

In der Tabelle sind zum Schluß einige Ergebnisse aufgeführt, die durch trockene Destillation anderer Substanzen als Kohle, nämlich Lignit, Torf, Holz, Cellulose und Ölschiefer erhalten wurden. Auch für die thermische Zersetzung von organischen Salzen und anderen Substanzen wird der Apparat sehr geeignet sein, da er einerseits eine sehr gleichmäßige Erhitzung gewährleistet, andererseits bestimmte Temperaturen genau innezuhalten gestattet.

Mülheim-Ruhr, im März 1920.

[Art. 50.]

## Anhydrit als Mörtelbildner.

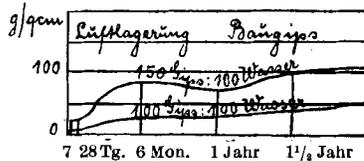
Von FR. HARTNER, Bad-Homburg v. d. H.

(Eingeg. 9./6. 1920.)

In den letzten Jahrzehnten ist ein Mörtelstoff wieder etwas mehr in Aufnahme gekommen, der lange Zeit vollständig in Vergessenheit geraten war, obwohl er früher die vielseitigste Verwendung fand, der langsam bindende Gips. Zu den ältesten Bauten, wie z. B. der Cheops-Pyramide, ist Gipsmörtel verwendet worden, in der Römerzeit und bis ins spätere Mittelalter fand er vielseitige Anwendung zum Bau von Häusern, Kirchen und Burgen und zur Herstellung von Estrichen. An den Überresten dieser, den Unbildern der Witterung durch Jahrhunderte hindurch ausgesetzten Bauten kann man die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit des Gipsmörtels bewundern; während der zum Bau benutzte Naturstein häufig stark verwittert ist, sind die Mörtelfugen steinhart und am Stein außerordentlich fest haftend, die Estriche unversehrt.

Dieser Tatsache gegenüber ist es erstaunlich, daß dieses Mörtelmaterial später fast völlig von der Verwendung zu Bauzwecken verschwand, obwohl Rohmaterial zu seiner Herstellung fast überall und in großen Mengen vorhanden ist. Die Gründe dafür sind heute schwer festzustellen. Wahrscheinlich wird die Verwendung des gebrannten Kalkes, den man nach dem Brennen nur abzulöschen und nicht zu mahlen brauchte, für viele Zwecke bequemer gewesen sein, dann mögen die verschiedenen anderen hydraulischen Mörtel und Zemente in Wettbewerb getreten sein, und schließlich mag man sich durch Mißerfolge, die man durch Verwendung von für Mörtelzwecke ungeeignetem Gips (Stuckgips) erzielte, vom Gips abgewandt haben. Derartige Mißerfolge konnten leicht eintreten, da man über die Eigenschaften der auf verschiedene Weise aus demselben Rohstein hergestellten Gipsarten häufig im unklaren war. Stritten sich doch bis in die letzte Zeit hinein sogar Fachleute darüber, welches Produkt beim Brennen bei einer bestimmten Temperatur entsteht, oder welche Temperatur zur Herstellung eines bestimmten Produktes (Estrichgips) einzuhalten ist. Heute ist diese Frage hauptsächlich durch die systematischen Forschungen von Glaser<sup>1)</sup> geklärt, die im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen führten.

1. Brennt man Gipsstein ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bei mäßiger Temperatur ( $107-170^\circ$ ), so entweichen  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser, und es entsteht das Halbhydrat des Calciumsulfates,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , der sog. Stuckgips, der mit Wasser angemacht in wenigen Minuten bis längstens einer halben Stunde unter Volumvergrößerung und Temperaturerhöhung abbindet, aber nur verhältnismäßig geringe Festigkeiten erreicht. Nach Seger und Cramer betrug z. B. die Zugfestigkeit von zehn verschiedenen Stuckgipsarten nach 2 Tagen 6—22, im Mittel 11 kg/qcm, nach 6 Tagen 11—24, im Mittel 16,5 kg/qcm; die Druckfestigkeit nach 2 Tagen 28—132, im Mittel 57,5 kg/qcm, nach 6 Tagen 58—134, im Mittel 91,6 kg/qcm. Schüle<sup>2)</sup> zeigte auf der schweizerischen Landesausstellung in Bern im Jahre 1914 die Druckfestigkeiten von Stuckgips (Bau- und Modellgips) auf nachstehenden Kurventafeln 1—3:



Kurventafel 1.

