

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Württembergischer Bezirksverein. Sitzung am Freitag, dem 8. November 1929, abends 8 Uhr, im Hörsaal des Laboratoriums für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, Stuttgart, Schellingstr. 26. Vorsitzender: Priv.-Doz. Dr. A. Simon. Anwesend etwa 60 Mitglieder und Gäste.

Priv.-Doz. Dr. A. Simon, Stuttgart: „*Systematische Untersuchungen über das Verhalten von löslichen Salzen im Ton, ein Beitrag zur Frage der Ausblühungen.*“

Ausblühungen werden fast ausnahmslos durch die Sulfate und Chloride der Alkalien, des Magnesiums und des Calciums hervorgerufen. Sie beeinträchtigen nicht nur das Aussehen der Fertigwaren, sondern zerstören dieses auch (Treiben). Von den verschiedenen Arten von Ausblühungen sollte vor allem denen nachgegangen werden, deren Ursprung einem Gehalt an löslichen Salzen in den keramischen Erden zuzuschreiben ist, oder die durch Aufnahme von SO_2 (aus dem Schwefel der Kohle) veranlaßt wurden. Die Kenntnis des Verhaltens der Chloride und Sulfate der oben genannten Metalle beim Brennen war deshalb Voraussetzung.

Systematische Untersuchungen an drei prinzipiell verschiedenen Tontypen, 1. einem kalkhaltigen Normalziegelton, 2. einem kalkfreien, früh sinternden, sehr viel Nichttonbestandteile enthaltenden Klinkerton und 3. an Zettlitzer Kaolin, hatten bezüglich der Chloride in verschiedenster Konzentration ergeben, daß sie bei siebenstündigem Brennen auf 750° alle sich zersetzt bzw. verflüchtigt haben und der Praxis während und nach dem Brennen kaum Schwierigkeiten bereiten werden. Das besondere Verhalten des MgCl_2 ist auf Bildung von Salzsäure und Chlor zurückzuführen.

Sulfate setzen sich im kalkhaltigen Ton alle zu CaSO_4 um; deshalb gelangt nur dessen Verhalten zur Beobachtung. Es ist selbst nach siebenstündigem Brennen auf 1000° noch reichlich vorhanden. Im Zettlitzer Kaolin wie im Klinkerton sind die Sulfate der Alkalien und des Magnesiums bei 1000° völlig zersetzt, so daß sie im allgemeinen im kalkfreien Ton weniger schädlich sind. CaSO_4 ist auch hier bei dieser Temperatur noch reichlich aufzuweisen, wenn es auch in allen drei Tönen oberhalb 750° sich zu zersetzen beginnt. Das frühzeitige Sintern eines Tones scheint das Verhalten der Salze beim Brennen kaum zu beeinflussen.

Versuche mit Gemischen aus Sulfaten und Chloriden hatten das überraschende Ergebnis, daß sowohl im Normalton, wie im Klinkerton eine stark entsulfatisierende Wirkung der Chloride festzustellen war, die im Kaolin ausblieb. Da die Chloride selbst sich nicht anders verhalten als bei Abwesenheit von Sulfaten, andererseits ihre entsulfatisierende Wirkung erst oberhalb 750° einsetzt und im Kaolin fehlt, muß angenommen werden, daß sekundäre Umsetzungsprodukte der Nichttonbestandteile hier eine Rolle spielen werden, denn Soda gab diese Wirkung nicht, ein Zeichen dafür, daß es nicht die Metallkomponente allein sein konnte, die das Sulfat zerstört. Nähere Versuche machen wahrscheinlich, daß sowohl Cl wie F primär und dann die basische Komponente der Salze (K, Na, Mg, Ca) entsulfatisieren, also gewissermaßen zwei Aufschlüsse aufeinanderfolgen. Bezüglich dieser verwickelten Umsetzungen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Im Großbetrieb durchgeführte Versuche (Zickzack-Ofen) ergeben, daß ein Zusatz von Chloriden oder Fluoriden bei einem Gehalt der keramischen Erden an ausblühfähigen Sulfaten letztere weitgehend zerstört, und andererseits, daß die Aufnahme von SO_2 aus den Brennstoffen im kalkhaltigen Ton bei Gegenwart von Chloriden und Fluoriden weitgehend paralysiert werden. Ein Zusatz von Kohle zum Ton, um die vorhandenen Sulfate zu reduzieren, erwies sich als verfehlt. Der Sulfatgehalt wird dadurch eher erhöht als herabgesetzt. Ebenso ist der Einfluß der Brenndauer gering. Im allgemeinen gehen alle Zersetzungen, Umsetzungen usw. in den ersten vier Stunden vor sich. Wichtig ist der Befund, daß der kalkhaltige Ton oberhalb 750° aus den Brennstoffen kein SO_2 mehr aufnimmt,

