

Dieser Schluß ergibt sich zwangsläufig aus der gemeinsamen Viscositätstemperaturkurve. $d\eta_1/dT\eta_1 = \text{const.}$ und $d\eta_2/dT\eta_2 = \text{const.}$ erfordert $\eta_1 = \text{const.}$ und $\eta_2 = \text{const.}$, also ergibt sich $\eta_1/\eta_2 = \text{const.}$

3) Die Differenzen der „molekularen Viscositäten“ ($= \eta \cdot V^{2/3} \cdot 10^4$) benachbarter Glieder weichen nicht viel von einem Mittelwert ab, wenn sie bei Temperaturen von gleichem $d\eta/dT$ verglichen werden⁷⁾.

Da η unter dieser Bedingung konstant ist, besagt die Aussage nur, daß das Mol-Volumen in homologen Reihen pro CH_2 -Gruppe um einen konstanten Betrag zunimmt. $M \cdot v_{20}/\text{CH}_2$ (v_{20} = spez. Vol. bei 20° C) beträgt im Mittel 16,5–17,5^{8, 9, 10)}. $M \cdot v_{\eta_{10}}/(\eta_{10})$ ($v_{\eta_{10}}$ = spez. Vol. bei $T_{\eta_{10}}$) nimmt pro CH_2 -Gruppe um 16–17 zu.

b) Porters¹¹⁾ Beziehung zwischen Temperaturen gleicher Viscosität.

Bereits Perry¹²⁾ machte darauf aufmerksam, daß bei Auf- findung einer gemeinsamen Viscositätstemperaturkurve Düh- rings Regel¹³⁾ auf die Viscosität angewandt werden könne. D. h. wenn die Temperatur T_A (T_{η_1}), bei der die Flüssigkeit A eine bestimmte Viscosität hat, gegen die Temperatur T_B (T_{η_2}) auf- getragen wird, bei der die Flüssigkeit B den gleichen Wert hat, liegen die Punkte für verschiedene Viscositäten annähernd auf einer Geraden.

Diese empirische Feststellung, die besonders für chemisch ähnliche Flüssigkeiten erfüllt ist, wurde auf die Viscosität zuerst von Porter angewendet und in der Folgezeit zur Inter- und Ex- trapolation von Viscositäten bei verschiedenen Temperaturen be- nutzt¹⁴⁾. Die von Lautiè¹⁵⁾ gegebenen Gleichungen für „iso- fluide“ Flüssigkeiten besagen dasselbe und auch Thomas¹⁶⁾ baut auf dieser Dühring-Porterschen Regel auf.

Aus den Gesetzmäßigkeiten der gemeinsamen Viscositäts- Temperaturkurve folgt ohne weiteres, daß die Portersche Be- ziehung für alle Substanzen, die auf der Kurve liegen, gilt.

⁷⁾ O. Albert, Z. physik. Chem. A. 182, 421 [1938].

⁸⁾ H. Luther, H. Koelbel, Brennstoff-Chem. 30, 300 [1949].

⁹⁾ G. Egloff, R. C. Kuder, J. Phys. Chem. 46, 281, 296 [1942].; M. Corbin, M. Alexander, G. Egloff, Ind. Engng. Chem. 38, 610 [1946]; 39, 1197 [1947].

¹⁰⁾ H. Kauffmann: Beziehungen zw. phys. Eigenschaften und chem. Konstitution. Stuttgart 1920.

¹¹⁾ A. W. Porter, Phil. Mag. (VI) 23, 458 [1912].

¹²⁾ J. Perry: Chemic. Engineers Handbook, New York 1941.

^{13a)} J. Perry, E. R. Smith, Ind. Engng. Chem. 25, 195 [1933].

^{13b)} Dühring: Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie Leipzig 1878.

¹⁴⁾ W. H. Walker, W. K. Lewis, W. H. Mc. Adams, E. R. Gilliland: Prin- ciples of Chemical Engineering, New York (1937).

¹⁵⁾ R. Lautiè, Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) 11, 157 [1944]; 14, 86 [1947].

¹⁶⁾ L. H. Thomas, J. Chem. Soc. [London] 1947, 822.

III. Die „Aktivierungsenergie des viscosen Flusses“ beim korrespondierenden Zustand

Nach der bekannten Gleichung von Andrade¹⁷⁾

$$\log \eta = A + \frac{B}{RT}$$

müßte B/R in der Darstellung $\log \eta$ gegen $1/T$ die Steigung einer diese Funktion darstellenden Geraden sein. Der Verlauf der gemeinsamen Viscositäts-Temperaturkurve in diesem Maßstab zeigt, daß nur in engen Temperaturbezirken eine annähernde Geradlinigkeit gefunden werden kann. B/R ist also in Wirk- lichkeit temperaturabhängig. Die jeweilige Steigung der Tangente an beliebigen Punkten der Kurve ist gleich dem für diesen Punkt gültigen Wert B/R . Die auf der gemeinsamen Viscositäts-Temperatur-Kurve liegenden Substanzen zeichnen sich also dadurch aus, daß sie bei gleicher Viscosität die gleiche Aktivierungsenergie des viscosen Flusses besitzen. $B_{\eta_{10}}$ wurde für die Alkyl-naphthaline aus den experimentellen Daten be- rechnet. Es ergab sich zu 6,67 kcal/Mol mit einer Schwankungs- breite von $\pm 3\%$.

Die von Eyring^{18a)} und Linke¹⁸⁾ u. a. angegebenen Werte für B sind also nur mittlere Näherungswerte eines konventionellen Meßbereiches. Der Fehler wird nicht groß sein, wenn in erster Näherung angenommen wird, daß sie einem B bei 50° C entspre- chen. Insofern behalten die Schlüsse von Eyring – z. B. über das Verhältnis der Verdampfungswärmen zur Energie des viscosen Flusses – angenähert ihre Gültigkeit, müssen jedoch auf genauere Einzelheiten überprüft werden. Vergleichsweise wurden ebenfalls für die Alkyl-naphthaline die B-Werte für $T = 323^\circ \text{K}$ errechnet. Größenordnungsmäßig stimmen sie mit den unter Annahme der Gültigkeit der Gleichung von Andrade bestimmten überein.