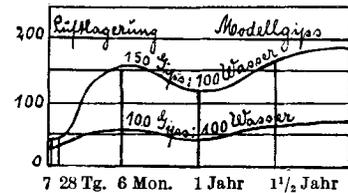
Eine Zumischung von Sand verträgt der Stuckgips nicht.

2. Erhöht man die Brenntemperatur auf über  $170^\circ$  bis etwa  $500^\circ$ , so entsteht wasserfreier schwefelsaurer Kalk, in der Gipsindustrie löslicher Anhydrit genannt, ein Produkt, das in der Praxis keine Verwendung findet, da es angeblich kein oder nur sehr geringes Erhärtungsvermögen hat.

3. Geht man mit der Temperatur noch höher auf über  $500-1000^\circ$ , so entweicht etwas  $\text{SO}_3$  und es entsteht der sog. Estrichgips, ein Produkt, das im Gegensatz zu dem vorhergehenden wieder die Fähig-

keit hat zu erhärten. Der Estrichgips bindet langsam, oft erst im Laufe mehrerer Tage ab, verlangt bei der Verarbeitung eine besondere Behandlung (Schlagen mit Klopfföhlern einige Tage nach dem Anziehen) und gibt dann gute Festigkeiten. Schüle<sup>3)</sup> gibt dafür folgende Tafel, aus der auch zu ersehen ist, daß der Estrichgips nicht nur in reinem Zustand verwendbar ist, sondern daß er auch mit geringen Mengen von Zuschlagstoffen, Sand u. dgl. verarbeitet werden kann.

Gar<sup>4)</sup> gibt die Druckfestigkeit eines reinen Estrichgipses mit etwa 100 kg/qcm nach 14 Tagen, Cramer<sup>5)</sup> mit etwa 150—180 kg/qcm nach 16 Tagen und mit etwa 170—200 kg/qcm nach 30 Tagen an.



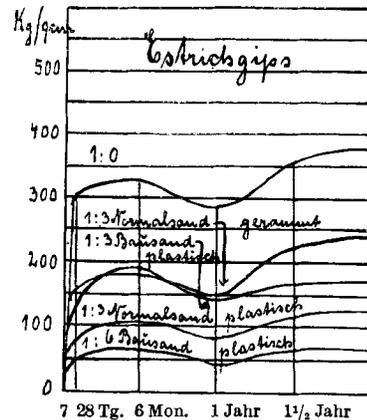
Kurventafel 2.

Der letztere<sup>6)</sup> berichtet auch über Versuche, die unter Zuschlägen von Normalsand, Bausand, Kesselschlacke zu dem Estrichgips gemacht wurden, und gibt dafür folgende Zahlen:

	Estrichgips rein	1:1 Normalsand	1:2 Normalsand	1:1 Bausand	1:2 Bausand	1:3 Bausand	3:1 Kesselschlacke	3:2 Kesselschlacke	1:1 Kesselschlacke
Nach 16 Tagen	102	115	97	76	34	15	142	147	109 kg/qcm
Nach 28 Tagen	134	156	109	93	43	20	162	116	88 „

Der Estrichgips wird, wie schon der Name sagt, heute in der Hauptsache zur Herstellung von Estrichfußböden, dann auch zu Wandverputz und in geringem Maße zur Fabrikation von Kunststeinen verwendet. Als Mörtelstoff in der früher benutzten Art dagegen findet er nur noch örtliche und sehr beschränkte Verwendung.

Er nimmt beim Erhärten in den ersten Monaten bis etwa 12% Krystallwasser<sup>7)</sup> auf, so daß zunächst in erster Linie  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht, woran sich dann in langsamerem Maße die volle Wasseraufnahme bis zum Dihydrat anschließt. Alte Gipsmörtel von den verschiedensten Stellen sind fast vollständig zu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hydratisiert<sup>8)</sup> und zeigen Druckfestigkeiten von 200—250 kg/qcm.



Kurventafel 3.

