. In einer Abhandlung: „Drehrohrofen in der Zementindustrie“, meinte Th. Klebe: „Wir können uns keine günstigere Vorrichtung zum tieferen Studium des Zementbrandes denken, als den Drehrohrofen.“ Es entstand daher eine Reihe von Forschungen, die sich mit dem Studium der Wärmebilanz des Drehrohrofens befaßten. Bei diesen Untersuchungen mußten alle Forscher naturgemäß auf die Frage des Wärmeeffektes der Reaktionen selber stoßen, welche im Ofen bei der Zementbildung aus der Rohmasse vor sich gehen. Von diesen Reaktionen ist nur die Spaltung des kohlensauren Kalkes und des kohlensauren Magnesiums in Kohlensäure und entsprechendes Kalk- und Magnesiumoxyd genau studiert worden. Bekanntlich wird diese Spaltung von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet. Der thermische Effekt aller übrigen im Prozesse stattfindenden Reaktionen läßt sich schwierig berechnen, da wir bis jetzt die nähere Zusammensetzung des Zementes noch nicht kennen. Als erste Annäherung nimmt man gewöhnlich in solchen Fällen die Wärme an, welche bei Bildung der Kalk- und der Magnesiasilicate entsteht.

So nimmt Dr. W. Richavels<sup>2</sup>) nach Berthelot an, daß sich bei der Zementbildung 591 Cal. pro Kilogramm CaO und 827 Cal. pro Kilogramm MgO entwickeln, woraus er dann weiter berechnet, daß auf 3 950 000 Cal., die im Ofen aus den Brennstoffen entstehen, noch 71 400 Cal. von der Bildung der Silicate hinzukommen, d. h. 18% der Wärme, die vom Heizstoffe geliefert sind. Naske<sup>3</sup>) nimmt auf Grund der Zahlen von Le Chatelier für die Bildungswärme des Zementes +149 Cal. pro Kilogramm  $CaCO_3$ . Dagegen glaubt Spackmann<sup>4</sup>), daß die bei dieser Reaktion abgegebene Wärmemenge sehr klein wäre, ja er hält sogar eine Wärmeabsorption für möglich.

Infolge dieser Meinungsverschiedenheiten fand ich es interessant, mich mit der direkten Wärmebestimmung der Zementbildung zu befassen, um so mehr, da man zu den auf Grund der Bildungswärme von Silicaten abgeleiteten Zahlen kein besonderes Vertrauen haben kann, weil die hier vorkommenden Reaktionen kompliziert sind und bisher wenig studiert wurden.

Als einzige Methode für diesen Zweck kommt das Verfahren von Le Chatelier in Betracht, welches er zur Bestimmung der beim Entstehen von Silicaten<sup>5</sup>) sich entwickelnden Wärme empfiehlt, mit dem ich Gelegenheit hatte, mich näher bekannt zu machen<sup>6</sup>). Die Methode besteht darin,

<sup>2</sup>) Th. Klebe, „Der Drehrohrofen in der Zementindustrie.“

<sup>3</sup>) Naske, Portlandzementfabrikation.

<sup>4</sup>) Th. Klebe l. c.

<sup>5</sup>) Compt. r. d. Acad. de sciences 120, 625; 122, 82.

<sup>6</sup>) Rev. de Metallurgie 1905, II, Nr. 10.

<sup>143</sup>) Ar. d. Pharmacie 248, 105 (1910), 248, 535 (1910).

<sup>144</sup>) Liebigs Ann. 371, 33 (1910).

<sup>145</sup>) Berl. Berichte 43, 1387 (1910); diese Z. 23, 988, 2448 (1910).

<sup>1</sup>) Übersetzt von Dr. Ch. Chorower, Barcelona.

daß man eine abgewogene Menge der gegebenen Mischung (z. B.  $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$  beim Studium von Silicaten) mit Holzkohle in einer calorimetrischen Bombe verbrennt und auf diese Weise die Summe der Wärmemengen, die beim Verbrennen der Kohle, sowie aus den beim Schmelzen der gegebenen Mischung entstehenden Reaktionen sich entwickeln, bestimmt. Ziehen wir nun von der entwickelten Wärmemenge den Heizwert der Kohle ab, so erhalten wir die Reaktionswärme.

