

gerade das Wesentliche, daß die Beständigkeit des geschützten Materials direkt beeinflusst wird.

Ferner hat sich dieses Erzeugnis als vorzügliches Abdichtungsmittel der Fugen, namentlich dort, wo auf eine möglichst große Gasdichtheit Wert gelegt wird, sehr gut bewährt, beispielsweise bei speziellen Muffel- und Retortenöfen. Hierbei hat sich herausgestellt, daß

die Anstriche auch den Einwirkungen von glühenden chlorhaltigen Gasen einen vorzüglichen Widerstand leisten.

Diese Abhandlung ist als ein vorläufiges Referat über die Wirkung der Anstriche bzw. des Resistins zu betrachten. Auf die näheren Betriebsdaten werde ich in der nächsten Veröffentlichung zurückkommen.

[A. 304.]

Zur Frage des Abbindens des Dihydrats des Calciumsulfats

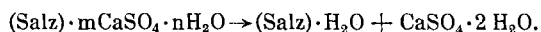
Von Prof. PETER P. BUDNIKOFF.

Technologisches Institut, Laboratorium f. anorganische Technologie, Charkow.

(Eingeg. 14. Okt. 1926.)

Die Hydratation des natürlichen Anhydrids oder des künstlichen, welcher durch Brennung von Dihydrat im Temperaturintervall 400–700° erhalten wird, kann, wie es wir bereits mitgeteilt haben¹⁾, mit Hilfe von verschiedensten Stoffen — Säuren, sauren und neutralen Salzen und Basen — durchgeführt werden. Die die Hydratation beschleunigende Wirkung der Stoffe kann dadurch erklärt werden, daß CaSO_4 , komplexe Verbindungen zu bilden vermag.

Am allerwahrscheinlichsten bildet der Anhydrit auf seiner Oberfläche in Gegenwart von Wasser und Salz unbeständige komplizierte Hydrate: — $(\text{Salz}) \cdot m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Das sich so bildende unbeständige Hydrat zerfällt nachher nach der Formel:



Nach dem ersten Prozeß der Hydratation folgt der zweite — das Abbinden. Der Prozeß des Abbindens kann aber durch die Hydratation allein nicht erklärt werden; eine wichtige Rolle spielt hier, wie der Verfasser auf mikrochemischem Wege ermittelt hat²⁾, auch eine Umkristallisation. In vielen Fällen wurde eine bedeutende Festigkeit des Zements erzielt, obwohl zuerst eine geringe Hydratation erhalten wurde. Mit wachsender Zermahlungsfeinheit steigt entsprechend die Affinität zum Wasser. Bei sauren Salzen kann die Zermahlungsfeinheit geringer als bei neutralen Salzen sein. Je tiefer die Hydratation sich vollzieht, desto mehr wird die Umkristallisation beobachtbar, und desto fester wird der erhaltene Zement.

Bei Zerreißversuchen des Anhydridzements (mit Natriumbisulfat und anderen als Katalysatoren) wurden vom Verfasser folgende, wellenartige Werte erhalten:

Zeit		Zerreißfestigkeit
Nach	1 Std.	1 kg/qcm
"	1,5 "	4,8 "
"	2,5 "	14,0 "
"	5 "	19,8 "
"	8 "	25,0 "
"	12 "	14,9 "
"	24 "	16,6 "
"	2 Tagen	25,0 "
"	4 "	27,5 "
"	7 "	26,5 "
"	10 "	35,0 "
"	28 "	48,5 "
"	2 Monaten	49,0 "

¹⁾ P. P. Budnikoff und J. Syrkin, Ber. Polytechn. Inst. Iwanowo-Wosnessensk (russ.) Nr. VII, S. 84 [1923]. P. P. Budnikoff, Tonind.-Ztg., Nr. 7 u. 8 [1926]. D. R. P. 420 957.

²⁾ P. P. Budnikoff, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 155, 141 [1926]. Ber. Polytechn. Inst. Iwanowo-Wosnessensk (russ.), Nr. VIII, S. 32 [1924]. Stroitel'naya Promyshlennost, Nr. 3 [1926], Moskau.

Diese Erscheinung ist dadurch erklärbar, daß das Verhältnis zwischen den Mengen von Zusatz, Anhydrid und Wasser in den Maximapunkten der Festigkeitskurve der Bildung von komplizierten komplexen Verbindungen — Hydraten entspricht, welche weniger beständig als das Dihydrat sind, und das Abbinden bedingen. Im weiteren folgt ein Übergang der unbeständigen primären Hydrate in Dihydrat, und die Kurve steigt wieder. Nach einiger Zeit scheidet der Katalysator auf der Oberfläche des erstarrten Zements in Form einer dünnen Kristallschicht aus. Dieses läßt sich besonders anschaulich auf mikrochemischem Wege beweisen.

