

während das entleerte Acetylenvolumen

$$v_{len} = k \cdot (p_{1len} - p_{2len}) \quad (4)$$

beträgt. Der durchschnittliche prozentuale Gehalt a an Aceton im Gasgemisch errechnet sich somit, wenn der Behälter vom Drucke p_{1len} auf p_{2len} entleert wird, wie folgt:

$$a \text{ (Vol.-%)} = 100 \frac{v_{ton}}{v_{len} + v_{ton}} = \frac{100 \cdot p_{ton} \cdot \ln \frac{p_{1len}}{p_{2len}}}{(p_{1len} - p_{2len}) + p_{ton} \cdot \ln \frac{p_{1len}}{p_{2len}}} \quad (5)$$

Pro Kubikmeter reines Acetylen entweicht das Acetonvolumen

$$v_{ton} = \frac{p_{ton}}{p_{1len} - p_{2len}} \cdot \ln \frac{p_{1len}}{p_{2len}} \quad (6)$$

Das Molvolumen (22,4 l) Aceton wiegt 58.000 g; demnach beträgt die bei der Behälterentleerung von p_{1len} auf p_{2len} pro Kubikmeter Acetylen von 0° und 760 mm durchschnittlich mit entweichende Acetonmenge b in Gramm:

$$b = \frac{58.000 p_{ton}}{22,4 (p_{1len} - p_{2len})} \cdot \ln \frac{p_{1len}}{p_{2len}} \quad (7)$$

Die Abb. 2 gibt das graphische Bild der Auswertung der Gl. 7 für eine Temperatur von 5° ($p_{ton} = 0,121 \text{ kg/cm}^2$) wieder; hierbei sind sämtliche Druckwerte in Kilogramm pro Quadratcentimeter ausgedrückt. Die gestrichelte Kurve entspricht den Werten der letzten Kolonne der Tabelle für 5°. Die voll eingezeichneten Linien gelten für ver-

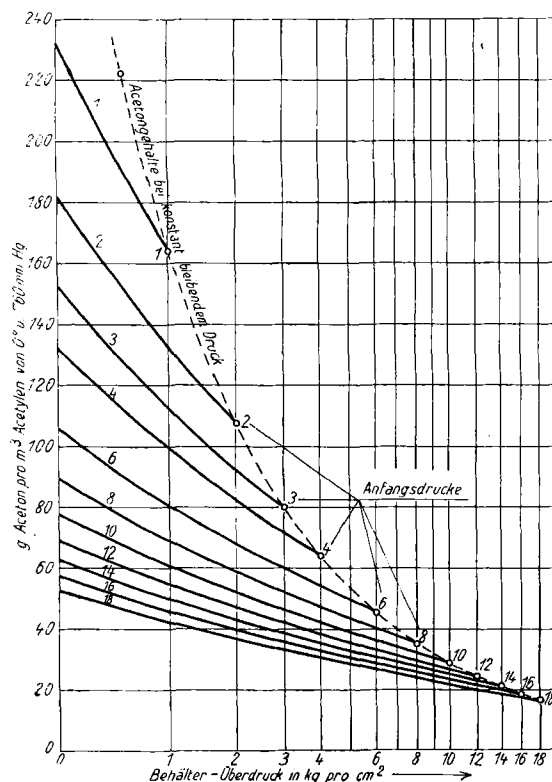


Abb. 2. Durchschnittlicher Acetongehalt des Acetylens bei Behälter-Entleerungen innerhalb beliebiger Druckgrenzen.