Da die Änderung von B_{323} sich von Substanz zu Substanz in gleicher Weise wie die von $T_{\eta_{10}}$ vollzieht, ergibt sich:

$$B_{323}/T_{\eta_{10}} = K = 15,2 = 7,66 R \quad (R = \text{Gaskonstante})$$

Die Dimension dieses Quotienten ist die einer Entropie. Auf Grund dieses Ergebnisses lassen sich eine ganze Reihe weiterer Gleichungen^{19–23)} über die Viscositäts-Temperaturabhängigkeit auf den in Bezug auf die Viscosität übereinstimmenden Zustand der Flüssigkeiten zurückführen²⁴⁾.

Eingeg. am 7. Dezember 1948. [A 183]

¹⁷⁾ E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. (VII) 17, 497, 698 [1934].

¹⁸⁾ R. Linke, Z. physik. Chem. A 187, 227 [1940]; 188, 17, 191 [1941].

¹⁹⁾ L. H. Thomas, J. Chem. Soc. [London] 1946, 573.

²⁰⁾ M. D. Waller, Phil. Mag. VII, 18, 505 [1934].

²¹⁾ E. P. Irany, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1734 [1939]; 63, 2611 [1941].

²²⁾ A. H. Nissan, Phil. Mag. (VII) 34, 479 [1943]; dort weitere Arbeiten.

²³⁾ G. Hammann, Wirtschaftsspiegel, Techn. Sonderh. 1, 31 [1948].

²⁴⁾ Nähere Einzelheiten s. H. Luther, H. Koelbel, Brennstoff-Chem. 1949.

Feuerfeste Produkte aus Dolomit oder Kalkstein und Magnesiasilicatgestein

Von Prof. Dr. K. SPANGENBERG und Dr. HELMUT PLANCK †. Aus dem Mineralogischen Institut der Universität und der TH Breslau

Statt des gegen CO_2 und H_2O der Luft empfindlichen und daher beschränkt anwendbaren Sinterdolomits wird ein für hochfeuerfeste basische Baustoffe besser brauchbares stabiles Sinterprodukt durch reduzierenden Brand bei 1500–1550° aus Rohmehlgemischen von Dolomit (oder Kalkstein) und Magnesiasilicatgesteinen hergestellt. Versuchsreihen zeigen, daß sich in dem dabei praktisch vorliegenden Vierstoffsystem $\text{CaO} - (\text{Mg,Fe})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ das technisch wertvollste Material ergibt, wenn in dem Rohmehl $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3:1$ eingestellt wird. Das nicht zerrieselnde Endprodukt enthält überwiegend $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, untergeordnet $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

I. Zweck der Untersuchungen

Der aus Rohdolomit bei über 1400° hergestellte Sinterdolomit ist als feuerfestes Material für die Eisenhüttenindustrie sehr ge- schätzt. Infolge seines hohen Gehaltes an freiem CaO ist er aber so empfindlich gegenüber CO_2 und Luftfeuchtigkeit, daß seine Verwendungsmöglichkeiten eingeschränkt sind, auch wenn, wie üblich, durch Umhüllungsmittel (Teer usw.) die Einwirkung möglichst gehindert wird. Man hat daher versucht, durch ge- eignete Zusätze das freie CaO beim Sinterprozeß in hoch-feuer- feste, luft- und feuchtigkeitsbeständige Verbindungen überzu- führen. Als solche kommen praktisch nur $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in Betracht, die, wie die Erfahrungen mit Portland- zementklinkern beweisen, genügend stabil gegenüber feuchtig-

keitsgesättigter Luft sind. Es ist also die Aufgabe zu lösen, bei einem technisch durchführbaren Sinterprozeß durch geeignete Zuschlagstoffe alles CaO in diese feuerfesten Silicate überzu- führen, andererseits zu verhindern, daß infolge der β - γ -Umwand- lung des $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ die erhaltenen Sinterprodukte zerrieseln. Sinterdolomite, die diesen Forderungen genügen, werden als „stabil“ bezeichnet. Ältere Versuche, solche technisch darzu- stellen, sind vor allem in den USA gemacht worden¹⁾. So hatten Holmes, Mc Caughey und Bole²⁾ versucht, die Grenzen des für stabile Klinker in Betracht kommenden Konzentrationsbereiches

¹⁾ J. T. Robson u. J. R. Withrow, J. Amer. Cer. Soc. 7, 61, 141, 207, 300, 397 [1924]; A. J. Andrews, G. A. Bole, J. R. Withrow, ebenda 8, 84, 171 [1925].

²⁾ Rock Products 32, Nr. 15, 59–67 [1929].

innerhalb von Mischungen aus Rohdolomit, Sand und Fe_2O_3 (eingeführt als Hammerschlag) sowie von entsprechenden Mischungen mit Al_2O_3 (eingeführt als Ton) anstelle von Fe_2O_3 zu ermitteln. Bei Brenndauern von 19–30 h und Temperaturen zwischen 1500 und 1600° erhielten sie in Laboratoriumsversuchen stabile Produkte, die nach ihren Angaben aus Periklas, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO und einem „kleinen Anteil von isotropem Material“ bestanden. Unter technischen Bedingungen im Drehrohrföfen durchgeführte Großversuche zeigten jedoch, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten in den durch ihre Laboratoriumsversuche als geeignet ermittelten Rohmehlmischungen für die Durchsatzzeit von 4–5 h und bei der kurzen Einwirkungszeit der Höchsttemperatur in der Sinterzone zu gering waren. Mit einem Sodazusatz von 1–2% zur Rohmischung wurde dann die gewünschte Reaktionsbeschleunigung herbeizuführen gesucht. Es scheint aber nicht befriedigend gelungen zu sein, vollkommen stabile Sinterdolomite herzustellen³⁾.

