

schen Jahrbuch nur Vorkriegsdaten vor — ist in beifolgender Tabelle 4 aufgezeichnet und betrug 1912: 42 000 000 Faß = 7 150 000 t. Würde die gesamte im Jahre 1913 produzierte Schwefelsäuremenge von 1727 000 t aus Gips erzeugt, so entspräche das etwa 1 500 000 t

Tabelle 4.
Deutsche Zement-Statistik.

	Fässer zu 170 kg netto			Wert (1000 M)		
	1910	1911	1912	1910	1911	1912
Erzeugung an Zement ins- gesamt . . .	34 512 283	39 128 216	42 319 710	121 917	140 263	165 287
Davon:						
Portland- zement . . .	32 286 238	36 417 315	39 626 548	113 920	130 110	155 645
Eisenportland- zement . . .	2 226 045	2 710 901	1 508 906	7 997	10 153	5 957
Schlacken- zement . . .			1 184 256			3 685

Zement, also ungefähr dem fünften Teil der damaligen deutschen Zementproduktion. Wirtschaftlich läßt sich sagen, daß die Ersetzung von Mergel bzw. Kalkstein und Ton durch Gips und Ton keine wesentlichen Mehraufwendungen in der Fabrikation bedeuten, zumal der Brennstoffverbrauch des Gips-Zementofens ungefähr der gleiche wie der eines gewöhnlichen Zementofens ist. Statt der durch den Schornstein abgehenden Kohlensäure erhält man aber als wertvolles Nebenprodukt die schwefligsauren Gase, welche auf Schwefelsäure verarbeitet werden können. Das Verfahren stellt daher eine Befriedigung derjenigen nationalwirtschaftlichen Wünsche dar, welche dahin gehen, in Deutschland verbrauchte Produkte nach Möglichkeit aus deutschen Rohmaterialien herzustellen.

Untersuchungen über das Verhalten von Tonerde beim Glühen mit Soda.

Von Dr. GÜNTHER FELD, Niedermarsberg/W.
(Eingeg. 21. Okt. 1925.)

Verschiedene Anzeichen schienen darauf hinzudeuten, daß sich beim Glühen mit Soda nicht alle Tonerdeformen gleich verhalten und ausschließlich nach der Gleichung $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$ reagieren. Ich habe daher die nachgenannten Tonerdeformen daraufhin näher untersucht.

1. Bauxit. Um zugleich einen Einblick zu erhalten, welchen Einfluß der Eisenoxydgehalt dieses Minerals auf die Reaktion ausübt, wählte ich einmal gewöhnlichen Bauxit, wie er zur technischen Herstellung von calcinierter Tonerde und andern Aluminiumverbindungen verwandt wird, dann aber auch den gleichen Bauxit, nachdem er durch vorsichtiges Behandeln mit konz. Salzsäure bis auf geringe Mengen frei von Eisenoxyd gemacht worden war.

2. Aluminiumhydroxyd, welches durch Fällen mit Ammoniak aus einer reinen Aluminiumchloridlösung gewonnen wurde. Nach seiner Entstehung aus einer Al^{+++} -haltigen Lösung bezeichne ich diese Tonerdeform im nachfolgenden kurz als Al^{+++} -Hydrat.

3. Aluminiumhydroxyd, welches durch Fällen mit Kohlensäure aus einer Lösung von Natriumaluminat gewonnen wurde. Entsprechend der Herstellung dieser Tonerdeform aus einer Aluminat-Ionen enthaltenden Lösung wird es, zum Unterschied von Form 2, in folgendem kurz als AlO_4^- -Hydrat bezeichnet.

Die Zusammensetzung der untersuchten Substanzen ergibt sich aus Tabelle 1.

Tabelle 1.

Tonerdeform	Zusammensetzung		
	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% SiO ₂
1. Bauxit			
a) gewöhnl. französisch. Bauxit	55,0	30,0	3,0
b) derselbe, durch Behandeln mit konz. Salzsäure eisenfrei gemacht	71,5	1,7	3,6
2. Aus AlCl ₃ -Lösung mit Ammoniak gefälltes Hydrat bei 105° getrocknet	55,4	—	—
3. Aus Aluminatlauge mit Kohlensäure gefälltes Hydrat, bei 105° getrocknet	66,4	0,06	0,1

Diese Tonerdeformen wurden in bestimmtem, molekularem Verhältnis mit Soda geglüht, und in den wässrigen Lösungen der Schmelzen wurden durch Titration mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure auf bekannte Weise das in ihnen in Form von Aluminat enthaltene Al_2O_3 und Na_2O , sowie etwaiges überschüssiges, nicht in Reaktion getretenes Natriumcarbonat bestimmt. Da es — mangels eines elektrischen Tiegelofens — nicht möglich war, bei den einzelnen Versuchen absolut konstante Temperaturen einzuhalten, so schwanken die gefundenen Versuchszahlen etwas, geben aber trotzdem recht interessante Aufschlüsse über das Verhalten der untersuchten Tonerdeformen gegenüber Soda beim Glühen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammen-
gestellt, worin Spalte 1 angibt, wieviel Mole Soda jedes-

Tabelle 2.