schiedene Anfangsdrücke (Behälterüberdruck = 18, 16, 14 usw. kg pro Quadratcentimeter) und gestatten, die bei der Entleerung auf beliebige tiefere Enddrücke pro Kubikmeter reines Acetylen von 0° und 760 mm mit entweichende Acetonmenge in Gramm abzulesen. So z. B. hätte das entnommene Acetylen bei der Entleerung eines Behälters von 15 auf 2 kg pro Quadratcentimeter Überdruck einen Durchschnittsgehalt von etwas über 40 g (gleich 50 cm³) Aceton; er macht etwa 130 g aus, wenn man den Behälter von 2 auf 1 kg/cm² Überdruck entleert usw. Man erkennt, daß die oben zitierten praktischen Angaben von *Vogel* durch das Diagramm größenordnungsmäßig bestätigt werden. Die Acetonverluste erscheinen somit lediglich durch die Sättigung des Acetylens mit Acetondampf begründet. Ein „mechanisches Mitreißen“ des Acetons — etwa durch Versprühen desselben mit dem austretenden Acetylen — ist unter normalen Verhältnissen nicht anzunehmen.

Die Werte der Abb. 2 wurden für eine Temperatur von 5° berechnet, weil die für diese Temperatur sich ergebenden Zahlen den praktischen Verhältnissen am nächsten kommen dürften⁶⁾.

Sie entsprechen etwa auch dem in praxi auf Grund der Jahresdurchschnitte festgestellten Mittelwerte des Acetonverlustes in Verwendung befindlicher Dissousgasflaschen, der nur 40—45 g Aceton pro Kubikmeter Acetylen beträgt, da die Flaschen nie bis zur Drucklosigkeit entleert werden.

Zusammenfassung.

Es wird die in der Literatur z. T. vertretene Ansicht, daß der Acetongehalt des Dissousgases rechnerisch nicht erfaßt werden kann, da das Aceton durch das austretende Acetylen „mechanisch“ mitgerissen wird, widerlegt und gezeigt, daß der Acetongehalt des Dissousgases unter normalen Verhältnissen lediglich durch die Sättigung des Acetylens mit Acetondampf gegeben ist. Weiter wird die Abhängigkeit des Acetongehaltes vom Behälterdruck und von der Gasaustrittstemperatur veranschaulicht und ein Nomogramm vorgeführt, aus welchem der durchschnittliche Acetongehalt des Austrittsgases innerhalb beliebiger Behälterdruckgrenzen abgelesen werden kann. Die errechneten Zahlen stimmen mit den entsprechenden Angaben aus der Praxis gut überein. [A. 17.]

⁶⁾ Will man die Werte für andere Temperaturen errechnen, so muß man wieder von Gl. 7 ausgehen. Inwieweit sich der Temperatureinfluß quantitativ auswirkt, zeigt folgendes Beispiel:

Ein Behälter mit 16 kg/cm² wird auf 1 und 0 kg/cm²-Überdruck entleert. Der Acetondurchschnittsgehalt in Gramm Aceton pro Kubikmeter Acetylen beträgt:

	Endüberdruck	
	1 kg/cm²	0 kg/cm²
bei 0°	34,2	42,8
bei 5°	45,6	57,2
bei 10°	59,6	75,2
bei 15°	76,4	97,2
bei 20°	97,5	124,9

Zur Kenntnis der Luftkalkmörtel II.¹⁾

Von A. STOIS und F. W. MEIER,
Technische Hochschule München.

(Eingeg. 26. Februar 1934.)

Mörtelerhärtung und Silicatbildung.

Als wesentlicher Erhärtungsvorgang der Kalkmörtel ist die allmähliche Umwandlung des vorhandenen Kalkhydrates in kohlensauren Kalk durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft heute sicher nachgewiesen und wird als gegeben vorausgesetzt. Dagegen sind die Ansichten über eine eventuelle Reaktion zwischen dem Kalk-

hydrat des Mörtels mit der Kieselsäure quarzigen Zuschlags unter Bildung eines Calciumsilicats (CaSiO_3) von zementähnlichen Eigenschaften und ein daraus sich ergebender, maßgebender Anteil an der Mörtelfestigkeit geteilt. Im allgemeinen wird eine derartige Silicatbildung bei gewöhnlicher Temperatur und ihre Teilnahme an der Erhärtung von den meisten Autoren abgelehnt²⁾.