Jedem, der sich etwas mit der Gipsindustrie beschäftigt, muß es nun auffallen, daß der in der Natur in ungeheuren Mengen vorkommende wasserfreie schwefelsaure Kalk, der Anhydrit, der sich von dem löslichen Anhydrit und von dem Estrichgips fast nicht unterscheidet, als Mörtelstoff nicht verwendbar sein soll. Alle Forscher stimmen in ihrem Urteil in dieser Hinsicht überein. So schreibt van't Hoff<sup>9)</sup>: „Die Umwandlung des Anhydrits in Doppelhydrat geht so langsam vor sich, daß sie für die Praxis nicht besteht und sich nur geologisch zeigt“; Gar<sup>10)</sup>: „Dem natürlichen schwefelsauren Kalk, dem Anhydrit, geht die Fähigkeit, mit Wasser zu erhärten, vollständig ab“. Und Moye<sup>11)</sup>: „Das Abbinden und Erhärten eines Breies

3) l. c.

4) Tonind.-Ztg. 1902, 1121.

5) Tonind.-Ztg. 1903, 455.

6) Tonind.-Ztg. 1903, 522.

7) Tonind.-Ztg. 1903, 523; 1908, 1231.

8) Tonind.-Ztg. 1902, 1223; 1907, 73.

9) Z. f. physikal. Chem. 1903, 3, 281.

10) Buch der Erfindungen, VII, S. 62.

11) Heussinger v. Waldegg, Der Gips, II. Aufl., S. 53.

1) Tonind.-Ztg. 1908, 1148; 1919, 749, 1912, 401.

2) Tonind.-Ztg. 1914, 1548.

aus gewöhnlichem Anhydrit und Wasser ist ausgeschlossen. Selbst durch Hilfe von Salzlösungen kann man das Abbinden nicht bewirken.<sup>12</sup>

Versuche, den Anhydrit zur Wasseraufnahme und damit zum Abbinden zu bringen, sind wiederholt gemacht worden. Ich verweise auf D. R. P. 74 868 (Erregung durch basische Sulfate), D. R. P. 194 316 (teilweise Hydratisierung durch Zufügung der berechneten Menge Wasser zum gemahlten Anhydrit unter Druck), Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, 7. Aufl., II, 2, S. 234 (Glühen oder Sintern des Anhydrits mit CaO). v. Glasena p<sup>12</sup>) schlägt vor, den Anhydrit bei etwa 1200° zu brennen oder den roh gepulverten Anhydrit mit kaltgesättigter Alaunlösung zu verarbeiten.

Alle diese Vorschläge sind bisher nicht in die Praxis umgesetzt worden, eine allgemeine Einführung war auch bei den meisten wegen der viel zu umständlichen und kostspieligen Arbeitsweise von vornherein nicht zu erwarten.

Meine eigenen Untersuchungen über den Anhydrit, zu denen ich gelegentlich der im Kriege begonnenen Herstellung von Schwefelcalcium aus Gips und Anhydrit angeregt wurde, haben nun das zunächst sehr überraschende Ergebnis gehabt, daß Anhydrit unter Umständen ohne weiteres und in wenigen Stunden abbindet. Es ist das immer dann der Fall, wenn der Anhydrit außerordentlich fein gemahlen ist, und zwar auf eine Feinheit, wie sie in der übrigen Mörtelindustrie nicht üblich ist (die gebräuchliche Angabe des Rückstandes auf dem Siebe von 900 oder 5000 Maschen/qcm gibt hierbei gar keinen Maßstab), oder insbesondere dann, wenn der angemachte Anhydritbrei aus irgendeinem Grunde alkalisch reagiert. In diesem Falle braucht die Mahlfeinheit nicht übermäßig weit getrieben zu werden, und das Produkt erhärtet bereits in wenigen Stunden. Ein besonders promptes Abbinden und energische Erhärtung tritt ein, wenn dem gemahlten Anhydrit geringe Mengen von Kalk oder kalkabspaltenden Körpern (z. B. Portlandzement) zugesetzt werden. Erforderlich sind 1—3%; größere Mengen zuzusetzen, ist im allgemeinen zwecklos.