allerdings einmal Aufgenommenes erst bei etwa 1200° wieder völlig in Freiheit gesetzt wird. Trocken- und Schmauchperiode sind also am besten in schwefligsäurefreier Atmosphäre zu vollziehen. Interessant ist die Feststellung, daß die gebrannten Systeme keineswegs chemisch zur Ruhe kommen, sondern in mannigfacher Weise unter der Wechselwirkung von Regen und Sonne miteinander reagieren. So setzen sich z. B. MgO und CaSO_4 , wie auch Magnesiumsilicat und Calciumsulfat zu Magnesiumsulfat usw. um, womit erklärt wird, warum man bei Ausblühungen so häufig Magnesiumsulfat beobachtet, obgleich dieses durch das Brennen auf 1000° doch völlig zerstört wird, primär nach dem Brennen also nicht mehr vorhanden sein kann.

Vortr. berichtet dann noch über Lösungsversuche, die darzutun, daß der totgebrannte, schwefelsaure Kalk verhältnismäßig leicht löslich und deshalb für die Ausblühungen ebenfalls sehr gefährlich ist (entgegen den bisherigen Ansichten).

An der Diskussion beteiligten sich: Dr. Hundeshagen, Prof. Dr. Wilke-Dörfurt, Prof. Dr. Grube, Dr. Schickler und der Vortr. — Nachsitzung im Dierlamm mit 20 Teilnehmern.

Bezirksverein Braunschweig. Sitzung am 10. Dezember 1929 in der Technischen Hochschule. Der Vorsitzende, Prof. Dr. Roth, berichtete über den Eintritt Deutschlands in die „Union internationale de chimie“.

Prof. Dr. Gehring: „*Neuere Untersuchungen über die Fruchtbarkeit des Bodens.*“

Auf Grund der in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Braunschweig durchgeführten Versuche wurde geschildert, in welcher Weise mit den verschiedenen Methoden das Kalkbedürfnis der einzelnen Bodenarten und -typen festgestellt werden kann. Die vom Vortr. ausgearbeitete Methode des Kalksättigungsgrades hat sich danach mit am besten bewährt. Sie ist zu gleicher Zeit ein Mittel, um den Gehalt des Bodens an adsorptiven Kräften zu charakterisieren, so daß in ähnlicher Weise wie beim Kalksättigungsgrad der Begriff des Kalisättigungsgrades geschaffen wurde, um das Kalibedürfnis zahlenmäßig zu erfassen. Es konnte festgestellt werden, daß ein Produkt aus Kali- und Kalksättigungsgrad bis jetzt die Kalibedürftigkeit des Bodens am besten charakterisiert. Auf ähnlicher Grundlage hat sich in letzter Zeit auch die Kenntnis über die Magnesiabedürftigkeit des Bodens entwickelt. Bedürftig zeigen sich besonders kalkarme Böden, wo dann die Magnesia starke Mehrerträge hervorzubringen vermag, und voraussichtlich überkalkte Böden, in denen die Magnesia im Zusammenhang mit der Phosphorsäure des Bodens wirken wird. Neben der Bedeutung dieser Untersuchungen für die praktische Landwirtschaft ist ersichtlich, daß die vielfach qualitativen Erkenntnisse der Agrikulturchemie allmählich in quantitative Festlegungen übergeführt werden können.

Prof. Dr. Krauß (nach Versuchen mit Schriever und Jörns): „*Über die Hydrate des Calciumcarbonates und des Calciumsulfates.*“

Die Untersuchung wurde bei einer eingehenden Bearbeitung des Portlandzementes und seiner Bestandteile ausgeführt. Entgegen der herrschenden Ansicht ist sehr wohl möglich, das Hexahydrat des Calciumcarbonates chemisch rein zu gewinnen. Die Aufnahme der Abbaukurve bei einem Druck von 7 mm ergab, daß neben dem 6- und dem 0-Hydrat nur noch das 1-Hydrat als chemisches Individuum anzusprechen ist. Die Druckmessungen wurden in einem neu konstruierten Mikro-Tensi-Eudiometer ausgeführt. Auch für Gips wurde die Abbaukurve festgestellt, und es fand sich, daß die Wasserabgabe bei langsamer Erhöhung der Temperatur zuerst Hemmungen irgendwelcher Art erleidet. Sind diese aber überwunden, so findet ein normaler Abbau statt, und zwar erfolgt bei 58° der Übergang vom 2- zum $\frac{1}{2}$ -Hydrat, und dann langsame Entwässerung bis zur wasserfreien Verbindung. Hierdurch wird es erklärlich, warum unrichtigerweise bisher angenommen wurde, daß die wasserfreie Verbindung bei niedrigerer Temperatur entstehen sollte, als das $\frac{1}{2}$ -Hydrat, und daß bei der Herstellung des Stuckgipses nicht das reine $\frac{1}{2}$ -Hydrat entsteht, sondern zum Teil auch schon wasserärmere Produkte.