Die Arbeit wurde in einer nach dem ersten französischen Modell konstruierten Mahlerbombe ausgeführt. Für unseren Zweck ist diese Bombe derjenigen von Kröcker vorzuziehen, da sie bei größerem Volumen auch größere Mengen von Substanz anzuwenden erlaubt. Das Calorimeter ist mit einem Wassermantel und einer mechanischen Rührvorrichtung versehen. Die Temperaturerhöhung wird mittels eines geeichten Beckmannthermometers abgelesen. Der Wasserwert wurde mit Naphthalin bestimmt, für dessen Verbrennungswärme 9692 Wärmeeinheiten nach Berthelot angenommen wurden. Die Entzündung wurde mittels eines Eisendrahtes durch den elektrischen Strom eingeleitet. Für jeden Versuch wurden 10 cm Eisendraht angewandt; der nach dem Versuche unverbrannt gebliebene Draht wurde gemessen, und eine entsprechende Korrektur eingeführt. Beim Verbrennen von 1 cm Eisen entwickelten sich 1,9 Cal. Die bei den Versuchen mit Naphthalin oder Holzkohle sich bildende Salpetersäure wurde titrimetrisch festgestellt, deren mittlerer Wert von 7 Cal. als Korrektur für  $\text{HNO}_3$ -Bildung bei den übrigen Versuchen angewandt wurde.

Ich erhielt somit für den mittleren Gesamtwasserwert (Calorimeter + Bombe + Rührer + 2400 Gramm Wasser) des Apparates

2946,7 Cal.

2942,3 „

2944,5 Cal.

Die Holzkohle wurde in einer Laboratoriumsmühle gemahlen und von größeren Stücken, sowie Staub befreit; die Kohlenkörner hatten 1—2 mm Durchmesser. Dann wurde die Kohle geglüht und in einen Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Für jeden Versuch wurden in ein geschlossenes Glasröhrchen 0,9—0,96 g Kohle eingetragen.

Für den Heizwert der Kohle ergab sich:

7909 Cal.

7927 „

7889 „

7908,2 „

7882,4 „

Mittel 7903,2 Cal.

Die abgewogene Kohle wurde mit der abgewogenen zu untersuchenden Mischung gemengt und in eine flache Platinschale (von 10 mm Durchmesser und 4,5 mm Tiefe) gestellt. Da jedoch die abgewogene Mischungsmenge für die Dimensionen der Platinschale ein viel zu großes Volumen einnahm, so mußte die erstere mittels einer aus Filtrierpapier (Filter von Schleicher & Schüll Nr. 589) gemachten Hülse in die Platinschale gebracht werden. Das Filtrierpapier wurde vorher in einem mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Wäagegläschen bei 110—115°. getrocknet. Für die Verbrennungs-

wärme des Filtrierpapiers wurden nach Berthelot 4200 Cal. gerechnet.

Die ausführliche Berechnung des calorischen Effektes der Mischung soll durch folgendes Beispiel wiedergegeben werden.

Beim Verbrennen von 3 g Mischung mit 0,9175 g Kohle und 0,2042 g Papier wurde unter Berücksichtigung der Korrekturen eine Temperaturerhöhung von 2,591° erhalten. Hierbei wurden 9 cm Eisen verbrannt.

Es folgt:

Verbrennungswärme für

Papier 0,2042  $\times$  4200 = 857,6 Cal.

Kohle 0,9175  $\times$  7903,2 = 7251,3 „

Eisendraht 9,0  $\times$  1,9 = 16,8 „

Salpetersäurebildung 7,0 „

Theoretische Gesamtwärmemenge 8132,7 Cal.

Beim Verbrennen der

Mischung gefund. 2,591  $\times$  2,9445 = 7629,2 „

Daraus berechnet sich für die

Reaktionswärme 503,2 Cal.