Bei der systematischen Untersuchung der Eigenschaften des auf diese Weise hergestellten Materials zeigt es sich nun, daß ein Mörtelstoff entstanden ist, der sich sowohl vom Stuck-, wie vom Estrichgips wesentlich unterscheidet. Mit 20—25% Wasser zu einem steifen Brei angemacht und mit der Vicatschen Nadel in der beim Portlandzement üblichen Weise geprüft, hat der Anhydritmörtel eine Abbindezeit von 4—7 Stunden; der Beginn des Abbindens liegt meist bei etwa 2 Stunden. Nach 24 Stunden beträgt die Zugfestigkeit des mit dem Böhmischen Hammerapparat unter Verwendung von etwa 15% Wasser eingeschlagenen reinen Materials schon 20 bis 25 kg/qcm. Weitere mittlere Festigkeiten sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Mischungsverhältnis	Wasserzusatz %	Zugfestigkeit nach			Druckfestigkeit nach		
		3	7	28 Tagen	3	7	28 Tagen
1 : 0	14	20	30	50 kg/qcm	200	300	450 kg/qcm
1 : 1	7	15	20	50 „	200	300	500 „
1 : 2	6	12	14	25 „	180	240	320 „
1 : 3	5	8	10	16 „	80	110	160 „

Um den Einfluß der Mahlfeinheit zahlenmäßig festzustellen, ging ich in der Weise vor, daß ich 150 kg Anhydrit zu Schottergröße zerkleinerte, mischte und in drei Teile von je 50 kg teilte. Jeden dieser Teile ließ ich nun in der Versuchsmühle mahlen, und zwar Teil A so lange, bis er 10% Rückstand auf dem Siebe von 5000 Maschen/qcm hinterließ, Teil B doppelt so lange und Teil C fünfmal so lange wie A. Diesen Weg wählte ich, weil die Siebfeinheitszahlen bei Mahlungen auf der Versuchskugelmühle bekanntlich kein richtiges Bild von der wirklichen Mahlfeinheit der Produkte geben. So zeigte im vorliegenden Falle Teil B 9½%, Teil C 7% Rückstand auf dem Siebe von 5000 Maschen, also eine nur sehr geringfügige Änderung gegenüber Teil A, obwohl in beiden Fällen die Mahlfeinheit sehr weit getrieben war. Die erhaltenen verschiedenen feinen Mehle versetzte ich mit verschiedenen Zusätzen und erhielt z. B. bei Zusatz von 1% Portlandzement folgende Zugfestigkeitswerte:

	24 Stdn.	48 Stdn.	3 Tage	7 Tage	28 Tage
A . . . . .	10,0	13,0	14,0	19,0	30,0 kg/qcm
B . . . . .	18,0	20,5	21,5	25,5	35,5 „
C . . . . .	22,0	24,0	25,0	34,0	39,5 „

Dabei wurde das Material als dicker Brei mit etwa 20% Wasser in die Formen gedrückt und abgestrichen, also nicht eingeschlagen. Man sieht deutlich den großen Einfluß weitgetriebener Mahlfeinheit, insbesondere auf die Anfangsfestigkeit. Im Gegensatz zu den größer gemahlten Anhydritmehlen, die nur ganz langsam Wasser aufnehmen und auch nach drei Tagen meist noch keine meßbare Festig-

keit haben, zeigte es sich bei diesem außerordentlich feinen Mehle, daß auch ohne alkalischen Zusatz ein langsames Abbinden in etwa 20 Stunden erfolgt, und daß nur mit Wasser angemachte Proben nach drei Tagen eine Zugfestigkeit von 6—8 kg/qcm haben.

Überblickt man diese Ergebnisse und bringt sie in Vergleich mit den Eigenschaften der seither bekannten, aus schwefelsaurem Kalk bestehenden Bindemittel, so sind sie in zweierlei Hinsicht interessant. Zunächst in wissenschaftlicher: sie werfen ein ganz neues Licht auf die Erhärtungsvorgänge, geben eine leichte und ungezwungene Erklärung für die Eigenschaften der bei den verschiedenen Brenntemperaturen entstehenden Gipsarten und werden die bisherigen Anschauungen über den löslichen Anhydrit und den Estrichgips umstoßen müssen. Ich behalte mir vor, hierauf nach Abschluß meiner weiteren, dieses Thema betreffenden Arbeiten demnächst zurückzukommen.