Unsere 1937–39 ausgeführten Untersuchungen über feuerfeste und stabile Dolomitsklinker⁴⁾ gingen davon aus, von vornherein die technisch notwendigen optimalen Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Wahl besser geeigneter Zuschlagstoffe zu erzielen. Als solche wurden die reichlich vorkommenden Magnesiasilikatgesteine aller Art erkannt, vor allem die als „Serpentin“ bekannten Umwandlungsprodukte von ultrabasischen Eruptivgesteinen und diese selbst. Sie enthalten nicht nur die Kieselsäure in einer besonders reaktionsfähigen Form, sondern führen meist auch gerade genügende Mengen von Al_2O_3 und Fe_2O_3 , die als Flußmittel erwünscht erscheinen⁵⁾. Außerdem trägt ihr MgO-Gehalt zur Vermehrung des Anteils an diesem für die technischen Eigenschaften der Sinterdolomite wesentlichen Oxyd bei.

II. Ausführung der Versuche

Als Ausgangsmaterial dienten 10 verschiedene schlesische Dolomitgesteine [fünf aus dem Gebiet von Kauffung (K 1 bis K 5), drei von Rothenzechau (R 1–R 3), zwei von Beuthen (B 1 und B 2)], ein Marinkalkstein von Kauffung (M_K), zwei verschiedene Serpentinegesteine aus dem Zobtengebiet (S 1 und S 2) und ein Dunit (D) aus dem Gebiet von Baumgarten bei Frankenstein in Schlesien. Von allen diesen Gesteinen wurde ein genügend großer Vorrat an mehlfinem Material hergestellt und analysiert. Die daraus je nach Wunsch zusammengemischten Rohmehle lassen sich unter Vernachlässigung der in den Magnesiasilikat-Gesteinen enthaltenen kleinen Mengen von Cr_2O_3 und MnO auf das System der sechs Komponenten $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ zurückführen. Die Rohdolomite waren so gewählt, daß die einzelnen Typen hinsichtlich des Gehaltes an SiO_2 (von 0,5–8,9%) an Fe_2O_3 (von 0,1 bis 2,8%) und an Al_2O_3 (von 0–2,2%) möglichst große Unterschiede aufwiesen. Der Al_2O_3 -Gehalt der Magnesiasilikatgesteine lag zwischen 4 und 5%, ihr Fe_2O_3 -Gehalt zwischen 2,3 und 2,7%, der FeO-Gehalt zwischen 1,3 und 5,9%.

Die zur Sinterung bestimmten Gemische wurden in analysenfeinen Mehlen bis zur vollständigen Homogenität trocken miteinander verrieben, danach mit destilliertem H_2O (versuchsweise wurde in einigen Fällen auch Glycerin angewendet) in genügend plastische Form gebracht und, mangels maschineller Einrichtungen, mit der Hand zu kegelförmigen kleinen Körpern von etwa 5 g Rohgewicht gepreßt. Bei 110° getrocknet, wurden diese Versuchskörper in Pt-Schiffchen in das feuerfeste Einsatzrohr (aus D 3a-Masse der Berliner Porzellanmanufaktur) eines horizontalen Röhrenofens der Firma *Dujardin*, Düsseldorf, gebracht. Geheizt wurde mit Gas und Preßluft von 1,5–2 atm. Druck durch einen Méker-Brenner, womit sich Temperaturen bis über 1700° bequem erreichen ließen. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem optischen Pyrometer nach *Hohlborn-Kurlbaum* der Firma *Siemens & Halske*. Die Temperaturen ließen sich mit einem Schwankungsbereich von höchstens $\pm 10^\circ$ einhalten. Die meisten Brände wurden bei 1500° und 1550° mit $\frac{1}{2}$ bis 3-stündiger Einwirkung der Höchsttemperatur (nachfolgend als Brennzeit bezeichnet) und je etwa 2 h für Anheizen und Abkühlen ausgeführt. Es zeigte sich bei der Untersuchung der Brennprodukte, daß die Ofenatmosphäre mindestens oberhalb 1400° stets reduzierend wirkte; denn in allen Fällen wurde eine nahezu vollständige Überführung des Fe_2O_3 in FeO festgestellt. Nur bei denjenigen Versuchen, bei denen besonders Fe_2O_3 -reiche Rohdolomite (B 1 und B 2) ausnahmsweise in Form von 5–10 g schweren Brocken gesintert wurden, beobachteten wir im Innern der Versuchsstücke noch $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Brownmillerit), der aber an der Oberfläche der Stücke und in der unmittelbaren Nachbarschaft von Rissen infolge der dort wirkenden reduzierenden Atmosphäre vollkommen fehlte.

Die mikroskopische Untersuchung erfolgte an Dünnschliffen, die von der Firma *Voigt und Hochgesang* in Göttingen angefertigt wurden, wo-

³⁾ Vgl. hierzu L. Littinsky, Ber. dtsh. Keram. Ges. 16, 584 [1935].

