

Tabelle 5.

Phenol-Essigsäuremethylester				Phenol-Essigsäureäthylester			
c	p'	p	Δ	c	p'	p	Δ
0,5	56,6	19,2	— 37,4	0,5	24,3	2,0	— 22,3
1,0	84,9	50,4	— 34,5	1,0	36,4	21,6	— 14,8
2,0	113,2	89,4	— 23,8	2,0	48,5	38,7	— 9,8
3,0	127,4	111,5	— 15,9	3,0	54,6	47,2	— 7,4
4,0	135,8	120,3	— 15,5	4,0	58,2	52,1	— 6,1

Wie ersichtlich, sind die Systeme 1—4 positiv, die Systeme 5 und 6 dagegen negativ. Die untersuchten Chlor-kohlenwasserstoffe geben also keine Molekülverbindung mit Phenol. Da auch die zugehörigen Kohlenwasserstoffe sich Phenol gegenüber neutral verhalten, folgt daraus, daß die Chlorierung das Restfeld der Kohlenwasserstoffe gegenüber Phenol nicht verändert. Die beiden Ester bilden aber Molekülverbindungen. Das Restfeld tritt dabei einerseits am Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, anderseits am Sauerstoffatom der Carboxylgruppe, das doppelt an Kohlenstoff gebunden ist, auf. Die Verbindungen entsprechen dem Typus 1 : 2. Der Methylester hat die größere Affinität zum Phenol, während der Äthylester schwächer anspricht. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der allgemeinen Beobachtung, daß das Restfeld, welches organische Stoffe in Molekülverbindungen betätigen, beim Fortschreiten in einer homologen Reihe immer schwächer wird. Die Anhäufung von Atomen im Molekül bringt immer mehr den Ausgleich der Kraftfelder mit sich.

Wir wenden uns nun den Systemen mit Tetrahydro-naphthalin zu und fassen nachstehend die Ergebnisse unserer Versuchsreihen zusammen.

Tabelle 7.

Tetrahydronaphthalin-Trichlor-äthylen				Tetrahydronaphthalin-Äthyliden-chlorid			
c	p'	p	Δ	c	p'	p	Δ
0,25	11,1	12,0	+ 1,0	0,25	12,6	15,2	+ 2,6
0,5	18,6	20,5	+ 1,9	0,5	21,0	24,7	+ 3,7
1,0	28,0	31,8	+ 3,8	1,0	30,7	36,0	+ 5,3
2,0	37,3	44,0	+ 6,7	2,0	41,9	50,2	+ 8,3
3,0	42,0	50,7	+ 8,7	3,0	47,2	58,8	+ 11,6
4,0	44,8	52,4	+ 7,6	4,0	50,3	61,4	+ 11,1

Tabelle 9.

Tetrahydronaphthalin-Tetrachlor-kohlenstoff				Tetrahydronaphthalin-Essigsäure-äthylester			
c	p'	p	Δ	c	p'	p	Δ
0,25	18,8	19,9	+ 1,1	0,5	24,3	32,1	+ 7,8
0,5	30,1	32,4	+ 2,3	1,0	36,4	43,5	+ 7,1
1,0	44,4	47,4	+ 3,0	2,0	48,5	53,5	+ 5,0
2,0	59,4	63,8	+ 4,4	3,0	54,6	58,1	+ 3,5
3,0	67,4	73,0	+ 5,6				
4,0	72,0	77,3	+ 5,3				

Tabelle 11.

Tetrahydronaphthalin-Essigsäure-methylester			
c	p'	p	Δ
1,0	84,9	106,8	+ 21,9
1,5	101,5	114,0	+ 12,5
2,0	113,2	120,3	+ 7,1
3,0	127,4	128,9	+ 1,5

Die Systeme 7—11 sind sämtlich positiv. Das Tetrahydronaphthalin gibt also mit den untersuchten chlorierten Kohlenwasserstoffen keine Molekülverbindungen. Diese Feststellung ist deshalb wichtig, weil Tetrahydronaphthalin mit Chloroform und anderen Stoffen, welche die Gruppe  $\text{CCl}_3$  enthalten, Molekülverbindungen eingeht. Das Zustandekommen der Reaktion ist aber an die Gruppe  $\text{CCl}_3$  gebunden. Andere Chlorkohlenwasserstoffe betätigen, wie die angeführten Versuche zeigen, gegenüber Tetrahydronaphthalin kein Restfeld.

Tabelle 6.

Gegenüber den Essigsäureestern verhält sich Tetrahydronaphthalin neutral. Dies Verhalten entspricht ganz den bisherigen Erfahrungen, da zur Bildung von Molekülverbindungen mit den Essigsäureestern anscheinend nur jene Stoffe aromatischer Natur befähigt sind, welche eine Hydroxyl- oder eine Amidogruppe enthalten. Das Tetrahydronaphthalin ist als Kohlenwasserstoff von dieser Reaktion ausgeschlossen. [A. 223.]

## Beiträge zur Kenntnis der Herstellung von hydraulischen Bindemitteln aus Kupferschlacken.

Von G. AGDE und P. ASSMANN.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 26. Okt. 1925.)