Dann sind die Ergebnisse in technischer Hinsicht von Interesse. Es ist möglich, aus dem seither fast unverwendbaren Anhydrit, der in ungeheuren Massen vorkommt, einen für sehr viele Zwecke brauchbaren Mörtelstoff herzustellen, und zwar, was besondere Betonung verdient, mit geringstem Aufwand von Brennmaterial, lediglich durch Vermahlen des rohen Anhydrits, der nicht gebrannt, ja nicht einmal getrocknet werden muß, unter Zusatz von sehr geringen Mengen billiger und leicht beschaffbarer alkalischer Stoffe. Während zur Herstellung von Kalk 20—30%, von Gips 15—30% und von Portlandzement insgesamt 40—60% Brennmaterial benötigt werden, kommen für die Herstellung des Anhydritmörtels nur etwa 40—50 KW-Stunden für die Tonne, entsprechend 6—10% Kohlen in Frage. Dabei ist mit der Herstellung dieses Bindemittels der wirtschaftliche Vorteil verbunden, daß jede Tonne gewonnenen Rohmaterials ebensoviel fertiges Produkt gibt, während beim Gips 20%, beim Portlandzement 35% und beim Kalk 45% Verlust beim Brennen entstehen.

Die Herstellung des durch Patente in allen Kulturstaaten geschützten neuen Mörtelmaterials, das unter dem Namen Leukolith in den Handel gebracht wird, ist seit kurzem in verschiedenen Betriebsstellen im Großen aufgenommen. Die dabei erzielten Ergebnisse haben diejenigen der Versuche im kleinen Maßstabe vollumfänglich bestätigt. [Art. 86.]

#### Zu Art. 53.

### Über eine schnell ausführbare Methode zur Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Leuchtpetroleum.

(Nachtrag zu dem in Heft 48, S. 147 abgedruckten Aufsatz.)

Von W. Hess.

Verschiedene an mich gerichtete Anfragen veranlassen mich zu folgenden Ergänzungen des in der Überschrift bezeichneten Artikels.

1. Genaues Abmessen des zu bestimmenden Leuchtpetroleum oder Benzins. Hierzu wendet man am besten Pipetten von 60 ccm Inhalt mit langer Auslaufspitze an und läßt aus ihnen den abgemessenen Inhalt in der Art austreten, daß man die Spitze der Pipette auf den Boden des Kolbens aufstellt. Dadurch wird speziell bei Benzin ein Verdunsten während des Einbringens verhindert.

2. Anwendung von nitrosfreier Salpetersäure zur Herstellung der Nitriersäure. Die Salpetersäure von 43° Bé, welche man zur Herstellung der Nitriersäure oder Mischsäure braucht, wird vor dem Mischen mit Schwefelsäure zweckmäßig von den geringen Mengen in ihr enthaltener salpetriger Säure dadurch befreit, daß man unter Erwärmen auf 40—45° so lange Luft hindurchbläst, bis die salpetrige Säure ausgetrieben und die Salpetersäure hell geworden ist. Enthält sie kein Eisen noch sonstige färbende Verunreinigungen, so wird sie schon nach wenigen Minuten Biasens wasserhell. Die Entfernung der salpetrigen Säure ist erwünscht, weil sonst, besonders bei unreinen Petroleumsorten, störende Nebenreaktionen eintreten können.

3. Temperaturkorrektur beim Ablesen des nicht nitrierten Kohlenwasserstoffs. Wenn der Kolben nach dem Nitrieren und Auffüllen mit Schwefelsäure über Nacht stehen bleibt, ehe man abliest, so hat die unangegriffene Kohlenwasserstoffschicht Zimmertemperatur angenommen, und eine Korrektur des Volumens nach der Temperatur ist dann wohl unnötig. Liest man aber früher ab, z. B. bei Benzin, welches sich häufig schon nach einer halben Stunde völlig abgesetzt hat, so kann die Temperatur noch durch die vorher bewirkte Abkühlung während des Nitrierens beeinflußt sein. Man taucht daher ein Thermometer ein und bringt die entsprechende Temperaturkorrektur an.

<sup>12</sup>) Tonind.-Ztg. 1909, 749, 1912, 402; 1914, 482.