⁴⁾ Anmerkung von K. Spangenberg: Dem vorliegenden Bericht liegt die bisher unveröffentlichte, von der Fakultät für allgemeine Wissenschaften an der Technischen Hochschule zu Breslau im Dezember 1938 zum Druck genehmigte Dissertation („Beiträge zur Kenntnis des Sinterdolomits“) meines im Januar 1945 bei Breslau gefallenen Mitarbeiters, des Dipl.-Ing. *Helmut Planck* aus Hirschberg i. Rsgb., zu Grunde. Aus den Erfahrungen dieser Arbeit wurde das mir durch DRP. Nr. 752067 Kl. 80 b vom 10. Oktober 1939 geschützte „Verfahren zur Herstellung Kalk und Magnesia enthaltender feuerfester Baustoffe“ entwickelt.

bei bei den Proben, in denen noch freies CaO zu erwarten war, Petroleum zum Feinschleifen angewendet wurde. Außerdem mußten zur näheren Charakterisierung einzelner Phasen an feingepulverten Teilen der Sinterprodukte Lichtbrechungsbestimmungen mittels der Einbettungsmethode ausgeführt werden. Beobachtet wurde außer der Feuerfestigkeit noch die Härte, mechanische Beschaffenheit und Schwindung der Probekörper, sowie vor allem ihr Verhalten gegen Wasserdampf. Hierzu wurden die Proben bei Zimmertemperatur in Exsikkatoren über destilliertem H_2O mindestens 2 Monate lang einer an H_2O -Dampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt.

III. Ergebnisse

Versuchsreihe A: Verschiedene Dolomite

Über die in gewöhnlichen Sinterdolomiten enthaltenen Phasen ist wenig bekannt. Sie sollten aber zum Vergleich mit den in den nachfolgenden Versuchsreihen auftretenden Neubildungen herangezogen werden. Es wurden daher zunächst sieben möglichst verschiedenartige Dolomite ohne jeden Zusatz teils in Stücken, teils in den aus analysenfeinem Pulver gepreßten Probekörpern bei 1500° bzw. 1550° zwei bzw. drei Stunden lang gebrannt. Bezogen auf das Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 1$ hatten sie alle bis auf einen (R 2) einen meist sehr großen CaO-Überschuß. Die mikroskopische Untersuchung ergab:

a) praktisch alles Fe_2O_3 (mit Ausnahme der beiden oben erwähnten, in Stücken gebrannten Proben B 1 und B 2) war zu FeO reduziert worden und lag als Magnesiowüstit⁵⁾, d. h. als (Mg,Fe)O-Mischkristalle, vor (Lichtbrechung 1,745–1,765 entsprechend 1,6 bis 5,0 Mol% FeO).

b) außer CaO tritt je nach der Menge des vorhandenen SiO_2 auch $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und bei mangelnder Gleichgewichtseinstellung auch $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ auf. Art und Verteilung der Kalksilicate ist abhängig von der Form, in der die Kieselsäure im Rohmaterial vorhanden ist (fein- oder grobkörniger Quarz, oder Glimmer, oder Antigorit), außerdem von der Menge des durch die Bildung von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ als Flußmittel wirkenden Al_2O_3 . Wegen der praktisch vollkommenen Überführung des Fe_2O_3 in FeO kommt eine Flußmittelwirkung von Fe_2O_3 nicht in Betracht. Nur dort trat $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ auf, wo entweder sehr grober Quarz vorhanden war, oder der Al_2O_3 -Gehalt und damit der Anteil an flüssiger Phase beim Sintern zu gering war. Bildung stabiler Sinterprodukte wurde nur bei R 2 wegen des hierin genügend großen SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehaltes beobachtet, alle übrigen Rohdolomite lieferten infolge zu hoher Restbeträge an freiem CaO Produkte, die der Wasserdampfprüfung nicht Stand hielten. Bemerkenswert ist, daß es bei geeigneter Wahl der Rohdolomite möglich ist, auch ohne Zuschläge „stabile“ Sinterdolomite zu erzeugen. Ein Teil des als Schmelze die Sinterung befördernden und gleichmäßige Verteilung des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ herbeiführenden $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ geht übrigens wahrscheinlich mit dem Trisilicat Mischkristalle, von der im Portlandzementklinker als „Alit“ bezeichneten Art, ein (vgl. Versuchsreihe C). Ein sicherer Nachweis von Alit anstelle von reinem $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ war optisch infolge zu unsauberer Grenzen der durchschnittlich nur 10–15 μ großen Kristalle nicht zu erbringen.

Versuchsreihe B:

Gemenge von Dolomit und Serpentin

Um eine vollkommene und systematische Übersicht über alle beim Sintern von Gemengen von Dolomit und Serpentin auftretenden Mineralarten zu erhalten, wurden Sinterbrände bei 1500° bzw. 1550° mit 16 verschiedenen Rohmehlmischungen (meist aus K 1 + S 1) durchgeführt, die steigende Serpentin-Zuschläge von 8 bis 92 Gew.% enthielten. Sie bestätigten die Erwartung, daß sich feuerfeste und stabile Sinterprodukte nur aus den Gemischen bilden, in denen das gesamte CaO zu $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \pm \beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ gebunden ist. Genau auf das Mol-Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$ berechnete Mischungen zerrieseln beim Abkühlen, infolge der Bildung von $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Mischungen, in denen molekular $\text{CaO} : \text{SiO}_2 < 2 : 1$ ist, sind nicht mehr feuerfest, wenngleich, da kein freies CaO vorhanden, feuchtigkeitsbeständig; sie ergeben bei den Brenntemperaturen Schmelzen, die beim Abkühlen je nach Zusammensetzung den nachfolgend beschriebenen Mineralbestand aufweisen. Ist bei solchen nicht mehr feuerfesten Gemischen $\text{CaO} + (\text{Mg,Fe})\text{O} : \text{SiO}_2 \geq 2 : 1$,

⁵⁾ Vgl. N. L. Bowen u. J. F. Schairer, „The system MgO-FeO-SiO_2 “, Amer. J. Science 29, 151–217 [1935]. Die Mischkristallbildung von (Mg,Fe)O ist übrigens schon vor diesen Autoren von R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. Chem. 166, 150 [1927], erkannt worden.