Während des Krieges ist in Deutschland ein Verfahren eingeführt worden zur Aufarbeitung von mit Kupferlegiertem Altmetall auf Kupfer, bei welchem große Mengen von Schlacken entstehen, deren wirtschaftliche Verwertung erwünscht ist. Es werden bei diesem Verfahren die Altkupferlegierungen zunächst in Feines und Grobes geschieden, das Feine mit Kiesabbränden und Kohlegrus in Dwight-Lloyd-Apparaten agglomeriert und dann zusammen mit dem Groben und der im eigenen Betrieb entstandenen Raffinierschlacke im Wassermantelofen mit wechselnden Mengen Kalk und Eisen auf Schwarzkupfer verschmolzen. Die dabei abfallenden Schlacken wurden bisher auf die Halden gefahren; dem naheliegenden Gedanken, sie für die Herstellung von hydraulischen Bindemitteln zu verwenden, ist stets — ohne sorgfältige Nachprüfung — entgegengehalten worden, daß die in den Schlacken außer den Hydraulefaktoren in wechselnden Mengen vorhandenen Beimengungen Kupferoxyd (oder Kupferoxydul), Zinkoxyd, Eisenoxydul und Phosphorsäureanhydrid eine solche Verwertung verhindern.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Darstellung einer Untersuchung dieser Fragen. Erfolgreich war dabei vor allem der an sich neue Versuch, diese Kupferschlacken auf Grund ihres Gehaltes an Eisensauerstoffverbindungen zu einem Erzzelement zu verwenden. Diese Untersuchungen haben ergeben, daß sich aus den Schlacken nicht nur ein Zement von normalen Eigenschaften herstellen läßt, sondern daß sich bei dieser Verarbeitung sogar wertvolle Produkte gewinnen lassen, und zwar insofern wertvoll, als die erzeugten Zemente teilweise Festigkeiten erreichen, welche die Normenfestigkeit übertreffen, außerdem besitzen sie zum Teil schon nach drei Tagen eine Druckfestigkeit, die höher als die von den Normen verlangte ist.

### Beschreibung der Schlacke.

Die zu den Untersuchungen benutzte Schlacke der Kupferhütte Trotha A.-G. zeigte glasige Struktur und schwarzgrüne, braunstichige Farbe; in Salzsäure war sie völlig löslich. Durch die Analyse wurden folgende Bestandteile gefunden:

	%	Säuren-O <sub>2</sub>	Basen-O <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	42,43	22,60	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,06	0,59	—
S	1,43	—	—
CaO	1,05	—	0,21
PbO	0,35	—	0,03
SnO <sub>2</sub>	0,40	—	0,09
FeO	13,20	—	2,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73	—	0,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20	—	1,51
ZnO	5,64	—	1,11
CaO	23,45	—	6,70
MgO	3,75	—	1,49
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0,72	—	—
	23,19	—	14,80

Die Silizierungsstufe ergibt sich aus dem Verhältnis:  
 Säurensauerstoff  $\frac{23,19}{14,80} = \frac{3}{2}$ ; (dabei sind Aluminiumoxyd und Basensauerstoff  $\frac{14,80}{2}$  Eisenoxyd als Basen gerechnet).

Es liegt also ein Sesquisilikat vor, was bestätigt wird durch die Schwerschmelzbarkeit, hohe Viscosität des Schmelzflusses und die glasige Struktur.

### Gesichtspunkte für die Verwertung.

Aus dem Analysenresultat ist folgendes ersichtlich:

1. Der hohe Gehalt an Kieselsäure und der niedrige Gehalt an Kalk machen, abgesehen von dem unregelmäßigen Verhältnis dieser Faktoren zum Gehalt an Aluminiumoxyd + Eisenoxyd, eine direkte Verwendung sowohl zu Schlackenzement als auch zu Hochofenzement unmöglich.

2. Wegen des Gehaltes an Eisenoxydul ist an eine Verwendung der Schlacke zu hydraulischen Bindemitteln überhaupt nur zu denken, wenn das Eisenoxydul möglichst quantitativ zu Eisenoxyd oxydiert wird; dies ist bei den Sinterzementen möglich und bei der technischen Herstellung ohne weiteres gegeben. Der hohe Eisengehalt weist auf die spezielle Verwendung zu Erzzementen hin.

3. Auch dann, wenn es gelingen sollte, die Schlacke mit Kalk bis zur Zusammensetzung einer hydraulischen Hochofenschlacke anzureichern und das Eisenoxydul zu Eisenoxyd zu oxydieren, ja selbst in dem Falle, daß man die Schlacke nur einfach als kieselsäurehaltige und aluminiumoxyd- und eisenoxydhaltige Komponente zur Fabrikation eines Portlandzementes oder Erzzementes verwenden würde, läßt sich die Wirkung, welche die Verunreinigungen Kupferoxyd oder Kupferoxydul, Zinkoxyd, Phosphorsäure bewirken können, nicht vorhersehen, und es erscheint deshalb eine besondere Untersuchung dieser Frage notwendig.

### Herstellung von Erzzementen.

Betrachtet man die vorliegende Schlacke von dem Gesichtspunkte ihrer Verwendung als Rohstoff für die Herstellung von Sinterzement, so sieht man, daß sie — wie bereits erwähnt — am besten geeignet scheint zur Herstellung von Erzzement, weil sie gleichzeitig zwei dazu nötige Komponenten, nämlich Kieselsäure und Eisenoxyd + Aluminiumoxyd enthält, während nur der Gehalt an Kalk nicht die erforderliche Höhe besitzt. Man braucht also zur Herstellung von Erzzement die Schlacke nur mit dem erforderlichen Kalk zu mischen, einem normalen oxydierenden Brennprozeß zu unterwerfen und zum Schluß zu beobachten, wie sich die in der Schlacke vorhandenen Verunreinigungen in den fertigen Zementen auswirken. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Zemente hergestellt, indem durch Variieren von Silicatmodul und hydraulischem Modul die Zusammensetzung der aus der Schlacke unter Zusatz von Kalkhydratpulver hergestellten Rohmischungen stetig geändert wurde. Der Silicatmodul  $M_S$  wurde variiert von einem größten Wert von 4,0 bis zu einem kleinsten von 1,2, und für jeden dieser Werte von  $M_S$  wurden 3—5 Rohmischungen mit verschiedenen hydraulischen Moduln  $M_H$  von den Größen 2,0—1,2 hergestellt.