Wenn man annimmt, daß der unlösliche Anhydrid unter der Einwirkung von Katalysatoren zuerst hydratisiert und das sich bildende Dihydrat nachher umkristallisiert, ist es zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Wasserlösungen von verschiedenen Stoffen auf das feinermahlene Dihydratpulver auch eine Umkristallisation von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stattfindet. Dieses wurde durch Versuche bestätigt.

Künstlich erhaltener Gips, Dihydrat in Form von dünnen Prismen, wurde in einer Achatschale zu dünnem Pulver verrieben, ein Teil davon wurde mit destilliertem Wasser, der andere mit 1%iger Lösung von Natriumbisulfat bearbeitet. Mikroskopische Beobachtungen zeigten, daß der mit Wasser angerührte Gips während fünf Wochen, der Dauer der Beobachtungen, unverändert blieb. Im weiteren erfolgt auch eine Umkristallisation des fein vermahlenden Dihydrats beim Digerieren nur mit Wasser, dieser Prozeß verläuft aber sehr langsam. Bei manchen Katalysatoren waltet der Umkristallisationsprozeß besonders stark hervor. Diese Beobachtungen führten den Verfasser zum Verfahren der Darstellung eines Gipsbindemittels ohne Brennen³⁾ und nur durch Feinermahlen des natürlichen Gipses in Gegenwart einer gewissen Menge von Katalysator (höchstens 0,3%). Bei einer Zermahlungsfeinheit des natürlichen Gipses auf 9000 Maschen pro Quadratcentimeter ohne Rückstand wurden folgende Werte erhalten:

Versuch Nr.	Zusatzmenge von NaHSO_4 in Proz.	Zerreißfestigkeit kg/qcm nach		
		3 Tagen	7 Tagen	28 Tagen
1	0,3	19,8	38,5	70,0
2	0,5	15,2	29,7	41,5
3	1,0	10,7	22,2	33,7
	id. H_2SO_4			
1	0,5	16,5	34,0	39,3
2	1,0	9,2	17,0	26,4
3	2,0	6,0	8,0	17,2

³⁾ P. P. Budnikoff und M. Lewin, Arbb. Staats-Experimental-Inst. f. Silicate (russ.), Heft 14, 1924. D. R. P. 432 542.

Bei manchen kombinierten Katalysatoren wird eine noch höhere Festigkeit erreicht. Die zum Digerieren verbrauchte Wassermenge bildete 20 % des Gipsgewichts. Dieses Gips enthaltende Bindemittel besitzt Volumenbeständigkeit und gestattet, Sand und andere Bei-

mengungen einzuführen. Es kann mit Anhydridzement kombiniert werden ⁴⁾. Es verzögert dessen Abbindezeit und kann bis 30 % des Anhydridzementgewichts betragen. [A. 282.]

⁴⁾ P. P. Budnikoff, Tonind.-Ztg., Nr. 57, S. 1009 [1926].

Notiz zur Bleichwirkung von Bleicherden auf Öle.

Von Prof. Dr. GUSTAV KEPPELER, Hannover.

(Eingeg. 27. März 1927.)

In der Zeitschrift für angewandte Chemie, 40, 329 [1927] veröffentlichen B. Neumann und Kober eine ausführliche Mitteilung „Über die Bleichwirkung von Bleicherden auf Öle“, die den Gegenstand in vielseitiger Weise behandelt und weitgehend aufklärt. Nur in einem Punkt, der auffallend starken Zunahme der Bleichwirkung beim Erhitzen im Gebiete bis 400°, erscheinen die gegebenen Erklärungen nicht ausreichend. Die Verfasser sagen Seite 346, die beträchtliche Aktivierung bis zu 400° könne nicht mit einem chemisch erfaßbaren Vorgang zusammenhängen, und Seite 349 wird gesagt:

„Da bei den Tönen beim Erhitzen auf 300–400° ein konstitutioneller Eingriff nicht nachweisbar ist, so ist die Steigerung der Aktivität offenbar nur darauf zurückzuführen, daß die Partikelchen teilweise von adsorbiertem Wasser befreit werden, wodurch die Oberfläche befähigt wird, andere Adsorptive aufzunehmen. Bei den Tönen findet sich diese Steigerung sowohl bei Pflanzenöl wie bei Farbstofflösungen; bei Fullererden und Edelerden nur bei Pflanzenölen.“