¹⁾ I vgl. diese Ztschr. 46, 794 [1933].

²⁾ H. Burchartz, Luftkalk und Luftkalkmörtel, Berlin 1908, S. 87. E. Donath, Die Chemie des Ziegelmauerwerks, 1928, S. 13.

Die Frage der Silicatbildung bei der Erhärtung von Luftkalkmörtel kann nur dann einer eindeutigen Klärung zugeführt werden, wenn die Folgerungen aus Untersuchungsergebnissen gezogen werden, die an wohldefinierten, reinen Materialien und nach einwandfreien analytischen Methoden ausgeführt worden sind. Beim Studium der einschlägigen Literatur findet man häufig entweder die eine oder andere dieser wesentlichen Forderungen nicht beachtet.

Bei unseren Untersuchungen verwendeten wir als Kalk einen Holzgebrannten, gesumpften Kalk aus dem Jahre 1926 mit folgender analytischer Zusammensetzung:

Wassergehalt	55,76%
Glühverlust	24,79%
Kieselsäure	—
Sesquioxyde	0,49%
Calciumoxyd	18,94%

Als quarziger Zuschlag wurde Normensand folgender Kornzusammensetzung verwendet:

1	4	9	20	60	120	324	900 M/cm ²
—	—	—	0,0	0,5	89,9	0,6	—

Der Nachweis einer Reaktion zwischen dem Kalkhydrat des frischen Mörtels und der Quarzkieselsäure des Zuschlags unter Bildung eines Calciumsilicats, also löslicher, aufgeschlossener Kieselsäure, ist durch die analytische Bestimmung der sodalöslichen Kieselsäure möglich. Die Bestimmung der in Lösung gehenden, d. h. angreifbaren Kieselsäure wird nach den verschiedenen Bearbeitern dieser Frage durch abwechselnde Einwirkung von Salzsäure und Sodalösung bzw. Salzsäure allein durchgeführt. Die Bestimmung der sodalöslichen Kieselsäure bzw. die Trennung der Silicat- von der Quarzkieselsäure ist in letzter Zeit vielfach bearbeitet worden. Neue systematische Untersuchungen über das Verhalten der Quarzkieselsäure zu kohlensauren Alkalien³⁾ haben gezeigt, daß es einen einwandfreien Weg zur Trennung der Quarzkieselsäure von amorpher mittels Sodalösung nicht gibt und daß nur bei genauer Einhaltung bestimmter Bedingungen im Hinblick auf konstante Lösungsverhältnisse gegenüber Quarzkieselsäure streng vergleichbare Ergebnisse erhalten werden. Denn durch 5%ige Sodalösung werden je nach Behandlungsdauer, Menge und Temperatur wechselnde Mengen Quarzkieselsäure gelöst.

Die Bestimmung der löslichen aufgeschlossenen Kieselsäure erfolgte deshalb nach folgender Vorschrift:

5 g des bei 105° getrockneten Quarzsandes bzw. -pulvers wurden mit 100 cm³ einer 5%igen Sodalösung in der Platinschale $\frac{1}{4}$ h digeriert, kurz mit stark verdünnter Salzsäure und dann mit heißem Wasser ausgewaschen, gegläht und gewogen. Da der geringe Gehalt an gelöster Kieselsäure durch Abscheidung in den Filtraten infolge Anwesenheit größerer Mengen von Alkalisalzen nicht quantitativ faßbar ist, wurde der erhaltene Gewichtsverlust unter Berücksichtigung der in HCl löslichen Bestandteile als gelöste Quarzkieselsäure der Untersuchung und Berechnung zugrunde gelegt.

Schon G. Lunge und C. Millberg⁴⁾ haben darauf hingewiesen, daß das Verhalten der Quarzkieselsäure gegen Soda-

Tabelle 1.