Die Arbeit wurde mit Rohprodukten und Klinker ausgeführt, die mir von der Wolsker Zementfabrik der Gesellschaft Gluchosersks zur Verfügung gestellt wurden, wofür ich der Administration der genannten Gesellschaft an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Zunächst verbrannte ich, wie oben bereits erwähnt wurde, eine Reihe von im Laboratorium vorbereiteter Mischungen aus Ton und Kreide der Fabrik Wolsk, mit verschiedenem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt. Für jeden Versuch wurden genau 3 g lufttrockener Masse abgewogen, in der ich vorher Glühverlust, Feuchtigkeit und Kohlensäure gewichtsanalytisch nach Kolbe-Fresenius bestimmte. Aus der gefundenen Kohlensäure wird der Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  in der Mischung berechnet.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

#### Mischung I.

Feuchtigkeit bei 120° = 1,90%;  $\text{CO}_2$  = 29,26%; entspr.  $\text{CaCO}_3$  = 66,59%; Glühverlust = 33,72%.

Reaktionswärme: = 503,5 Cal.

= 504,7 „

= 509,0 „

= 487,0 „

Mittlere Reaktionswärme = 501,2 Cal.

#### Mischung II.

Feuchtigkeit = 2,0%;  $\text{CO}_2$  = 30,68%; entsprechend  $\text{CaCO}_3$  = 69,82%; Glühverlust = 34,74%.

Reaktionswärme = 525,4 Cal.

= 518,7 „

= 514,3 „

= 515,2 „

Mittlere Reaktionswärme = 518,4 Cal.

#### Mischung III.

Feuchtigkeit 1,73%;  $\text{CO}_2$  = 32,27%; entsprechend  $\text{CaCO}_3$  = 73,44%. Glühverlust 35,94%.

Reaktionswärme = 587,8 Cal.

= 404,5 „

= 586,3 „

= 577,8 „

Mittlere Reaktionswärme = 589,1 Cal.

## Mischung IV.

Feuchtigkeit 1,44%;  $\text{CO}_2 = 33,54\%$ ; entsprechend  
 $\text{CaCO}_3 = 76,32\%$ . Glühverlust 36,75%.

Reaktionswärme — 638,9 Cal.

— 638,4 „

— 643,7 „

— 646,2 „

Mittel — 641,2 Cal.

## Mischung V.

Kohlensäure — 34,61%; entsprechend  $\text{CaCO}_3$   
 $= 78,76\%$ . Glühverlust 37,70%.

Reaktionswärme — 593,1 Cal.

— 614,6 „

— 634,8 „

— 628,0 „

— 591,4 „

Mittel — 612,4 Cal.

Die in der Bombe erreichbare Temperatur ist sehr hoch, so daß das erhaltene Produkt bei allen Versuchen gut geschmolzen war, und ein spitzenähnliches Netz aus Fäden und kleinen Kugeln darstellte, die nach dem Schmelzen rasch erstarrten, weshalb das Schmelzprodukt dieselbe zylindrische Form beibehielt, in welche die Mischung vor dem Versuche eingetragen wurde. Das nach dem Zerreiben des Reaktionsproduktes gewonnene Pulver besitzt eine zementähnliche Farbe, die bei basenärmeren (I und II) Mischungen gelblichgrau, bei kalkreichen dagegen grünlich aussieht. Aus dem gewonnenen Pulver wurden mit Wasser kleine Kugeln geformt, wobei das aus den Mischungen I und II erhaltene Produkt trotz des scheinbaren Wasserbindens Kügelchen lieferte, die nach einwöchigem Liegen in Wasser so brüchig wurden, daß sie sich durch einfaches Drücken mit dem Nagel leicht zerstören ließen. Das aus den Mischungen III und IV gewonnene Produkt wurde wie gewöhnlicher Zement vollständig hart; es entstanden steinharte Kügelchen, die nur durch Hammerschläge zerstückelt werden konnten. Das Produkt V zeigte trotz seines Hartwerdens nach 24stündigem Liegen in Wasser Risse; die Erklärung hierfür wäre darin zu suchen, daß das Produkt schon vorher freien Kalk enthielt.

Auf Grund dieser Versuche hätte ich wohl annehmen dürfen, daß das in der Bombe erhaltene Produkt dem entsprechenden Fabrikklinker derselben Zusammensetzung ähnlich wäre und folglich, daß die bei den Versuchen erhaltene Wärme als die Bildungswärme des Fabrikklinkers aufzufassen ist.

Dagegen läßt sich einwenden: Der Fabrikklinker wird nicht bis zum vollständigen Schmelzen, sondern nur bis zum Backen der Masse erhitzt; unter diesen Bedingungen werden sich die in die Zusammensetzung des Klinkers eintretenden Oxyde vielleicht ganz anders gruppieren, als es in der Calorimeterbombe der Fall ist, was dann auch einen anderen Wärmeeffekt zur Folge haben muß.