Lauf. Nr.	Angewandt auf 1 Mol Al_2O_3	Temp.	Es haben rea- giert auf 1 Mol angewandtes Al_2O_3	Aufschluß	In der Lösung der Schmelze befinden sich auf 1 Mol Al_2O_3
	Mole Na_2CO_3	Grad	Mole Na_2CO_3	Prozent	Mole Na_2O
	1	2	3	4	5
1. Bauxit a)					
1	1,28	950	1,15	95	1,21
2	1,50	950	1,10	95	1,20
b)					
3	1,0		{ 0,32	28	1,16
4	1,0	unter	{ 0,56	45	1,25
5	3,0		{ 0,63	57	1,10
6	1,1	950	1,01	85	1,19
7	1,27	950	1,05	96	1,09
8	1,27	950	1,11	92	1,21
9	3,0	950	1,14	92	1,18
10	3,0	1400	—	—	1,21
2. Al ⁺⁺⁺ -Hydrat					
11	3,3		{ 0,57	51	1,12
12	2,9	unter	{ 0,72	63	1,13
13	1,0	950	0,90	87	1,12
14	3,0	950	1,02	90	1,13
15	1,0	1200	—	95	1,17
16	3,0	1200	—	—	1,20
3. AlO_2' -Hydrat					
17	1,0		{ 0,50	28	1,80
18	1,0	unter	{ 0,62	33	1,90
19	1,0		{ 0,70	39	1,80
20	1,0		{ 0,94	46	2,06
21	1,0		{ 0,90	47	1,92
22	1,4		{ 0,85	49	1,70
23	3,0		{ 0,90	49	1,74
24	1,0	950	{ 0,92	50	1,84
25	1,0		{ 0,93	55	1,69
26	1,0		{ 0,96	55	1,73
27	3,0		{ 1,01	59	1,70
28	1,0		{ 1,01	60	1,68
29	1,0		{ 1,04	71	1,46
30	3,0	über	{ 0,90	72	1,27
31	3,0		{ 1,09	80	1,37
32	3,0	1200	{ 1,04	95	1,10

mal mit je einem Mol (in der betreffenden angewandten Substanz enthaltene) Al_2O_3 geäugt wurden. In Spalte 2 sind die Temperaturen, die bei der Reaktion angewandt wurden, angenähert aufgeführt. Die dritte Spalte zeigt, wieviel Mole Soda bezogen auf je ein Mol angewandtes Al_2O_3 unter Kohlensäureabgabe reagiert hatten. Aus der vierten Spalte ist zu ersehen, wieviel Prozent der ursprünglich angewandten Tonerde bei der Reaktion in wasserlösliche Form übergegangen war. Die fünfte Spalte gibt Aufschluß über die Natur des nach der Reaktion aus der Schmelze mit Wasser herausgelauften Aluminates, indem sie angibt, in welchem molekularen Verhältnis Al_2O_3 und Na_2O in der Aluminatlösung vorhanden waren.

Was zunächst das Verhalten von eisenhaltigem Bauxit (Nr. 1 und 2) und eisenfreiem Bauxit (Nr. 3—10) anbelangt, so sieht man, daß der Eisengehalt keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktion ausübt.

Betrachtet man die Zahlen der Spalte 3, so sieht man, daß alle untersuchten Tonerdeformen ohne Unterschied — sofern nur die Reaktionstemperatur nicht unter 950° lag — auf je ein Mol angewandtes Aluminiumoxyd ein Mol Natriumcarbonat unter Kohlendioxydabgabe verbraucht haben, wie es nach der Literatur auch zu erwarten war¹⁾. Dagegen zeigen die in Spalte 4 und 5 zusammengestellten Untersuchungsergebnisse, daß die beiden Gruppen Bauxit und Al^{III} -Hydrat einerseits und AlO_2' -Hydrat andererseits sich hinsichtlich des Aufschlusses und der Zusammensetzung der aus den Schmelzen gelösten Aluminate wesentlich verschieden verhalten haben.

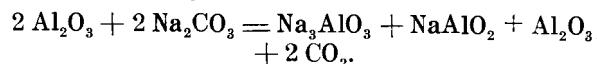
Bei Bauxit und Al^{III} -Hydrat findet man, daß der Aufschluß des angewandten Aluminiumoxydes in allen Fällen — sofern nur die Temperatur um 950° und darüber lag — angenähert 100%ig war. In den aus den betreffenden Schmelzen erhaltenen Aluminatlösungen war — unabhängig vom Aufschluß — das molekulare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ angenähert wie 1:1.