Korngröße	Gelöste Kieselsäure in %
N. S.	0,08
144 M.	0,07
400 M.	0,12
3600 M.	0,20
4900 M.	0,38
feiner als 4900 M.	0,91
achattfein	1,19

N. S. = Normalsand. Die lösliche Menge der Quarzkieselsäure wächst mit Zunahme der Grenzfläche.
M. = Maschen.

³⁾ F. W. Meier u. L. Schuster, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196, 220 [1931]. F. W. Meier u. L. Schuster, Zement 20, 538 [1931].

⁴⁾ Diese Ztschr. 10, 397 [1897].

lösung durch ihren „Aufteilungsgrad“ bestimmt wird. Deshalb wurde zunächst das Verhalten von Quarzsanden verschiedener Korngröße, welche durch Zerkleinern von Normensand im Stahlmörser und durch Aussieben mit Normensieben verschiedener Maschenweite erhalten wurden, gegen 5%ige Sodalösung untersucht. Um den Einfluß der feinen, unter den gewählten Bedingungen durch Sodalösung besonders angreifbaren Anteile auf die Ergebnisse auszuschalten, wurden jeweils die Siebrückstände zu den Untersuchungen verwendet. Die Ergebnisse sind unter Berücksichtigung der in Salzsäure löslichen Bestandteile in Tab. 1 zusammengefaßt.

Es ist bekannt, daß Ätzkalk schon bei gewöhnlicher Temperatur auf amorphe Kieselsäure bzw. bestimmte silicatische Bestandteile von Bausanden und Zuschlägen unter Bildung von Kalksilicat bzw. eines durch Salzsäure zersetzbaren Kalk-Tonerde-Alkalisilicats unter wesentlicher Erhöhung der Festigkeit gewöhnlicher Luftkalkmörtel einwirkt. Gelegentlich der Untersuchungen über das Verhalten der Quarzkieselsäure zu kohlensauren Alkalien wurde auch die Tatsache festgestellt, daß nicht nur wässrige Sodalösung allein, sondern auch reines Wasser Quarzkieselsäure angreift, also ein bestimmter Betrag der Quarzkieselsäure durch Wassereinwirkung in eine lösliche Form übergeführt wird. Diese Tatsache müßte sich in mörteltechnischer Hinsicht bei einer Reaktion des Kalkhydrats mit hydratisierter, löslicher Kieselsäure auswirken. Dadurch ließe sich auch der Beweis eines festigkeitssteigernden Einflusses selbst geringer Mengen gebildeten Calciumsilicats führen. Es wurden deshalb folgende Versuche angestellt:

1. 500 g Normensand wurden 6 Tage auf dem Wasserbad in einer Platinschale mit 5 % iger Sodalösung unter Ersatz des verdunstenden Wassers behandelt. Die im Filtrat bestimmte, gelöste Kieselsäure betrug 0,02%.
2. 500 g Normensand wurden 6 Tage mit Wasser erhitzt usf. (s. oben). Filtrat Kieselsäure: 0,04%.
3. 1 kg Normensand wurde mit Wasser im Autoklaven 7 h bei 20 at, Temp. 190—200°, erhitzt usf. (s. oben). Filtrat Kieselsäure: 0,036%.
4. Die Untersuchung von „Neuburger Kieselkreide“ auf lösliche Kieselsäure ergab 0,42%.
5. Normensande verschiedener Korngröße wurden jeweils vor der darauffolgenden Sodabehandlung 5 h mit Wasser auf dem siedenden Wasserbad unter Ersatz des verdunstenden Wassers in der Platinschale erhitzt und die lösliche Kieselsäure bestimmt. Die Untersuchung ergab:

Tabelle 2.

Korngröße	Gelöste Kieselsäure in %		
	Ohne vorherige Wasserbehandlung (s. Tab. 1)	Mit Wasser behandelt	Mit Wasser und Soda behandelt
Norm.-Sand	0,08	0,12*)	0,18
400 M.	0,12	0,15	0,27
3600 M.	0,20	0,21	0,41
4900 M.	0,38	0,30	0,68
Quarz achattfein	1,19	0,68*)	1,87

*) Analytisch bestimmt, die übrigen in dieser Zeile angegebenen Werte wurden aus der Differenz berechnet.