Die Berechnung der Rohmehle wurde nach folgender Methode vorgenommen:

Gegeben  $M_S$  und  $M_H$ ;

Gesucht  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  in %.

$$M_S = \frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$$

$$M_H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3}$$

$$100 = (\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) \%$$

Die Auflösung dieses Gleichungssystems mit drei Unbekannten ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ) ergibt:

$$\text{SiO}_2 = \frac{100 \text{ M}_S}{(\text{M}_H + 1)(\text{M}_S + 1)}$$

$$\text{R}_2\text{O}_3 = \frac{100}{(\text{M}_H + 1)(\text{M}_S + 1)}$$

$$\text{CaO} = \frac{100 \text{ M}_H}{(\text{M}_H + 1)}$$

Als grundlegende Bedingung für das Gelingen der Brennversuche wurde auf Grund von Vorversuchen die Herstellung einer möglichst homogenen Mischung des Rohmehls erkannt. Die nach dem sogenannten Dickschlammverfahren hergestellten und getrockneten Ziegel aus diesem Rohmehl wurden im Laboratoriums-Gasschachtofen gebrannt. Die dazu nötige Temperatur, welche mit einem Wannerpyrometer gemessen wurde, war in allen Fällen nicht höher als 1350°. Der Grund für diese relativ niedrige Brenntemperatur ist darin zu suchen, daß einerseits diese Zemente weniger Kalk enthalten als normale Portlandzemente und andererseits die Schlacke und auch das zugesetzte Kalkhydratpulver den Kalk in reaktionsfähigem Zustand enthalten als der in der Technik benutzte Kalkstein. Die Temperatur wurde während des Brandes langsam gesteigert, die Luftzufluhr dabei so geregelt, daß stets ein geringer Luftüberschuß zwecks Oxydation des vorhandenen Eisens zu Eisenoxyd vorhanden war. Nur in den letzten Minuten der Brennperiode wurde unter Einstellung eines geringen Gasüberschusses zur Erreichung der durch den Ofen höchstmöglichen Temperatur ohne Luftüberschuß gearbeitet. Nur auf diese Weise gelang die Herstellung brauchbarer Erzzemente. Die Klinker mit dem höchsten Silicatmodul zeigten Zerrieseln, welches aber durch rasche Abkühlung der Produkte verhindert werden konnte. Bisweilen zerrieselten nur die überbrannten Stellen des Klinkers, manchmal aber auch die Stellen des Schwachbrandes. Die Analysen der Klinker zeigten, daß das in der Schlacke vorhandene Zinkoxyd zum weitaus größten Teil während des Brandes abdestilliert war. Auch ein geringer Teil des vorhandenen Eisenoxyduls verflüchtete sich bei dem Brand.

Der normal gebrannte Klinker zeigte ein mattes, schwarzgraues bis schwarz-grünes Aussehen, der Schwachbrand war hellgrau bis grau-braun, überbrannte Klinker waren glänzend schwarz. Der pulverisierte Zement zeigte durchweg graubraune Farbe, wie der von der Portland-Zementfabrik Hemmoor erzeugte Erzzement. Der überbrannte Klinker zeigte stets ein abweichendes Verhalten von den hergestellten Schmelzzementen, selbst dann, wenn beide analytisch gleich zusammengesetzt waren: Die Schmelzzemente zerrieselten beispielsweise in allen Fällen und zeigten keine oder nur sehr schwache Erhärtingen; der überbrannte Klinker dagegen zerrieselte nicht in allen Fällen und zeigte stets hydraulische Eigenschaften, auch dann, wenn der Schmelzzement von gleicher Zusammensetzung hydraulisch vollkommen versagte. Dies bestätigt durchaus die neueren Anschauungen über die Wirkungsweise der Schmelzzemente.

Die hergestellten 43 Produkte sind, nach Zusammensetzung und Eigenschaften geordnet, in der Gesamtübersichtstabelle zusammengestellt. Maßgebend für diese Anordnung waren die aus der Analyse errechneten Moduln; die Reihenfolge der Anordnung ist nach fallendem Silicatmodul  $M_S$  vorgenommen; weiterhin sind die zu je einem konstanten Mittelwert von  $M_S$  gehörenden Zemente nach steigendem hydraulischen Modul  $M_H$  zu Gruppen zusammengefaßt.

Bei der Betrachtung der Zusammensetzung der hergestellten Zemente zeigt sich das Merkmal des Erzzementes, niedriger im Kalk zu stehen als Portlandzement. Die für die spätere Untersuchung in Betracht kommenden Faktoren Kupferoxyd und Phosphorsäure weisen in den fertigen Zementen ungefähr die aus der Rohmischung berechnete Zusammensetzung auf. Höhere Werte als die erwarteten zeigten in den Analysen jedoch meist Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd und Schwefel hauptsäch-