Um dieser Erwiderung entgegenzutreten, habe ich auch einige Versuche mit dem fertigen Fabrikklinker ausgeführt.

2 g Klinker von der unten angegebenen Zusammensetzung mit einem Glühverlust von 0,93% entwickelten bei der Verbrennung folgende Wärme-

+ 25,6 Cal.

+ 34,4 „

+ 11,6 „

Mittel + 27,2 Cal.

Daraus ist ersichtlich, daß beim Schmelzen des Klinkers keine Reaktionen stattfinden, welche von einem bedeutenden Wärmeeffekt begleitet wären. Die hier auftretende geringe Wärmemenge rührt daher, daß unter Wirkung der in der Bombe aus der Verbrennung der Kohle sich bildenden Kohlensäure auf den geschmolzenen Klinker Calciumcarbonat entsteht, was durch den Kohlensäuregehalt (2,52% des Verbrennungsproduktes bestätigt wird. Ebenso fand ich Kohlensäure in den Verbrennungsprodukten der oben erwähnten Mischungen (I—V), wie ich nachher zeigen werde, wobei die Kohlensäure mit dem Basengehalt der Mischung stieg, und zwar ergab:

Mischung I	0,43% $\text{CO}_2$
„ II	1,08% $\text{CO}_2$
„ III	2,98% $\text{CO}_2$
„ IV	4,68% $\text{CO}_2$
„ V	8,38% $\text{CO}_2$

Obwohl wir somit die beobachteten Wärmemengen tatsächlich als die wirkliche Bildungswärme des Zementes zu betrachten haben, so sind wir trotzdem nicht berechtigt, diese gefundenen Zahlen auf die beim calorimetrischen Versuch angewandten 3 g Rohmasse (deren Zusammensetzung analytisch festgestellt wurde) ohne weiteres zu beziehen, sondern wir müssen entsprechende Korrekturen einführen.

Bei Aufstellung dieser Korrekturen gehen wir vom Standpunkte aus, daß die im Produkte auftretende Kohlensäure sich darin als Calciumcarbonat vorfindet; demnach haben beim Schmelzen in der Bombe nicht 3 g der angewandten Mischung, sondern 3 g weniger dem im Schmelzprodukte entstandenen Calciumcarbonat teilgenommen. Denn in Wirklichkeit sieht die Sache so aus: die ganze Masse schmilzt; unter Einwirkung der Kohlensäure auf die geschmolzene Masse entsteht ferner Calciumcarbonat, folglich tritt am Endzustande aller Reaktionen dieselbe Wärmemenge auf, die wir erhalten hätten, wenn die entsprechende Calciumcarbonatmenge am Prozesse überhaupt nicht teilgenommen hätte.

Aus diesem Grunde gestaltete sich die Berechnung für die Mischung I folgendermaßen:

Glühverlust der Rohmasse betrug 33,72%; folglich lieferte 1 g Rohmasse nach dem Schmelzen 1 — 0,3372 = 0,6628 g Schmelzprodukt (Klinker); da jedoch das Schmelzprodukt 0,43%  $\text{CO}_2$  enthielt, so gewannen wir in der Tat (0,6628 · 1,0043) g mit einem Kohlensäuregehalt von 0,42%.

Auf die angewandte Rohmasse berechnet, erhalten wir aus diesen 0,43%  $\text{CO}_2$ :

$0,43 \cdot 0,6628 \cdot 1,0043 = 0,286\% \text{ CO}_2$  bzw. 0,65% Calciumcarbonat.

Auf 3 g der angewandten Rohmasse ergibt sich weiter:

$$\frac{3 \cdot 0,65}{100} = 0,0195 \text{ g CaCO}_3.$$

Folglich haben an der Reaktion nur 3 — 0,0195

= 2,9805 g Rohmasse teilgenommen, deren Calciumcarbonatgehalt:

$$\frac{3(66,59 - 0,65)}{2,9805} = 66,37\%$$

beträgt. Die Reaktionswärme auf 1 g Mischung berechnet sich auf:

$$\frac{-501,2}{2,9805} = -168,1 \text{ Calorien,}$$

wobei diese Wärme auf eine Rohmasse mit einem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 66,37% zu beziehen ist. 1 g am Prozesse teilgenommenen Calciumcarbonates liefert eine Reaktionswärme von

$$\frac{-168,1 \cdot 100}{66,37} = -253,9 \text{ Calorien.}$$

Wollen wir schließlich die Reaktionswärme zwischen der Lehmsubstanz und dem  $\text{CaO}$ , welches beim Glühen von  $\text{CaO}_3$  entsteht, berechnen, so brauchen wir nur von der obigen Zahl die Dissoziationswärme des  $\text{CaCO}_3$  abzuziehen, die nach Berthelot —435 Cal. auf 1 g  $\text{CaCO}_3$  bei konstantem Druck beträgt. Bei unseren Versuchsbedingungen (d. h. bei konstantem Volumen) beträgt diese Dissoziationswärme —427 Cal., was leicht auszurechnen ist. Somit erhalten wir für den Wärmeeffekt der Zementbildung unter Abzug der Dissoziationswärme —253,9 — (—427) = + 173,1 Cal.

Nach Einführung derselben Korrekturen bei den übrigen Versuchen ergibt sich folgende Tabelle:

Versuch	$\text{CaCO}_3$ in %	Wärmemenge in Calorien auf 1 g Mischung	Wärmemenge in Calorien auf 1 g $\text{CaCO}_3$	Wärmemenge in Calorien auf 1 g $\text{CaCO}_3$ nach Abzug der Dissoziations- wärme
I	66,37	—168,1	—253,9	+173,1
II	69,32	—175,6	—253,3	+173,7
III	72,17	—205,5	—284,8	+142,2
IV	74,57	—230,0	—308,4	+118,6
V	75,60	—234,2	—309,8	+117,2

Die Tabelle zeigt, daß der calorische Effekt der Cementbildung auf 1 g  $\text{CaCO}_3$  bezogen bei sauren Mischungen fast konstant bleibt. In dem Maße, wie der basische Charakter der Mischung steigt, fällt rasch die Bildungswärme des Zementes, wobei diese Wärme bei Mischungen von praktischem Wert, nämlich bei solchen mit 75%  $\text{CaCO}_3$ , auf +117,2 Cal. fällt. Ich behalte mir vor, diese Erscheinung, welche vielleicht mehr Licht auf die genauere Zusammensetzung des Zementes werfen wird, noch weiterhin zu verfolgen.

Mit einer weitgehenden Genauigkeit der obigen Zahlen können wir allerdings nicht rechnen, und dies besonders wenig bei calciumcarbonatreichen Mischungen, die uns am meisten interessieren, und die dem Normalklinker entsprechen, aus dem Grunde, weil die Kohlensäuremenge des gewonnenen Produktes und folglich auch die nötige Korrektur hier ziemlich hoch ausfallen.

Es wäre daher wünschenswert, die Bildungswärme des Zementes noch auf irgend einem anderen Wege zu bestimmen, bei welchem man die Einführung von Korrekturen auf unzerlegtes Calciumcarbonat vermeiden könnte. Gesetzt, wir bestimm-

men 1) die Reaktionswärme der Rohmasse, 2) die Reaktionswärme des aus dieser Masse entstandenen Klinkers mit irgend einem dritten Stoff; vorausgesetzt, daß bei dieser Reaktion in beiden Fällen dasselbe Reaktionsprodukt entstehe. Ist dies der Fall, so muß die Wärmedifferenz beider Reaktionen offenbar nichts anderes als die bei Umwandlung der Rohmasse zu Klinker auftretende Wärmemenge ausdrücken. Als diesem Zwecke entsprechend wählte ich die bei Bildung einer leicht schmelzbaren Schlacke vor sich gehende Reaktion, welche man durch Schmelzen der Rohmasse und einer äquivalenten Menge von Klinker mit der gleichen Kieselsäuremenge gewinnt. Die Hauptbedingung besteht selbstverständlich darin, daß Rohmasse und Klinker wirklich einander entsprechen. Dieser Bedingung entsprechende Muster wurden mir vom Herrn R. Grüneberger, Chemiker der Wolker Zementfabrik, liebenswürdig zur Verfügung gestellt. Die erwähnte Fabrik arbeitet mit einem Drehrohrofen; als Brennstoff wird hier Naphtha angewandt, was für unseren Fall von enormer Bedeutung ist, denn nur unter diesen Bedingungen kann der Klinker von Beimengungen (Asche aus dem Brennstoff) frei sein und folglich der Rohmasse im Sinne der Zusammensetzung vollständig entsprechen, was aus der von mir ausgeführten Analyse der Rohmasse, sowie des Klinkers ersichtlich wird.