Die erhaltenen Werte ergaben also eine gesteigerte Löslichkeit durch 5%ige Sodalösung nach vorheriger Wasserbehandlung, eine weitere Bestätigung dafür, daß Quarzkieselsäure durch Wassereinwirkung verändert oder, mit anderen Worten, „aktiviert“ wird.

Die Reaktion zwischen Kalkhydrat und Quarzsand wurde nachzuweisen versucht, indem je 3 g des Quarzsandes verschiedener Korngröße mit je 1 g Kalk innig gemischt und drei Monate unter Kohlensäureabschluß im Exsikkator gelagert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3.

Korngröße	Gelöste Kieselsäure in %	Durch Soda gelöste Kieselsäure in %	Durch Calciumhydroxyd gelöst = Differenz
400 M.	0,32	0,12	0,20
3600 M.	0,49	0,20	0,29
4900 M.	1,77	0,38	1,39
Neuburger Kieselkreide	5,56	4,22	1,34

Die von H. Brintzinger und W. Bubam⁵⁾ festgestellte Bildung löslicher Kieselsäure in unabgebundenen Kalk-Sand-Mörteln wird durch unsere Versuche bestätigt.

Es war nun von Wichtigkeit, die bisher analytisch studierten Verhältnisse auch in ihrer Auswirkung auf die Mörtel selbst zu erkunden. Einige von den bei den Versuchen 1–4 verwendeten Sanden wurden deshalb mit Kalk (1926) in der in Tabelle 4 angegebenen Weise zu streng plastischen Mörteln verarbeitet und ihre Zugfestigkeit nach 28 bzw. 140 Tagen bestimmt. Vergleichsweise wurden außerdem ein mit 10% Marmorpulver versetzter Normensandmörtel, sowie zwei, mittels zerkleinertem Normensand hergestellte Mörtel geprüft.

Tabelle 4.

Mörtelmischung 1 Gewichtsteil Kalk 1926 mit	Zugfestigkeit in kg/cm ²	
	nach 28 Tg.	nach 140 Tg.
2,7 Gewichtsteilen Normensand + 0,3 Gewichtsteilen Marmorsand	3,0	2,7
3 Gewichtsteilen Normensand im Autoklaven aktiviert	2,2	—
1,5 Gewichtsteilen Normensand + 1,5 Gewichtsteilen Normensand mit Wasser aktiviert	3,0	—
1,5 Gewichtsteilen Normensand + 1,5 Gewichtsteilen Normensand mit Soda aktiviert	3,1	—
1,5 Gewichtsteilen Normensand + 1,5 Gewichtsteilen Normensand zerkleinert, 400-Maschen-Sieb	3,9	3,7
1,5 Gewichtsteilen Normensand + 1,5 Gewichtsteilen Normensand zerkleinert, 3600-Maschen-Sieb	5,2	4,8
2,7 Gewichtsteilen Normensand + 0,3 Gewichtsteilen Kieselkreide	2,8	2,3

Die mit aktiviertem Normensand erhaltenen Festigkeitswerte mit 2,2, 3,0 und 3,1 kg/cm² liegen sämtlich über der Zugfestigkeit von 2,0 kg/cm², welche von dem aus Kalk 26 und gewöhnlichem Normensand gemischten Mörtel ermittelt worden war. Die Zunahme an Festigkeit kann also nur durch die Aktivierung des verwendeten Sandes oder, anders ausgedrückt, durch Reaktion des Kalkhydrats mit der hydratisierten löslichen Kieselsäure des Quarzsandes hervorgerufen worden sein. Weiterhin ist aus der Tabelle zu ersehen, daß schon eine geringe Zugabe an feinem Marmorsand ebenfalls eine beträchtliche Steigerung der Festigkeit veranlaßt. Die durch Zugabe von Kieselkreide erzielte Festigkeitszunahme entspricht nicht ganz den Erwartungen. Die höchsten Zug-

festigkeiten erzielten, wie anzunehmen war, die mit zerkleinertem Normensand hergestellten Proben. Nach den bisherigen Ergebnissen ist anzunehmen, daß diese außerordentliche Erhöhung (immer gegenüber dem früheren Wert von 2,0 kg/cm²) nicht allein auf Rechnung der stark vergrößerten Oberfläche des Normensandes, sondern auch auf eine vermehrte Angreifbarkeit durch das Kalkhydrat unter Bildung von geringen Mengen Calciumsilicat zu setzen ist.