so treten nur Orthosilicate neben (Mg,Fe)O auf, wobei zwei Fälle zu unterscheiden sind:

a) $\text{CaO} > \text{SiO}_2$; Mineralbestand ist dann bei unseren Versuchsbedingungen $\text{CaO} \cdot (\text{Mg,Fe}) \text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Monticellit) neben $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und (Mg,Fe)O. Die Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Merwinit), die in diesem Konzentrationsbereich entstehen könnte, wurde nicht beobachtet⁹⁾.

b) $\text{CaO} < \text{SiO}_2$; neben $\text{CaO} (\text{Mg,Fe}) \text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Monticellit) tritt jetzt $2(\text{Mg,Fe}) \text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Olivin) und (Mg,Fe)O auf; dabei kann auch, wie bei einem von unseren Gemengen, der gesamte Olivin-Gehalt in isomorpher Mischung mit Monticellit vorliegen (FeO-haltiger Monticellit und Olivin sind nach unseren Beobachtungen ebenso nur partiell mischbar, wie dies von *Ferguson* und *Merwin*⁷⁾ für die FeO-freien Verbindungen gefunden wurde). — Bemerkenswert ist für a) und b), daß die (Mg,Fe)O-Phase in Form von gelbbraunen gleichmäßig verteilten Kügelchen oder Tröpfchen (Durchmesser = 10–20 μ) auftritt, und daß Spinell, der als (Mg,Fe)O \cdot Al_2O_3 der Zusammensetzung nach zu erwarten wäre, nicht mit Sicherheit neben (Mg,Fe)O festgestellt werden konnte.

Ist schließlich $\text{CaO} + (\text{Mg,Fe})\text{O} : \text{SiO}_2 < 2 : 1$, so treten, da in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich dieses Verhältnis nicht unter 1 : 1 heruntergeht, neben Orthosilikaten auch SiO_2 -reichere Verbindungen auf. Äkermanit, bzw. Mischkristalle der Melilith-Gruppe wurden merkwürdigerweise in diesem Bereich nicht beobachtet. Dagegen traten mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt auf:

- a) Olivin + Monticellit + Spinell,
- b) Al_2O_3 -haltiger Diopsid (Augit) + Olivin + wenig Spinell,
- c) Mischkristalle der Klinoenstatit-Diopsidreihe (mit Al_2O_3 -Gehalt) Olivin, wobei Spinell fehlt.

Für die ganze Versuchsreihe zeigt sich also, daß das System der 6 Komponenten infolge der Reduktion von Fe_2O_3 zu FeO und durch die vollkommene Isomorphie des letzteren mit MgO auf das Vierstoffsystem (Mg,Fe)O-CaO- Al_2O_3 - SiO_2 zurückgeführt werden kann⁸⁾.

Im Bereich der feuerfesten Sinterprodukte ist als bemerkenswert hervorzuheben:

a) auch bei einem nach vollkommener Gleichgewichtseinstellung anzunehmenden Gehalt von 3–6 Gew.-% freiem CaO weisen sie in H_2O gesättigter Atmosphäre ebenso keine Zerfallserscheinungen auf, wie die Probekörper ohne freies CaO⁹⁾;

b) auch bei einem Gehalt von 44 Gew.-% von $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ neben nur 9,5% $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (und 40 Gew.-% (Mg,Fe)O + 6,5 Gew.-% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) tritt kein Zerrieseln ein.

Bei a) ist das CaO durch die übrigen Komponenten demnach so weitgehend geschützt, daß keine Gefahr für die technische Anwendung solcher Produkte besteht. Bei b) ist die Stabilisierung des $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ wohl in der Weise zu denken, wie sie *Jander* und *Wuhrer*¹⁰⁾ erklärt haben. Ein Zerrieseln tritt auch nicht ein, wenn neben $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ Monticellit vorhanden ist, so daß nur die Sinterprodukte zerrieseln, die neben (Mg,Fe)O praktisch nur $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ enthalten.

Versuchsreihe C: Einfluß des Al_2O_3

Auf Grund dieser Erfahrungen ergibt sich als eine erste technisch brauchbare Faustregel für einwandfrei stabile und feuerfeste Körper die Herstellung einer Mischung, in der molekular $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 1$ vorhanden ist. Notwendig ist gleichzeitig ein geringer Al_2O_3 -Gehalt, der in den Ausgangsgesteinen gegeben sein muß. Er bindet einen entsprechenden Teil des CaO zu $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, so daß bei vollkommener Gleichgewichtseinstellung neben $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ stets ein gewisser, aber nie schäd-

licher Anteil von $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ vorhanden sein wird. Diesen Überlegungen entsprechend wurden mit 8 verschiedenen Dolomiten und dem Serpentin S_1 Mischungen bei 1500° bzw. 1550° gesintert, die $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 1$ enthielten. Die Versuchsreihe lieferte nur in einem Falle, bei dem der Gehalt an Al_2O_3 in dem Sinterprodukt zu gering war, kein gegenüber H_2O -gesättigter Luft stabiles Produkt. Es ließen sich drei Gruppen unterscheiden:

a) Proben, die wegen ihres zu geringen Gehaltes an Al_2O_3 (0,7–1,5 Gew.-% im Sinterprodukt) eine hohe Porosität und geringe mechanische Festigkeit und sehr feinkörniges $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ungleichmäßiger Verteilung aufweisen.

b) Proben, die wegen hohen Gehaltes an Al_2O_3 in dem Rohmehl (3,5–4,3 Gew.-% im Sinterprodukt) sehr dicht zusammengesintert und mechanisch sehr fest waren. Sie enthalten bei vollkommener Gleichgewichtseinstellung 16–22 Gew.-% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ neben 31 bis 27 Gew.-% $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, wobei sich (Mg,Fe)O- und trisilicatreiche Gebiete und solche mit viel Disilicat und wenig (Mg,Fe)O unterscheiden lassen, die teils allmählich ineinander übergehen, teils recht scharf gegeneinander abgegrenzt und miteinander fest verzahnt sind.

c) Proben, die bei mittlerem Gehalt an Al_2O_3 (2,0–2,8 Gew.-% im Sinterprodukt) eine geringe Porosität und mittlere mechanische Festigkeit bei meist unregelmäßiger Verteilung bis nesterweiser Anreicherung von Trisilicat (40–45 Gew.-%) neben wenig (12–8 Gew.-%) Disilicat aufweisen. Je nach dem Ausgangsgestein enthalten diese Sinterprodukte 38,5–43,5 Gew.-% (Mg,Fe)O.