Nr.	M <sub>S</sub>	M <sub>H</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>7</sub>	P <sub>28</sub>	Abbindezeit		Zusammensetzung					Bemerkungen
						Beginn	Ende	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CuO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
1	4,2	1,75	13	40	64	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	4 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	27,23	6,35	59,45	0,61	0,65	zerrieselt
2	3,9	1,78	18	40	80	über	24 h	25,33	6,16	56,50	0,58	0,63	
3	4,0	1,92	18	44	91	über	24 h	24,53	6,13	60,00	0,50	0,60	zerrieselt
4	3,8	1,30	16	30	68	4 h	5 h	27,44	7,25	46,28	0,60	0,63	
5	3,7	1,50	24	48	132	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	6 h	26,30	7,10	51,20	0,50	0,60	teilw. zerrieselt
6	3,7	1,63	10	54	159	über	12 h	25,74	6,90	58,20	0,55	0,60	
7	3,4	1,23	30	58	116	3 h	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	27,67	8,17	44,00	0,64	0,55	
8	3,5	1,57	61	80	231	über	24 h	26,52	7,63	51,23	0,63	0,52	
9	3,4	2,05	58	91	278	über	12 h	22,00	6,52	58,53	0,55	0,50	Kochprobe bestanden
10	2,9	1,21	26	61	92	4 h	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	28,03	9,18	45,75	0,72	0,68	
11	2,9	1,39	58	86	144	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	27,32	9,35	51,30	0,65	0,62	
12	2,9	1,57	54	116	194	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	25,55	8,72	58,80	0,58	0,58	
13	2,9	1,67	91	130	212	1 h	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	23,85	8,34	54,63	0,55	0,52	
14	2,8	1,54	24	44	118	über	8 h	23,81	8,52	50,22	0,55	0,46	
15	2,7	1,81	96	178	265	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	4 h	22,72	8,33	56,22	0,51	0,53	
16	2,8	2,07	90	146	288	1 h	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	22,35	8,12	61,50	0,51	0,45	
17	2,6	1,34	36	116	150	2 h	6 h	26,00	10,15	48,41	0,54	0,49	
18	2,5	1,56	32	118	188	1 h	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	23,00	9,51	51,62	0,50	0,52	
19	2,5	1,65	58	118	198	2 h	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	24,29	9,65	55,81	0,48	0,53	
20	2,4	1,47	64	119	162	1 h	3 h	24,84	10,35	52,00	0,58	0,58	
21	2,4	1,65	112	181	277	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	22,30	9,22	51,85	0,50	0,52	
22	2,4	1,98	138	218	372	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	5 h	20,27	8,46	57,40	0,47	0,50	
23	2,3	1,29	49	79	95	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	4 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	26,59	11,59	49,28	0,54	0,50	
24	2,3	1,50	70	102	131	3 h	6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	24,03	10,05	52,08	0,54	0,52	teilw. zerrieselt
25	2,3	1,68	82	142	187	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	3 h	23,60	10,21	58,60	0,53	0,57	
26	2,3	1,81	183	245	295	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	21,94	9,48	56,61	0,50	0,43	
27	2,2	1,45	61	81	80	5 h	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	25,60	11,68	54,00	0,52	0,45	
28	2,2	1,78	72	121	178	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	4 h	21,00	9,74	54,60	0,42	0,50	
29	2,1	1,32	45	72	72	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	2 h	25,00	11,92	51,42	0,53	0,53	
30	2,1	1,56	60	100	164	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	3 h	22,58	10,82	52,11	0,51	0,43	
31	2,1	1,75	89	146	188	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	22,71	10,36	55,92	0,50	0,50	
32	2,0	1,47	130	230	276	2 h	6 h	23,70	11,78	52,31	0,53	0,53	
33	2,0	1,62	179	325	418	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	3 h	25,30	12,78	61,92	0,52	0,43	
34	2,0	1,71	240	358	448	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	24,58	12,28	62,80	0,53	0,50	Kochprobe bestanden
35	1,9	1,53	84	103	108	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	5 h	24,01	12,40	51,92	0,56	0,55	
36	1,9	1,65	152	240	293	2 h	3 h	22,11	11,57	53,93	0,50	0,48	
37	1,9	1,90	205	339	455	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	4 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	20,27	10,71	59,00	0,48	0,46	Kochprobe bestanden
38	1,8	1,26	71	95	105	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	2 h	25,79	14,30	51,49	0,55	0,56	
39	1,8	1,55	130	202	220	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	2 h	22,32	12,42	54,00	0,53	0,42	Kochprobe bestanden
40	1,8	1,61	130	191	256	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	4 h	22,10	13,15	56,71	0,48	0,42	
41	1,8	1,90	141	220	293	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	19,95	11,05	64,00	0,46	0,48	Kochprobe nicht bestanden
42	1,4	1,51	148	210	178	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	5 h	25,78	14,31	58,05	0,48	0,49	Kochprobe nicht bestanden
43	1,3	1,78	270	278	280	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	3 h	19,95	15,30	63,20	0,40	0,43	Kochprobe nicht bestanden

$$M_S = \frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3};$$

P<sub>3</sub> = Druckfestigkeit der Mörtelproben 1:3 nach 3 Tagen

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3};$$

P<sub>7</sub> = " " " 1:3 " 7 "

P<sub>28</sub> = " " " 1:3 " 28 "

lich infolge Verunreinigung des Klinkers durch das Ofenfutter usw.; doch sind diese geringen Beimengungen völlig belanglos für die Beurteilung der Güte des Zementes. In geringerer Menge als im Rohmehl fanden sich Eisenoxyd und Zinkoxyd im gebrannten Klinker, weil Eisenoxyd um wenige Prozente, Zinkoxyd durchweg um 80—90% der vorhandenen Menge abgenommen hatte.

#### Druckfestigkeiten.

Die Druckfestigkeiten wurden nach 3, 7 und 28 Tagen — je ein Tag in feuchter Luft und 2 bzw. 6 bzw. 27 Tagen in Wasser — durch Mörtelproben 1:3 ermittelt. Sie zeigen eine gewisse Gesetzmäßigkeit.

Für einen bestimmten Silicatmodul M<sub>S</sub> und steigenden hydraulischen Modul M<sub>H</sub> steigt die 28-tägige Festigkeit stets erheblich, am stärksten für M<sub>S</sub> = 2,0 und M<sub>S</sub> = 1,9; die dreitägigen und siebentägigen Festigkeiten steigen ebenfalls in den meisten Fällen.

Nur bei sehr hohem Silicatmodul ist dieses Ansteigen der Druckfestigkeit mit wachsendem hydraulischen Modul nicht ausnahmslos zu beobachten. In manchen Fällen sinkt die dreitägige Druckfestigkeit sogar mit steigendem Kalkgehalt, d. h. es erfolgt das Ansteigen der Druckfestigkeit des einzelnen Zements erst durch die Lagerung über drei Tage hinaus (Zemente Nr. 4—8).

In anderen Fällen erblickt man gewisse Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf, z. B. der dreitägigen Festigkeiten, indem bei relativ hohem Silicatmodul diese Festigkeit eine Ausbuchtung aufweist, d. h. nicht in der erwarteten Weise mit M<sub>H</sub> ansteigt (Zement Nr. 12).

Auch bei niedrigem Silicatmodul treten derartige Unregelmäßigkeiten auf (Zement Nr. 40).

Eine grobe Anomalie zeigt sich bei Zement Nr. 42, die siebentägige Festigkeit ist hier höher als die 28-tägige, das Produkt hat also durch die Lagerung im Wasser über sieben Tage hinaus an Festigkeit abgenommen.

Die höchsten Druckfestigkeiten zeigten die Produkte mit  $M_S = 2,0$  und  $M_S = 1,9$  (Zemente Nr. 32—37).

Wichtiger als diese Betrachtung nach steigenden hydraulischen Modulen erscheint diejenige nach der Zeit der Erhärtung.