Zur Erhärtung dieser durch die vorhergegangenen Versuche wohlbegründeten Ansicht wurden schließlich einige in Tabelle 5 näher bezeichnete Mörtel auf ihren Gehalt an löslicher Kieselsäure untersucht und die erhaltenen Werte mit den aus den reinen Sanden erhaltenen Daten verglichen. Die Differenz ergab sodann den dem Angriff des Kalkhydrats allein zuzuschreibenden Anteil an gelöster Kieselsäure. In diesem Falle konnte jedoch nur die in den Filtraten faßbare Kieselsäure zugrunde gelegt werden.

Tabelle 5.

Sande	Lösliche Kieselsäure in %	Lösliche Kieselsäure des Mörtels in %	Differenz = durch Kalkhydrat gelöste Kieselsäure in %
Normensand	0,04	0,18	0,14
Pleinfelder Quarzsand, fein	0,42	0,55	0,13
Pleinfelder Quarzsand, mittel	0,30	0,41	0,11
Aktivierter Normensand	0,04	0,20	0,16

Die erhaltenen Werte bestätigen mit Bestimmtheit den lösenden Einfluß des Kalkhydrats auf die Quarzkieselsäure auch im Kalk-Sand-Mörtel selbst.

Übrigens gestattete diese Bestimmung eine Nachprüfung des in diesen Mörteln nach dem Abbinden vorhandenen Mischungsverhältnisses. Das angewandte Mischungsverhältnis war stets 1 Gew.-T. Kalk 1926 : 3 Gew.-T. Sand. Bezogen auf die gelöst bzw. ungelöst gebliebenen Anteile ergaben sich folgende Mischungsverhältnisse:

Kalk 1926 : Normensand : M. V. = 1 : 5,2,
Kalk 1926 : Pleinfelder Quarzsand fein : M. V. = 1 : 7,
Kalk 1926 : Pleinfelder Quarzsand mittel : M. V. = 1 : 5,3,
Kalk 1926 : Aktivierter Normensand : M. V. = 1 : 5,7.

Die erhaltenen Werte ergaben eine volle Bestätigung der Beziehung zwischen Kalkgehalt bzw. Wassergehalt zu Festigkeit und Mischungsverhältnis⁶⁾. Diese Feststellungen beweisen, daß es ohne genaue Kenntnis der Ausgangsmaterialien nicht möglich ist, das Mischungsverhältnis in schon abgebundenen Mörteln einwandfrei zu bestimmen.

Zusammenfassung.

Entgegen der bisher meist vertretenen Ansicht wurde festgestellt, daß die Kieselsäure des als Mörtelzuschlag verwendeten Quarzsandes nicht nur in feucht gehaltener Mischung Kalk-Sand, sondern auch im erhärtenden Kalkmörtel selbst vom Kalkhydrat unter Bildung von Calciumsilicat angegriffen wird. Die an sich nur in kleinstem Ausmaß stattfindende und analytisch nur schwer erfaßbare Umsetzung genügt immerhin, sogar den Zahlenwert der Mörtelzugfestigkeit unter gewissen Bedingungen (aktivierter Sand) zu beeinflussen. Eine wesentliche mörteltechnische Bedeutung kommt allerdings dieser Reaktion kaum zu.

[A. 25.]

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203, 18 [1931].

⁶⁾ A. Stojs u. F. W. Meier, Zur Kenntnis der Luftkalkmörtel I, 1. c.