Nur bei b) war im Pulverpräparat $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ einwandfrei nachzuweisen, bei c) meist nicht sicher, bei Gruppe a) überhaupt nicht. Der Grund liegt darin, daß $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in geringem Umfang von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in fester Lösung aufgenommen wird, wie wir sie als „Alit“-Mischkristalle aus den Portlandzementklinkern kennen. Nimmt man mit *Jander* und *Wuhrer*¹¹⁾ an, daß Tricalciumaluminat im Betrag von 6 Gew.-% der Trisilicat-Menge in letzteres aufgenommen worden ist, so wäre beim Sintern der Produkte der Gruppe a) keine Restschmelze von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ vorhanden, bei Gruppe b) dagegen 7,5–10 Gew.-% der gesinterten Masse, bei Gruppe c) nur 2,5–5 Gew.-%. Der Anteil an Al_2O_3 spielt also eine entscheidende Rolle für die speziellen Eigenschaften der stabilen Sinterprodukte. Die angegebene Faustregel gibt also nur die obere Grenze des zu wählenden SiO_2 -Gehaltes an, während als untere Grenze der Betrag gelten muß, der bei Berücksichtigung des Al_2O_3 -Gehaltes noch kein freies CaO entstehen läßt.

Versuchsreihe D:

Tiefere Temperaturen

Um zu prüfen, ob sich aus Mischungen, die nach Versuchsreihe C bei 1500° bzw. 1550° gute, stabile Klinker lieferten, auch schon bei tieferen Temperaturen brauchbare Produkte erhalten lassen, wurde aus Dolomit K_3 und Serpentin S_2 ein Gemenge hergestellt, dessen Eigenschaften zwischen denen der Gruppen b und c (und zwar näher an c) der vorigen Versuchsreihe lagen. Die Probekörper wurden bei 1200°, 1300°, 1400° und 1500° je 2 h gebrannt. Bei 1200° und 1300° erhaltene einigermaßen feste und dicht erscheinende Produkte waren von geringer mechanischer Festigkeit. Der Prüfung in der H_2O -Atmosphäre hielten sie nicht stand. Auch die bei 1400° gesinterte Probe wurde bei dieser Prüfung nach 60 Tagen rissig. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß bei 1200° die größten der im Rohdolomit K_3 enthaltenen Quarzkörner noch nicht zur Reaktion gekommen waren und nur der Beginn einer Neubildung von $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ auftrat. Bei 1300° war zwar aller Quarz verschwunden, aber auch nur in Nestern angereichertes $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ vorhanden, während das im Gleichgewicht überwiegend zu erwartende Trisilicat noch nicht sicher festzustellen war. In beiden Proben demnach noch reichlich vorhandenes freies CaO erklärt die fehlende Stabilität. (Mg,Fe)O mit 2,5 Mol-% FeO war bei 1300° vorhanden, bei 1200° noch nicht eindeutig feststellbar, dagegen war in beiden Proben bemerkenswerterweise noch Brownmillerit in Körnchen bis zu 5 μ deutlich nachweisbar. Es scheint also, als ob die Reduktion des Fe_2O_3 und Bildung von (Mg,Fe)O erst von etwa 1300° ab stattfindet oder bei tieferen Temperaturen zu langsam verläuft. Erst bei 1400° sind bis zu 10 μ große Trisilicatkrystalle in ungleichmäßig verteilten Nestern mit $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Kryställchen und (Mg,Fe)O-Grundmasse vorhanden. Nur das bei 1500° erhaltene Sinterprodukt entspricht den Proben der Versuchsreihe C. Temperaturen unter 1400° sind also nicht brauchbar;

¹¹⁾ W. Jander u. J. Wuhrer, Zement 27, 377 [1938].

⁹⁾ E. S. Larsen u. W. F. Foshag, Amer. Min. 6, 143 [1921], sind der Meinung, daß der Merwinit nur bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, die seinen natürlichen Bildungsbedingungen entsprechen, beständig ist, weil er bei den Untersuchungen des Systems MgO-CaO-SiO_2 nicht gefunden wurde. Mit dieser Ansicht und unseren Beobachtungen braucht es nicht im Widerspruch zu stehen, wenn H. E. Schwiete u. H. zur Straßen, Zement 25, 879 [1936], bei ihren Untersuchungen durch röntgenographischen Nachweis Merwinit gefunden haben, da bei ihnen diese Phase nur als Zwischenverbindung und bei Reaktionstemperaturen von höchstens 1250° aufgetreten ist. Anm. b. d. Korr.: Nach einem vorläufigen Bericht von E. F. Osborn (J. Amer. Cer. Soc. 26, 321 [1943]) über die neuesten Untersuchungsergebnisse der Mitarbb. des Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution, Washington, schmilzt Merwinit inkongruent bei $1575 \pm 5^\circ$ und hat im System CaO-MgO-SiO_2 nur ein sehr beschränktes Stabilitätsfeld. Der Einfluß von FeO und Al_2O_3 hierauf ist noch nicht untersucht.

⁷⁾ J. B. Ferguson u. H. E. Merwin, Amer. J. Sci. 48, 115 [1919].

⁸⁾ Vgl. die in diesem Vierstoffsystem zu erwartenden Phasen bei E. Jäneck, Fortschr. Min., 17, 106 [1933] und bei H. E. Schwiete u. H. zur Straßen, Zement 25, 843, 861, 879 [1936].