Für die Produkte mit dem höchsten Silicatmodul, etwa bis  $M_S = 3,4$  (Zemente Nr. 1—9) steigt die Druckfestigkeit mit der Zeit fast linear bis zu einem Höchstwerte empor. Die von einem guten Zement erwartete Eigenschaft, nach sieben Tagen etwa zwei Drittel der 28 tägigen Druckfestigkeit erreicht zu haben, ist hier nur in einigen Fällen annähernd erfüllt (Zemente Nr. 4—13).

Bessere Eigenschaften bezüglich der Druckfestigkeiten zeigen nun die folgenden Zemente mit einem  $M_S$  bis 2,2 (entspr. Zement Nr. 28). In den meisten Fällen ist hier die erwähnte Forderung erfüllt, daß die siebentägige Festigkeit etwa zwei Drittel der 28 tägigen betragen soll. Die besten Eigenschaften zeigen die noch niedriger im  $M_S$  stehenden Zemente. Die 28 tägige Druckfestigkeit nimmt hier in einigen Fällen Werte an, welche die von den Normen geforderte Höhe von 200 kg/qcm bei weitem übersteigt (Zement Nr. 34, 37); in fast allen Fällen ist die siebentägige Druckfestigkeit schon recht nahe an die 28 tägige herangerückt, manchmal sogar nach drei Tagen schon die Normenfestigkeit erreicht (Zement 34 und 37). Es lassen sich also als die wertvollsten Zemente diejenigen erkennen, welche nach möglichst kurzer Zeit ihre höchste Druckfestigkeit erreicht haben.

Die letzten Zemente ( $M_S = 1,8$ ) schließlich zeigen einige Unregelmäßigkeiten, welche sie für eine praktische Verwertung teilweise unbrauchbar machen.

Ein Vergleich der erzielten Druckfestigkeiten mit dem Gehalt der Produkte an Phosphorsäureanhydrid zeigt eine gewisse Gesetzmäßigkeit, insofern als Zemente mit mehr als 0,6% Phosphorsäureanhydrid keine hohe Druckfestigkeit zeigen.

#### Abbindezeiten.

Die Abbindezeiten zeigen keine erkennbare Gesetzmäßigkeit. Jedoch ist so viel zu erkennen, daß die hoch im Eisenoxydgehalt stehenden Zemente bezüglich Abbindezeit und Festigkeit wertvollere Bindemittel als die aluminiumoxydreicheren Zemente sind.

#### Gipszusatz.

Zusatz von Gips bewirkte eine Verkürzung der Dauer des Abbindens, während der Beginn des Abbindens verzögert wurde:

#### Zusatz von 3% Gips:

Nr.	$P_{28}$	Abbindezeit		Nr.	$P_{28}$	Abbindezeit	
		Beginn	Ende			Beginn	Ende
20	162	1 $\frac{1}{2}$ h	2 $\frac{1}{4}$ h	25	178	2 h	2 $\frac{3}{4}$ h
21	281	6 h	6 $\frac{1}{2}$ h	26	270	2 $\frac{1}{2}$ h	3 h
22	374	2 h	2 $\frac{1}{2}$ h	29	80	1 h	1 $\frac{1}{4}$ h
23	102	2 $\frac{3}{4}$ h	3 $\frac{1}{2}$ h	30	172	1 $\frac{3}{4}$ h	2 $\frac{1}{4}$ h
24	143	4 h	4 $\frac{1}{4}$ h	31	211	3 $\frac{1}{2}$ h	4 $\frac{1}{4}$ h

Die Nummern in Spalte 1 beziehen sich auf die Gesamtübersichtstabelle.

Bei Betrachtung der Festigkeitszahlen läßt die vorstehende Tabelle in manchen Fällen eine geringe Zunahme gegenüber gipsfreien Zementen erkennen.

#### Kochprobe.

Einzelne Zemente wurden der Kochprobe unterworfen und bestanden dieselbe. Die letzten hergestellten Zemente ( $M_S = 1,8$ ) zeigten jedoch Treiberscheinungen.

#### Einfluß der Verunreinigungen.

Es blieb nun noch der zweite Teil der gestellten Aufgabe zu lösen, nämlich die Feststellung des Einflusses der Verunreinigungen, welche in der ursprünglichen Schlacke enthalten sind. Es sind dies in der Hauptsache Kupferoxyd

bzw. Kupferoxydul, Zinkoxyd, Phosphorsäureanhydrid. Die Literatur gibt über die Wirkungsweise dieser Fremdkörper im Zement keinen Aufschluß; es besteht dagegen seit langer Zeit unter den Zementfachleuten die unbewiesene Ansicht, daß ein Vorhandensein dieser Fremdkörper im Zement dessen Wert vermindert.

#### Zinkoxyd.

Versuche über den Einfluß des Zinkoxyds auf Zemente erübrigten sich, weil dieser Stoff sich während des Brandes verflüchtigt; dies wird auch beim Brennen des Zements in technischen Schacht- oder Drehöfen stets der Fall sein.

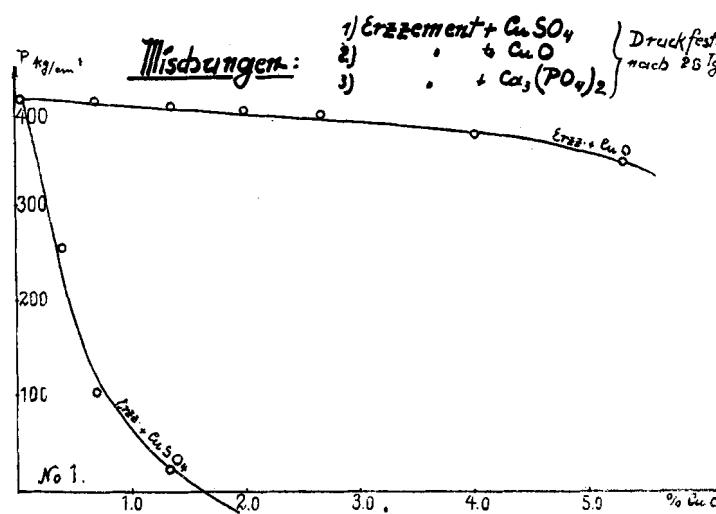
#### Kupfersulfat, Kupferoxyde.