#### Analysis.

	Rohmasse	Klinker
Glühverlust . . . . .	36,09%	0,93%
Entsprechend $\text{CaCO}_3$ . . . . .	74,09%	—
Auf das Gewicht der geglühten Substanz bezogen		
$\text{SiO}_2$ . . . . .	22,68%	22,50%
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	10,11%	10,01%
$\text{CaO}$ . . . . .	64,95%	64,99%
$\text{MgO}$ . . . . .	1,31%	1,27%

Um leicht schmelzbare Schlacke zu gewinnen, setzte ich der Rohmasse, sowie dem Klinker ein Drittel (auf das Gewicht der Glühsubstanz bezogen) Kieselsäure zu. Als  $\text{SiO}_2$  wandte ich Kieselsäureanhydrid von Kahlbauer an, mit einem Glühverlust von 0,48%.

1 g geglühter Rohmasse entspricht  $1 \frac{1}{0,3609}$   
= 1,5647 g ursprünglicher Rohmasse.

1 g geglühten Klinkers entspricht 1,0094 g ursprünglichen Klinkers.

1 g geglühter  $\text{SiO}_2$  entspricht 1,0048 g angewandten Kieselsäureanhydrids.

Folglich müssen wir auf 1,5647 g Rohmasse 1,0048  
3 = 0,3349 g Kieselsäureanhydrid zusetzen, und ebensoviel auf 1,0094 g Klinker.

Von den Mischungen, die nach obiger Vorschrift bereitet wurden, nahm ich für jeden Versuch so viel, daß in der angewandten Menge (Rohmasse + Kieselsäure) sich 3 g Rohmasse befanden, und zwar:

$$3 \frac{(1,5647 + 0,3349)}{1,5647} = 3,642 \text{ g.}$$

Ebenso findet man bei der Mischung — Klinker + SiO<sub>2</sub> — die äquivalente für den Versuch anzuwendende Menge nach der entsprechenden Formel:

$$\frac{3,642 (1,0094 + 0,3349)}{1,5647 + 0,3349} = 2,5774 \text{ g.}$$

Bei Verbrennung der einen wie der anderen Mischung resultierte ein Produkt in Form größerer Schlackekugeln, die beim Eintauchen in HCl nur wenige geringe Gasblasen hervorriefen, also nur Spuren von Kohlensäure enthielten.

Die Versuchsergebnisse dieser Mischungen lassen sich durch folgende Zahlen wiedergeben:

I. Rohmasse + SiO<sub>2</sub>; abgewogen 3,642 g.

Reaktionswärme —589,9 Cal.

—572,1 „

—592,1 „

—599,1 „

Mittel —588,3 Cal.

II. Klinker + SiO<sub>2</sub>. Angewandt 2,5774 g.

Reaktionswärme +101,8 Cal.

+109,0 „

+104,2 „

Mittel +105,0 Cal.

Daraus berechnet sich die Reaktionswärme bei Bildung des Klinkers aus der Rohmasse:

—588,3 — (+ 105,0) = — 693,3 Cal. auf 3 g Rohmasse,

woraus wir auf die Grammeinheit erhalten:

CaCO <sub>3</sub> in %	Wärmeeffekt auf 1 g Masse	Wärmeeffekt auf 1 g CaCO <sub>3</sub>	Wärmemenge auf 1 g CaCO <sub>3</sub> nach Abzug der Dissoziations- wärme
	Calorien	Calorien	Calorien
74,09	—231,1	—311,9	+115,1

Somit stimmen diese Zahlen mit denjenigen der vorangehenden Versuche sehr nahe überein.