⁹⁾ Eine analoge Beobachtung haben auch schon M. E. Holmes, W. J. McCaughey u. G. A. Bole⁸⁾ gemacht.

¹⁰⁾ W. Jander u. J. Wuhrer, Zement 27, 73, 86 [1938].

unter 1500° müßte eine sehr lang andauernde Einwirkung angewendet werden, um die gewünschte Beschaffenheit zu erzielen. Daher kommen Temperaturen unter 1500° bis 1550° für die Herstellung stabiler Produkte technisch nicht in Betracht.

Versuchsreihe E: Kalkstein und Serpentin

Es sollte untersucht werden, ob auch aus Gemengen von Kalkstein und Serpentin gleichwertige Sinterprodukte erhalten werden können. Aus dem Marmor M_K und Serpentin S wurden vier Mischungen entsprechend $CaO : SiO_2 = 3 : 1$ hergestellt und bei Temperaturen von 1200°, 1300°, 1400° und 1500° gebrannt, so daß gleichzeitig auch der Einfluß der Brenntemperatur ermittelt werden konnte. Zum Vergleich wurden noch eine Mischung von M_K mit Serpentin S_1 im Verhältnis von $CaO : SiO_2 = 3 : 1$ und eine aus den gleichen Rohstoffen im Verhältnis von $CaO : SiO_2 = 2 : 1$ beide bei 1500° 2 h lang gebrannt. Stabile Produkte lieferten nur die beiden mit $CaO : SiO_2 = 3 : 1$ bei 1500° gebrannten Proben. Die Mischung mit $CaO : SiO_2 = 2 : 1$ zerfiel schon im Ofen beim Abkühlen unter etwa 700° zu feinem Pulver von γ - $2CaO \cdot SiO_2$. Die mechanische Festigkeit der instabilen Produkte, die unter 1500° gebrannt waren, ist sehr gering. Die bei 1200° und 1300° hergestellten Proben enthielten nur β - $2CaO \cdot SiO_2$ als Neubildungen und häufige deutliche Brownmillerit-Kryställchen von 10–15 μ Größe (vgl. Versuchsreihe D). Die $(Mg,Fe)O$ -Bildung beginnt bei 1300°. Bei 1400° ist der Brownmillerit bis auf geringe sich zersetzende Reste verschwunden, es haben sich nesterartige Anhäufungen von feinkörnigem Trisilicat und grobkörnigerem Disilicat (20–40 μ) neu gebildet. Die beiden bei 1500° gesinterten vollständig stabilen Produkte weisen eine sehr gleichmäßige und nesterfreie Verteilung von 15–30 μ großen Trisilicat- und wenig Disilicatkrystallen auf. Bei vollkommener Gleichgewichtseinstellung wären etwa 55 Gew.% Trisilicat und 17% Disilicat vorhanden, ohne Berücksichtigung der etwa 3% $3CaO \cdot Al_2O_3$, die im „Alit“ vorliegen, während noch ca. 6 Gew.% Rest von freiem $3CaO \cdot Al_2O_3$ verbleiben. Der $(Mg,Fe)O$ -Gehalt ist etwa 18 Gew.%.

Diese Versuche haben gezeigt, daß es bei richtiger Wahl der Zuschlagstoffe und -mengen durchaus möglich ist, auch aus Kalkstein stabile feuerfeste Sinterprodukte bei 1500° zu erhalten.

Ergänzende Versuche

a) Um die Verwendbarkeit anderer Magnesiasilicatgesteine zu prüfen, wurden Versuche mit Gemischen von Dolomit K_1 und dem Dunit D im Verhältnis $CaO : SiO_2 = 3 : 1$ bei 1500° und zweistündiger Sinterdauer ausgeführt. Es ergab sich ein ausgezeichnet festes und stabiles Sinterprodukt mit etwa 41 Gew.% $(Mg,Fe)O$, 44% $3CaO \cdot SiO_2$, 9,5% β - $2CaO \cdot SiO_2$ und 5,5% $3CaO \cdot Al_2O_3$, wovon ca. 2,8% als Sinterschmelze, der Rest im Alit angenommen wurde. Im Dünnschliff zeigte sich eine außerordentlich gleichmäßige Verteilung von recht grobkörnigem $3CaO \cdot SiO_2$ (30–60 μ), das Disilicat war in Nestern angereichert. — Ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des hier im wesentlichen durch den Olivin des Dunits eingeführten SiO_2 ist also keinesfalls vorhanden. Ähnliches ist auch bei Verwendung anderer Magnesiasilicatgesteine zu erwarten.

b) Ferner wurden Versuche zur Ermittlung des Angriffes saurer Schlacken auf Sinterprodukte der Versuchsreihe C ausgeführt. Sie zeigten, daß trisilicatreichere Produkte günstiger sind als solche mit höherem Gehalt an Disilicat.

c) Versuche mit Mischungen aus $3/4$ bei 1400° vorgebranntem und grob gepulvertem Material (0,5 mm Korngröße) der Art der Versuchsreihe C und $1/4$ Rohmehlmischung gleicher Art — also entsprechend der Herstellung technischer Schamotteprodukte — ergaben befriedigenden Aufschluß über dieses Verfahren zur technischen Herstellung solcher stabiler Sinterprodukte.

d) Weitere Versuche, die die Übertragung des Verfahrens auf den Großbetrieb zum Ziele hatten, waren bei Kriegsausbruch im Gange, konnten aber bisher nicht vollendet werden.

e) Die Verwendbarkeit der feingemahlten trisilicat-reichen Sinterprodukte zu feuerfesten hydraulischen Mörteln, insbesondere beim Bau von Anlagen aus feuerfesten gleichartigen oder ähnlichen Produkten wurde erprobt.

f) Die Ausführung gleichartiger Versuche bei oxydierendem Brande ist noch nicht abgeschlossen.