Der Einfluß des Kupferoxyds bzw. -Oxyduls auf Zemente wurde an vier Versuchsreihen studiert. Da wegen des in der Schlacke vorhandenen Schwefels eine Bildung von Kupfersulfat bei geringer Kalkhöhe möglich sein könnte, wurde außerdem Erzzement mit wachsenden Mengen  $\text{CuSO}_4$  gemischt und der Erhärtungsprüfung unterworfen.

#### 1. Mischungen mit Kupfersulfat.

Vgl. dazu Fig. 1.

Nr.	Cu %	CuO %	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ %	$P_{28}$	Beginn	Ende	Abbindezeit
0	0,00	0,00	0,00	420	4 $\frac{1}{2}$ h		6 $\frac{1}{2}$ h
1	0,25	0,82	0,98	250	6 $\frac{1}{2}$ h		12 h
2	0,50	0,63	1,96	110	über		12 h
3	1,00	1,25	3,93	30	über		24 h
4	1,50	1,88	5,89	—	∞		∞
5	2,00	2,50	7,86	—	∞		∞



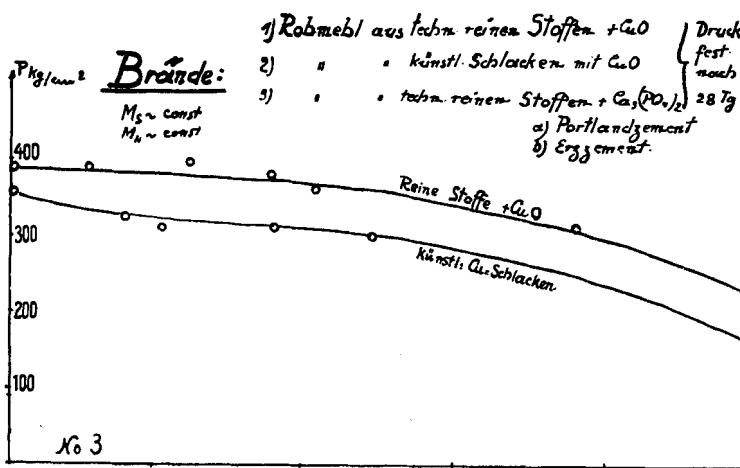
Die 28tägigen Druckfestigkeiten zeigen mit wachsendem Kupfersulfatgehalt eine schnelle Abnahme. Mehr als 4% Kupfersulfat verhindern jegliche Erhärtung. Diese Wirkung des Kupfersulfats ist sicherlich weit mehr dem Sulfation als dem Kupferion zuzuschreiben.

Weiterhin wurden Mischungen von Erzzement mit wachsenden Mengen Kupferoxyd hergestellt und in gleicher Weise Abbindezeiten und Druckfestigkeiten geprüft.

#### 2. Mischungen mit Kupferoxydul.

(Vgl. dazu Fig. 3.)

Nr.	Cu %	CuO %	$P_{28}$	Abbindezeit	
				Beginn	Ende
0	0,00	0,00	420	4 $\frac{1}{2}$ h	6 $\frac{1}{2}$ h
1	0,50	0,63	420	4 $\frac{1}{2}$ h	7 h
2	1,00	1,25	410	5 h	7 h
3	1,50	1,88	400	5 h	8 h
4	2,00	2,50	400	5 $\frac{1}{2}$ h	8 h
5	3,00	3,75	396	5 $\frac{1}{2}$ h	7 $\frac{1}{2}$ h
6	5,00	6,26	370	6 h	8 h



1.0 2.0 3.0 4.0 % CuO

3. Brände mit Kupferoxyd (technisch reine Substanzen). (Vgl. dazu Fig. 3.)

Nr.	Cu %	CuO %	P <sub>28</sub>	Abbindezeit		Analyse				M <sub>S</sub> const.	M <sub>H</sub> const.
				Beginn	Ende	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CuO		
0	0,00	0,00	380	6 h	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	22,62	10,10	64,15	0,00	2,2	1,97
1	0,50	0,63	380	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	4 h	22,31	11,20	63,32	0,53	2,0	1,84
2	1,00	1,25	400	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	4 h	21,02	11,05	62,05	1,20	1,9	1,94
3	1,50	1,88	382	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	3 h	22,35	9,43	61,87	1,73	2,1	1,94
4	2,00	2,50	352	4 h	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	21,87	10,95	62,80	2,03	2,0	1,95
5	3,00	3,75	323	2 h	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	21,53	10,78	63,08	3,85	2,0	1,96
6	5,00	6,26	240	4 h	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	21,00	11,05	61,75	5,93	2,0	1,92

4. Brände mit Kupferoxyd enthaltenden Schlacken. (Vgl. dazu Fig. 3.)

Nr.	Cu %	CuO %	P <sub>28</sub>	Abbindezeit		Analyse				M <sub>S</sub> const.	M <sub>H</sub> const.
				Beginn	Ende	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CuO		
0	0,00	0,00	362	4 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	22,30	10,87	66,35	0,00	2,1	2,00
1	0,50	0,63	323	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	4 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> h	23,35	12,36	63,85	0,78	1,9	1,84
2	1,00	1,25	305	3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	22,56	9,53	63,05	1,00	2,2	1,97
3	1,50	1,88	312	4 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	21,80	10,85	62,82	1,72	2,0	1,92
4	2,00	2,50	300	3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	4 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	20,36	10,95	61,30	2,32	1,9	1,95
5	3,00	3,75	253	4 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	21,73	11,56	62,83	3,26	1,9	1,88
6	5,00	6,26	208	5 h	8 h	21,84	9,83	61,42	6,78	2,2	1,93

Durch die Versuchsreihen erscheint der Beweis geliefert für die Annahme, daß Kupferoxyd in den geringen Mengen, die in Kupferschlacken enthalten sind, keine nachteiligen Wirkungen auf die aus diesen Schlacken erbrannten Zemente ausübt.