Dagegen sieht man, daß bei Anwendung von AlO_2' -Hydrat selbst bei Temperaturen von 950° der Aufschluß der angewandten Tonerde nicht über 50% ging und sich erst bei Temperaturen über 950° 100% nähert. In den entsprechenden Aluminatlösungen wurde ganz im Gegensatz zu denen der Formen 1 und 2 in den Versuchen, bei denen der Aufschluß nicht über 50% gegangen war, das molekulare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ angenähert wie 1:2 gefunden. Erst wenn der Aufschluß durch Erhöhen der Temperatur über 50% hinaus bis an nähernd 100% stieg (Nr. 28—32), ging in der betreffenden

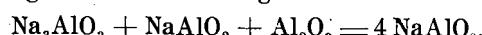
Reaktion gegenüber gleich verhalten. Bauxit und Al^{III} -Hydrat reagieren nach der bekannten Gleichung:



Betrachten wir dagegen die Ergebnisse der Versuche mit AlO_2' -Hydrat, so finden wir, daß bei Temperaturen von nicht über 950° die Reaktion zunächst nach etwa folgender Gleichung verlaufen sein muß:



Bei über 950° steigender Temperatur geht dann aber die Reaktion weiter, indem dann wahrscheinlich die Reaktionsprodukte der ersten Reaktion miteinander weiter reagieren etwa wie folgt:



Diese Reaktion ist allerdings erst vollständig bei 1200° .

Eine eindeutige Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der beiden Tonerdegruppen hat sich bisher noch nicht finden lassen. Meines Erachtens liegt aber die Vermutung nahe, daß der Grund für das unterschiedliche Verhalten der beiden Tonerdegruppen in einer verschiedenen Struktur der den beiden Gruppen zugrunde liegenden Aluminiumoxyde zu suchen ist.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß der unaufgeschlossene Rückstand des Versuches Nr. 24 in einem besonderen Versuche nochmals mit Natriumcarbonat bei einer Temperatur von etwa 950° geäugt wurde, mit dem folgenden Resultat:

Angewandt auf 1 Mol Al_2O_3	Temperat. Grad	Es haben rea- giert auf 1 Mol angewandtes Al_2O_3		Aufschluß Prozent	In der Lösung der Schmelze befinden sich auf 1 Mol Al_2O_3 Mole Na_2O
		Mole Na_2CO_3	Mole Na_2CO_3		
1 über	950	1,05		60	1,76

Man sieht, daß sich die Eigenart des ursprünglich angewandten Materials oder die Struktur dessen Aluminiumoxydes durch das erste Glühen mit Soda keineswegs irgendwie verändert hat, denn das Reaktionsergebnis ist auch hier das gleiche wie beim ersten Glühen.

Zusammenfassung:

1. Es wird gezeigt, daß sich nicht alle Tonerdeformen beim Glühen mit Soda gleich verhalten.

2. Es wird an Hand der Versuchsergebnisse die Vermutung ausgesprochen, daß dies verschiedene Verhalten seinen Grund in einer Strukturverschiedenheit der den untersuchten Tonerdeformen zugrunde liegenden Aluminiumoxyde hat.

[A. 202.]

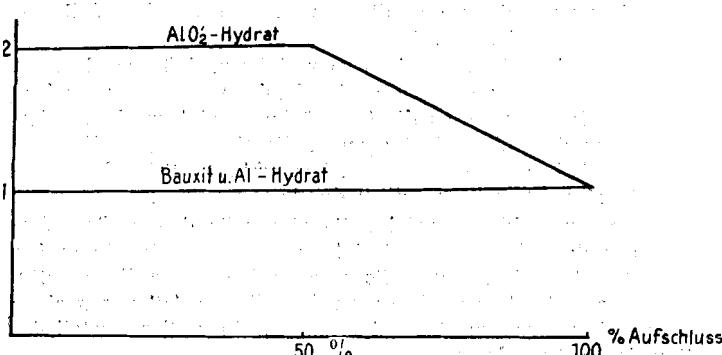
Beiträge zur Kenntnis der Aluminatzemente.

Von G. AGDE und R. KLEMM.

Mitteilung aus dem chem.-techn. und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. Okt. 1925.)

Im Gegensatz zu Frankreich wird in Deutschland bisher noch wenig Schmelzzement hergestellt. Der Grund dafür soll unter anderm in dem Mangel an brauchbaren inländischen Bauxiten liegen, die als Hauptrohstoff dafür in Frage kommen. Deutschland besitzt nur im Vogelsberg abbauwürdige Lager, aber die Ungleichmäßigkeit und der geringe Gütegrad im Verhältnis zu den ausländischen Bauxiten haben die unbewiesene Behauptung bisher un-



Aluminatlösung das molekulare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ von 1:2 über die Zwischenwerte umgekehrt proportional der Aufschlußhöhe in das Verhältnis 1:1 über.

Die Versuche haben also gezeigt, daß sich tatsächlich nicht alle Tonerdeformen beim Glühen mit Soda die-

¹⁾ Gmelin-Kraut, Bd. II, Abt. 2, S. 672.