Da die beim Entstehen des Zementklinkers sich entwickelnde Wärme von der Zusammensetzung der beiden Mineralien, aus welchen sich die Masse bildet, abgänglich ist, so wird der calorische Effekt selbstverständlich für verschiedenes Ausgangsmaterial auch verschieden ausfallen. Da ferner die Bildung der Kalksilicate von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet wird, der thermische Effekt aber beim Entstehen der Kalkaluminat fast Null beträgt, und da noch außerdem die Tonerde als lehmige Substanz (also eine exothermische Verbindung?) in die Zusammensetzung der Masse eintritt, so dürfen wir daraus schließen, daß bei gleichem Calciumcarbonatgehalt die Bildungswärme der kieselsäurereichen Zemente höher als bei tonerdereichen Zementen ausfallen muß. Allerdings wird diese Differenz kaum so hoch werden, daß man sie bei einer Wärmebilanz des Zementofens in Betracht ziehen mußte.

In folgendem erlaube ich mir, die Resultate vorliegender Arbeit kurz zusammenzufassen.

## Resumé.

1. Die Zementbildung wird von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet; auf 1 g CaCO<sub>3</sub> bezogen, ist diese Wärmemenge der Rohmasse um so geringer, je höher die Basizität (Hydromodul) der Masse ist. 2. Für Zemente von gewöhnlicher Zusammensetzung, die aus einer Rohmasse mit einem Gehalt von ungefähr 75% CaCO<sub>3</sub> entstehen, wird dieser Wärmeeffekt (nach Abzug der Dissoziationswärme des CaCO<sub>3</sub>) 115—118 Cal. auf 1 g CaCO<sub>3</sub> betragen. Auf diese Weise läßt sich die ganze Bildungswärme des Zementes unter den Fabrikationsbedingungen (d. h. bei gleichem Druck) auf ca. +115 — 435 = — 320 Cal. auf 1 g CaCO<sub>3</sub> in der Mischung berechnen. [A. 12.]

## Schätzung des gelösten Sauerstoffs.

Von L. W. WINKLER.

(Eingeg. 26. I. 1911.)

Zur Schätzung der Menge des in natürlichen Wassern gelösten Sauerstoffs kann das Chloridderivat des Hydrochinons benutzt werden, welches für photographische Zwecke auch weißes krystallinisches Pulver unter dem Namen Adurol-Hauff in den Handel gelangt. Wird im Wasser etwas Adurol gelöst, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, so färbt sie sich, dem gelösten Sauerstoff entsprechend, mehr oder minder bräunlichgelb; nach einigem Stehen nimmt die Flüssigkeit eine rötlichbraune Farbe an.

Auch das Hydrochinon selbst, sowie andere zum photographischen Entwickeln benutzte Präparate, wie Adurol-Schering, Amidol, Metol usw., könnten für genannten Zweck Verwendung finden, ferner u. a. Pyrogallol und Gallussäure; am brauchbarsten erwies sich jedoch das empfohlene Präparat.

Zur Ausführung des Versuches benutzen wir zwei kleine, etwa 50 ccm fassende farblose Flaschen mit Glasstöpseln. Die eine Flasche wird in entsprechender Weise mit dem zu untersuchenden Wasser beschickt. Auch die andere Flasche wird mit Untersuchungswasser gefüllt, jedoch wird diese Wasserprobe vorerst in einer größeren Flasche einige Minuten hindurch mit Luft kräftig geschüttelt, damit sie sich mit Luftsauerstoff sättige. Wir streuen jetzt in die mit Wasser bis zur Mitte des Halses gefüllten Flaschen je eine kleine Messerspitze Adurol, das sich teils löst, teils zu Boden fällt, darauf werden ca. 0,5 ccm Ammoniak (10%) hinzugefügt, welches, um das Ausscheiden von Calciumcarbonat oder Magnesiumhydroxyd zu verhindern, etwa 20% Ammoniumchlorid gelöst enthält; auch diese spezifisch schwerere Flüssigkeit sinkt zu Boden. Nach dem Verschluss der jetzt fast bis zum Überlaufen gefüllten Flaschen mit ihren erst in Wasser eingetauchten Stöpseln wird der Inhalt der Flaschen durch kräftiges Schütteln gemengt. Nach Verlauf von etwa einer Minute kann die Farbe der beiden Flüssigkeiten miteinander verglichen werden, woraus man schließt, ob das Untersuchungswasser sauerstofffrei ist, nur wenig oder ziemlich viel Sauerstoff gelöst enthält, resp. mit Sauerstoff nahezu gesättigt ist.