#### 1. Mischungen von Erzzement mit Calciumphosphat.

(Vgl. dazu Fig. 2.)

Nr.	P <sub>28</sub> O <sub>5</sub> %	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> %	P <sub>28</sub>	Abbindezeit		Bemerkungen
				Beginn	Ende	
0	0,00	0,00	390	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	
1	0,10	0,22	390	4 h	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	
2	0,30	0,65	370	5 h	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	
3	0,60	1,31	370	5 h	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	Treiberschein.
4	1,00	2,20	250	8 h	10 h	
5	3,30	7,41	150	8 h	12 h	
6	4,80	11,12	100	über	24 h	
7	9,00	19,60	70	"	24 h	"

#### Phosphorsäureanhydrid.

Analog diesen Versuchen wurde in drei Versuchsreihen die Wirkung des Phosphorsäureanhydrids studiert.

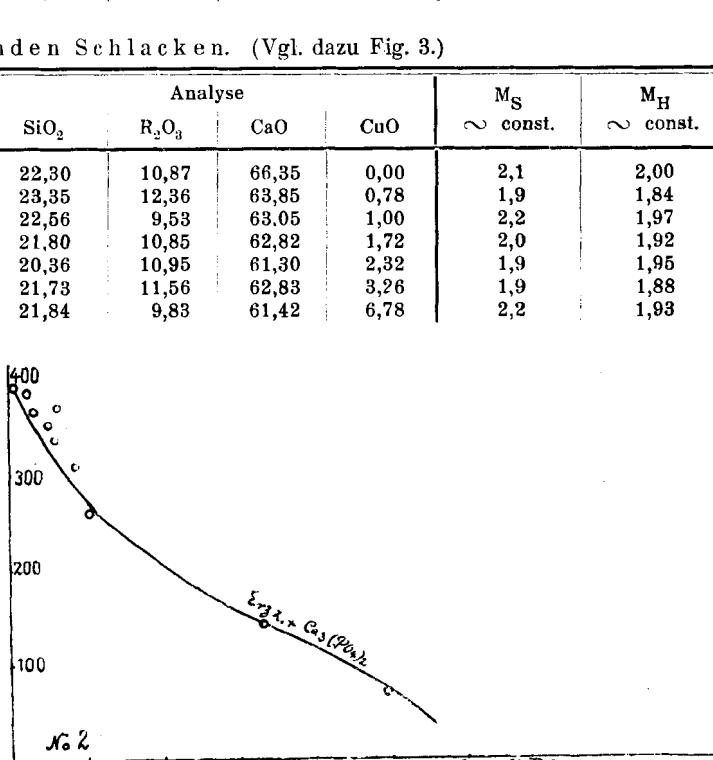
Die Reihe der Mischungen von Erzzement mit wachsenden Mengen Tricalciumphosphat zeigt demnach Verlängerung der Abbindezeit gegenüber dem reinen Erzzement, ferner einen bedeutenden Rückgang der Druckfestigkeit bei einem Gehalt von mehr als 0,6% Phosphorsäureanhydrid.

Danach ergibt sich, daß mit wachsenden Kupferoxydmengen die Abbindezeit etwas verlängert wird, die Druckfestigkeiten (nach 28 Tagen) aber nur wenig abnehmen, und zwar erst dann, wenn beträchtliche Kupferoxydmengen sich als Magerungsmittel im Zement auswirken.

Die gleichen Ergebnisse bezüglich Druckfestigkeit zeigten die beiden weiteren Versuchsreihen, bei welchen zunächst aus reinen Substanzen mit Kupferoxyd und dann aus Schlacken, in welchen wechselnde Kupferoxyd-Mengen enthalten waren, Zemente durch Brennen bis zum Sintern hergestellt wurden.

Wie die Tabellen zeigen, findet sich bei den beobachteten Abbindezeiten keine erkennbare Abweichung von normalen Zementen (ohne Kupferoxyd).

Die Druckfestigkeiten zeigen erst bei erheblicher Zunahme des Kupferoxyds geringe Abnahme, weil Kupferoxyd dann als Fremdkörper wirksam wird.



Eine wachsende Erniedrigung der Druckfestigkeiten mit zunehmendem Gehalt an Phosphorsäureanhydrid zeigen auch die beiden Versuchsreihen, bei denen einmal Portlandzementrohmischungen und das andere Mal Erzzementrohmischungen mit verschiedenen Mengen Tricalciumphosphat gebrannt wurden.

Das günstigere Verhalten zeigt der Erzzement. Die Abbindezeiten sind in beiden Fällen ohne erkennbare Gesetzmäßigkeiten verkürzt.

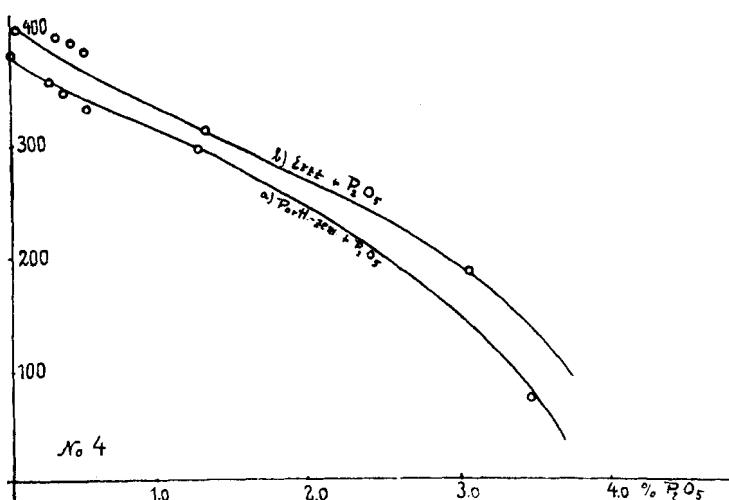
Vielleicht läßt sich dieses Verhalten des Phosphorsäureanhydrids chemisch so erklären, daß zunächst durch die vorhandene Kieselsäure die Phosphorsäure in Freiheit gesetzt wird. Die freie Phosphorsäure kann sich dann