Eine Mitteilung der Zahlentafeln und sonstigen Versuchseinzelheiten sowie der Mikrophotos wird erst in einer ausführlichen Publikation erfolgen.

IV. Sonstige Untersuchungen über feuerfeste Massen mit Calciumsilicaten

In einem Referat über „Feuerfeste Steine aus Kalkstein und Dolomit“ hat *Reinhart*¹²⁾ über eine Reihe von Verfahren berichtet, die nur als ausländische Patentschriften veröffentlicht wurden und bis zum Abschluß unserer Untersuchungen uns nicht bekannt waren. Das französische Patent Nr. 805091 (v. 31. 3. 1936, ausg. 10. 11. 1936) geht zwar auch von Dolomit und Zuschlägen von Kieselsäure (Quarzsand) oder Magnesiasilicaten (Serpentin, Talk, Olivin oder SiO_2 -reichen Magnesiten) aus, erstrebt aber im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit als feuerfestes Produkt möglichst viel Merwinit ($3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) als feuerfestes Produkt neben Periklas und Monticellit ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$). In einem späteren französischen Patent (Nr. 808862) wird neben Periklas und Merwinit auch noch $2CaO \cdot SiO_2$ verlangt und in dem französischen Patent Nr. 804367 (v. 31. 3. 1936, ausg. 22. 10. 1936) soll sogar möglichst viel $2CaO \cdot SiO_2$ erreicht werden. Die Bildung von $3CaO \cdot SiO_2$ wird aber als unerwünscht bezeichnet und soll nur höchstens ein Fünftel des Gesamtsilicats betragen. Als Rohstoffe sollen Dolomit und SiO_2 , zweckmäßig in Form wasserhaltiger Silicate wie Talk oder Serpentin, verwendet werden. Wenn SiO_2 in schwerer reagierender Form, z. B. als Sand oder als Peridotit angewendet wird, so müssen Fluß- und Stabilisierungsmittel (wie Hammerschlag, phosphatreiche Eisenerze, Borate, Phosphate, Chromerz) zugesetzt werden, weil sonst kein stabiles $2CaO \cdot SiO_2$ erhalten wird. In ähnlicher Weise wird auch in der österreichischen Patentschrift 153208 (identisch mit dem französischen Patent Nr. 796160 v. 10. 10. 1935, ausg. 31. 3. 1936) die Herstellung von Produkten mit möglichst viel $2CaO \cdot SiO_2$ angestrebt, wobei aber zur Verhinderung des Zerrieselns durch die $2CaO \cdot SiO_2$ -Umwandlung der Zusatz der oben genannten Stabilisierungsmittel notwendig ist. Nach der amerikanischen Patentschrift 2015446 (v. 9. 3. 1931, ausg. 29. 9. 1935) soll auch bevorzugt $2CaO \cdot SiO_2$ unter Verwendung von Kalk und Kieselsäure bei Zusatz von 0,5–10% Stabilisierungsmitteln (Na- oder Ca-Borat oder Tricalciumphosphat oder Apatit) hergestellt werden, obwohl der Kalkgehalt bis zu 95% betragen darf. (In diesem Fall müßte so viel freies CaO vorhanden sein, daß das Produkt an feuchter Luft nicht beständig sein kann).

In keiner dieser Patentschriften wird wie bei unseren Untersuchungen ausdrücklich auf einen möglichst hohen Gehalt an $3CaO \cdot SiO_2$ und niemals auf eine Verminderung des die Feuerfestigkeit herabsetzenden Gehaltes an Kalkferriten (durch reduzierenden Brand) und an Calciumaluminaten hingearbeitet. Dagegen haben einige neuere russische Untersuchungen die Vorteile der Bildung von $3CaO \cdot SiO_2$ in derartigen feuerfesten Massen erkannt. Zu nennen sind Arbeiten von A. A. Grebenjuk¹³⁾, S. A. Shicharewitsch und M. S. Feigin¹⁴⁾ sowie von D. A. Nierenstein und K. M. Schmukler¹⁵⁾ und das für G. W. Kukolew und J. E. Dudawski erteilte russische Patent Nr. 57059 (v. 2. 6. 1938, ausg. 31. 5. 1940)¹⁶⁾. Die Bildung von $(Mg,Fe)O$ wird aber in diesen Arbeiten nicht angestrebt. Außer diesen russischen Arbeiten sind nur noch kurze Veröffentlichungen von J. R. Rait und A. T. Green¹⁷⁾ zu erwähnen, die bezüglich der Konstitution von bei 1500° gebrannten Klinkern aus Dolomit und verschiedenen Zusätzen, unter denen auch Steatit, Olivin und Serpentin genannt werden, auf Grund der betreffenden Phasendiagramme angenommen haben, daß Periklas, $3CaO \cdot SiO_2$ und $2CaO \cdot SiO_2$ vorliegen müsse. Diese Annahme wurde von J. R. Rait und H. J. Goldschmidt¹⁷⁾ insofern als richtig bestätigt, als diese Phasen in Klinkern, die aus Dolomit und Steatit hergestellt worden waren, wenigstens röntgenographisch nachgewiesen werden konnten.

Eingeg. am 27. August 1948. [A 156]

¹²⁾ Tonindustrie-Z. 63, 15/16 u. 29/30 [1939].

¹³⁾ Ukrain. wiss. Forsch. Inst. feuer- und säurefeste Mater. Nr. 44, 51–60 [1938]; Chem.-Zbl. I, 1728 [1940].

¹⁴⁾ Ebenda, Nr. 44, 60–69 [1938] (Chem.-Zbl. I, 1888 [1940]).

¹⁵⁾ Feuerfeste Materialien (russ.) 8, 23–29 [1940] (Chem.-Zbl. I, 3836 [1940]).

¹⁶⁾ Chem.-Zbl. II, 3536 [1940].

¹⁷⁾ Iron and Steel, 15, 352 [1942].