Nach meinen Erfahrungen mit Tönen möchte ich glauben, daß die Annahme des adsorbierten Wassers nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden kann, daß aber mindestens daneben noch andere Gesichtspunkte in Frage kommen. Tone und Walkerden sind ja nie chemisch ganz reine Individuen und enthalten fremde Bestandteile. Besonders zu beachten sind in diesem Zusammenhang kleine Mengen organischer Bestandteile. In der von Neumann und Kober zitierten Arbeit¹⁾ konnte ich erneut zeigen, daß gerade diese Beimengungen für das Verhalten der Tone nicht unwesentlich sind. Die Anwesenheit der organischen Substanz läßt sich meist schon durch die Färbung der Tone erkennen. Wir müssen nach meinen Erfahrungen in den Tönen zwei Arten von Humus unterscheiden:

1. eine braungefärbte Art, die in Alkali löslich ist und den Humussäuren des Hochmoortorfes und der Braunkohle nahesteht, vorkommend in Kaolinen und manchen Tönen (z. B. in dem von Löthain).
2. eine grau- bis schwarzgefärbte Art, die in Alkali wenig löslich ist und den Tönen eine hellgraue bis blaugraue Farbe (z. B. Blauton von Saarau) verleiht. Sie steht dem Saprokoll Potoniés, der „Mudde“ Webers nahe.

In vielen Fällen ist die Beimengung so gering, daß die kleine Abweichung der Farbe von Weiß kaum auffällt. Erhitzt man aber den Ton unter Luftabschluß z. B. in einem Glühröhrchen, so tritt eine dunklere Färbung auf, die auf die Verkohlung der organischen Substanzen hinweist. Diese Substanzen zersetzen sich bei relativ

niedriger Temperatur und bringen dadurch eine Veränderung im Verhalten der Tone hervor.

Nach meinen vor Jahren mit Spangenberg durchgeführten Untersuchungen begünstigt der alkalilösliche Humus die Verflüssigung der Tone beim Gießverfahren. Dieser Vorgang beruht, wie wir zeigen konnten, auf einer Adsorption der Humussäure. Nun zeigte es sich aber immer wieder, daß Tone mit grauem Humus auf Humussäure und Natronlauge nur wenig reagieren. Diese Tone sind außerordentlich verbreitet. Die sogenannten Steinzeugtone, feuerfesten Bindetone, Glashafentone usf. gehören größtenteils in diese Klasse. Die weiteren Untersuchungen dieses Problems haben nun gezeigt, daß geringe Erhitzung, und zwar eben auf Temperaturen, die keine wesentlichen Eingriffe in die Tonsubstanz bedeuten, eine Zerstörung des grauen Humus herbeiführt und daß dann die Adsorption der Humussäure, die für das Gießverfahren notwendig ist, auch von den Tönen, die ohne Erhitzung sich schlecht verhalten, an diesen Tönen stattfindet, und damit die Verflüssigung durch Humussäure aus Natron möglich wird.

Ich glaube, daß diese Beobachtung nicht unwichtig für die Erklärung der gesteigerten Aktivierung der Tone im Gebiete unterhalb 400° ist. Sowohl aus den Untersuchungen von Neumann und Kober wie aus den unsrigen geht deutlich hervor, daß zwischen 150° und 400° eine langsame Zunahme des Glühverlustes eintritt, der sich viel besser durch eine Zersetzung von Kolloiden als durch eine einfache Austreibung adsorptiv gebundenen Wassers erklärt. Interessant ist aber nun, daß beim Bleichen anscheinend alle Arten des Humus störend wirken, weil sie gewissermaßen die Oberflächen belegt haben. Während beim Gießverfahren der braune Humus als wirksames Agens nicht nur nicht stört, sondern günstig wirkt, scheint er beim Bleichen die Adsorption des Tones gegenüber den Verunreinigungen des Öles zurückzuhalten. Mit Alkali behandelter Zettlitzer Kaolin müßte also Öl besser bleichen, als unbehandelter.

Ich glaube also, daß die Erhitzung bis 400° Kolloide, die die Adsorption der Ölverunreinigung stören, zersetzt und so die Ölbleichung steigert. Die weitere Bearbeitung dieser Fragen möchte ich Herrn Kollegen Neumann mit seinen Schülern überlassen, wollte aber doch nicht versäumen, den aus meinen Arbeiten sich ergebenden Hinweis zu geben. [A. 42.]

¹⁾ Ber. Dtsch. keram. Ges., 3, 257 [1922].