## 2. Portlandzement-Rohmischung. (Vgl. dazu Fig. 4.)

Nr.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> %	P <sub>25</sub>	Abbindezeit		Analyse			M <sub>S</sub> ~ const.	M <sub>H</sub> ~ const.	Bemerkungen
				Beginn	Ende	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO			
0	0,00	0,00	381	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	4 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	20,35	9,86	68,20	0,00	2,2	2,31
1	0,20	0,44	356	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	20,87	10,86	65,20	0,25	1,9	2,06
2	0,30	0,65	343	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	21,56	11,53	64,30	0,28	1,9	1,95
3	0,60	1,31	330	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	21,30	9,83	64,03	0,53	2,2	2,06
4	1,00	2,20	300	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	23,05	9,72	64,82	1,20	2,2	1,97
5	3,30	7,41	80	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> h	1 h	22,12	10,32	63,32	3,52	2,1	1,95

3. Erzzement-Rohmischung. (Vgl. dazu Fig. 4.) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3 : 1.)

Nr.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> %	P <sub>25</sub>	Abbindezeit		Analyse			M <sub>S</sub> ~ const.	M <sub>H</sub> ~ const.	Bemerkungen
				Beginn	Ende	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO			
0	0,00	0,00	400	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	20,89	11,05	60,04	0,00	1,9	1,87
1	0,20	0,44	380	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	22,36	10,89	61,03	0,32	2,0	1,84
2	0,30	0,65	390	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	23,52	9,00	60,32	0,36	2,6	1,86
3	0,60	1,31	376	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> h	1 h	20,83	11,83	59,20	0,43	1,8	1,82
4	1,00	2,20	310	1 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> h	1 h	21,32	9,98	62,83	1,28	2,1	1,93
5	3,30	7,41	176	1 h	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> h	20,82	12,32	57,32	3,12	1,7	1,76



zunächst mit dem freien Kalk verbinden, kann aber auch durch Zusammentreten mit dem Aluminium oder Eisenion weitere Zerstörungen des Klinkerkomplexes veranlassen, welche beim Versetzen des fertigen Zements mit Wasser infolge eintretender Lösungs- und Dissoziationserscheinungen ein normales Abbinden und Erhärten verhindern.

★

Durch die beschriebenen Versuche und die daraus ableitbaren Folgerungen erscheint die Aufgabe der rationalen Verwertung der vorliegenden Schlacke zu einem brauchbaren Erzzement laboratoriumsmäßig gelöst. Ebenso sind die Gehaltsgrenzen festgestellt, welche die Verunreinigungen, insbesondere Phosphorsäureanhydrid in den herstellbaren Zementen nicht überschreiten dürfen.

## Zusammenfassung.

Es werden Versuche beschrieben zur Herstellung von hydraulischen Bindemitteln aus Schlacken der Aufarbeitung von Altkupferlegierungen.

1. Die Herstellung eines hochwertigen Erzzementes ist durch einen gewöhnlichen, oxydierenden Sinterungsbrand möglich. Die Berechnung der Mischungen zur Erzielung bestimmter Moduln ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, weil die Basen der Schlacken sich bei der hohen Temperatur mit dem Luftsauerstoff nicht im Gleichgewicht befinden. Daher ist nur der empirische Weg zur Ermittlung der günstigsten Zusammensetzung gangbar.

2. Das in der Schlacke vorhandene Kupferoxyd bzw. Oxidul wirkt nicht nachteilig auf die Festigkeits-eigenschaften des Zements.

3. Die in der Schlacke in verschiedenen Mengen vorhandenen Phosphate können auf die Festigkeit sehr nachteilig wirken, wenn sie im fertigen Zement zu mehr als ungefähr 0,6 % Gehalt an Phosphorsäureanhydrid vorhanden sind.

4. Portlandzement mit einem Gehalt von mehr als 0,6 % Phosphorsäureanhydrid zeigt Treiberscheinungen im Gegensatz zu Erzzement.

5. Durch Zusatz von 3 % Gips lassen sich die Abbindezeiten der aus der Schlacke erzeugten Erzzemente verändern, indem der Beginn des Abbindens hinausgeschoben, die gesamte Abbindezeit aber verkürzt wird.

[A. 207.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

Bestimmung  
von Kohlenoxyd in Wasserstoff.

Von P. SCHUFTAN.

Aus dem Laboratorium der Gesellschaft für Lindes Eis-maschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München.

(Eingeg. 8. Dez. 1925.)

Larson und Whittaker<sup>1</sup>) haben eine Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd in Wasserstoff mittels der über einem Nickelkatalysator durchgeführten Reaktion  $\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Gleichung 1) angegeben, die auf der Taupunktsbestimmung des gebildeten Wasserdampfes beruht. Da die Bestimmung der Taupunkte unterhalb von 0° und oberhalb der Zimmertemperatur apparative Schwierigkeiten verursacht, ist die Anwendung der Methode bei Kohlenoxydgehalten unter 0,6 und über 2,3% (20° C) unbequem. Zur Auswertung der Resultate ist die Kenntnis des Druckes in der Apparatur erforderlich, ferner eine Korrektion infolge der Volumenverminderung des Reaktionsgases vorzunehmen<sup>2</sup>.

Einfacher und innerhalb weiterer Grenzen lässt sich die Bestimmung des Kohlenoxyds durch die Messung der Kontraktion ausführen, die gemäß Gleichung 1 auftritt. Diese beträgt bei mit Wasserdampf gesättigten Gasen das Dreifache des Kohlenoxydgehaltes, und es kann daher

<sup>1</sup>) Ind. and. Eng. Chem. 17, 317 [1925].<sup>2</sup>) Diese Korrektion beträgt 2 % des Kohlenoxyds; sie macht bei den von Larson u. Whittaker angegebenen Beleganalysen etwa — 0,04 Vol.-% aus und ist von den Verfassern offenbar nicht berücksichtigt worden.