

ehenin aus isländischem Moos, Auszüge aus Carra-geen, Pektinstoffe, Ceratin, auch Gelose und Agar-Agar empfohlen. Eine Frage ist nur die, ob die nach der nicht ganz klaren Fabrikationsweise erhaltenen Gewebe irgend welchen Anspruch auf praktische Bedeutung haben.

Hier anzuschließen wäre ein für die Zwecke der Appretur, der Schlichterei, aber auch als Verdickungsmittel für die Druckerei vielfach in neuerer Zeit genannter Körper, das Tragasoilgummi, welches von der Gum Tragasol Supply Co. Ltd. in Hooton, Cheshire (England), in großem Maßstabe fabriziert und in den Handel gebracht wird. Als Ausgangsmaterial dienen die Fruchtkerne des Johannisbrotens, welche von Schale und Keim befreit, aus Gummi und Zellulose bestehen. Durch einen Kochprozeß wird der Gummi abgeschieden, worauf man den erhaltenen Schleim in hydraulische Filterpressen fließen läßt, um die Zelluloserückstände zu entfernen. Von da fließt die Gummimasse in dünnem Strome über rotierende Kupferzylinder nach großen Kühlgefäßen, welche mit kräftigen Rührwerken ausgestattet sind, und ist gebrauchsfertig. Das Tragasol wird als Mittel zum Schlichten von Kettgarnen, für die verschiedenartigsten Appreturzwecke, auch für die Papierfabrikation empfohlen. Dem Körper kommen in erheblichem Maße klebende und bindende Eigenschaften zu, die ihn befähigt erscheinen lassen, als Vehikel zur Aufnahme von mineralischen Füll- und Beschwerungsmitteln, für Stoffe wie China Clay, Gips und dgl. zu fungieren. Das Präparat erscheint im Handel in Form einer grauweiß aussehenden, durchscheinenden Gallerte von schwachem Geruch nach Karbol, welches der Haltbarkeit halber zugesetzt zu sein scheint. Im ganzen lassen sich die für die Erkennung von pflanzenschleimartigen Substanzen gültigen Reaktionen auch für das Tragasol verwenden.

Der Anwendung der sogenannten unlöslichen Gummiarten, welche nach einem Verfahren von Julius Meyer löslich gemacht werden können, stand bisher die Eigenschaft dieser Körper im Wege, sich beim Kochen mit Dampf stark zu bräunen, ganz abgesehen von den meist schon vorhandenen natürlichen Färbungen. Unter diesen Umständen war es infolge leicht eintretender Trübung fertiger empfindlicher Färbungen beim Appretieren mit solchen Mitteln nicht möglich, durch sie den teuren Traganth zu ersetzen. Dies scheint jedoch nun in den Bereich der Möglichkeit gerückt zu sein, seitdem es gelungen ist, ein Entfärbungsverfahren für diese Gummiarten ausfindig zu machen¹⁷⁾. Die Auflösung der Körper geschieht mit Hilfe von Dampf, die Behandlung geschieht unter Zusatz von 1—2% Salzsäure auf das Gewicht des trocknen Gummis gerechnet, im Verlaufe von 4—5 Stunden. Nach einigen Tagen unterwirft man die Masse kalt und warm der Einwirkung von Chlor. Nach Entfernung eines Überschusses des letzteren und von Salzsäure stellt das Endprodukt eine hellgelbe, durchsichtige und geruchlose

Lösung dar, die vermutlich in der Seiden- und Halbsidenappretur schätzenswerte Dienste leisten kann.

Eine beachtenswerte Neuerung in Gestalt eines dem Pflanzenreiche entnommenen Appreturmittels liegt in der Verwendung der sogenannten Amorphophyllusmasse zur Herstellung wasserfester und luftdichter Stoffe vor. Es handelt sich um ein D. R. P. 147 029 von E. Mertens in Charlottenburg und F. Danner in Berlin. Das Verfahren gründet sich darauf, Verdickungsmassen von Pflanzen der Familie der Amorphophalleen, insbesondere von der Gattung Conophallus praktisch zu verwerten. Von der Stärke oder stärkeartigen Körpern unterscheiden sich diese Verdickungsmassen dadurch, daß sie als Pulver schon in kaltem Wasser aufquellen, während dies bei der Stärke bekanntlich erst bei höheren Temperaturen möglich ist. Ein Vorteil soll ferner darin liegen, daß die Appreturmasse luftdichte Appreturüberzüge ermöglicht, welche nicht stäuben, die jedoch leider, was die Vorzüge abschwächt, hygroskopisch sind und daher zur Schimmelbildung neigen. Die Eigenschaften von Kautschuklack, der allein nicht luftdicht macht, werden nun im Verein mit der Amorphophyllusmasse zum Imprägnieren von Stoffen benutzt, um die Luftdichtigkeit zu erreichen. Gleichzeitig verhindert die Gegenwart des Kautschuklackes die Ansiedelung von Schimmelpilzen und damit die Zersetzung. Der Kautschuklack wird nach der Amorphophyllussubstanz aufgetragen.

(Schluß folgt.)

Der Härteprozeß in der Kalksandsteinfabrikation.

(Vorläufige Mitteilung)

Von Dr. phil. RUDOLPH SELDIS-Berlin.

(Eingeg. d. 29./12. 1905.)

Bevor ich auf den eigentlichen Härteprozeß eingehe, möchte ich in kurzen Umrissen die gesamte Kalksandsteinfabrikation skizzieren.

Für die Herstellung von Kalksandsteinen kommen als Rohmaterialien in Frage: Kalk, Sand und Wasser. Der zur Verwendung gelangende gebrannte Kalk (Ätzkalk) muß einen Gehalt von mindestens 75% CaO aufweisen und frei sein von größeren Mengen Magnesiumverbindungen und Tonerde. Es ist darauf Gewicht zu legen, daß der Durchschnittsgehalt, aus einer größeren Menge bestimmt, nicht unter 85% CaO-Gehalt sinkt, da Untersuchungen ergeben haben, daß der Gehalt an CaO Schwankungen bis zu 25% ausgesetzt ist; dementsprechend wird auch die Güte des Fabrikates beeinflusst. Am besten eignet sich ein Ätzkalk, welcher 90% CaO enthält. Der Ätzkalk soll nur gemahlen zur Verwendung kommen, und das Mehl muß so fein sein, daß es ein Sieb, welches 40 Maschen auf den qcm hat, passiert, ohne größere Rückstände zu hinterlassen. Von den verschiedenen Sandsorten eignet sich Quarz-, Feldspat-, Glimmer-, Trieb- und Grubensand. Der Sand muß möglichst frei sein von erdigen Beimengungen (Lehm, Erde, Ton) und organischen Resten. Erstere vermindern meist die Bindekraft, können aber geringe hydrau-

¹⁷⁾ L. Stöcklin, Entfärbung der sogenannten unlöslichen Gummiarten. Z. Farb.- u. Textilind. 4, 539, nach Bull. de la Soc. ind. de Moulhouse 1905, 251.

lische Wirkungen hervorbringen, letztere befördern die Bildung von Mauerfraß. Der Sand darf nicht zu grob im Korn sein und soll durch ein Sieb mit ein- bis zwei mm weiten Maschen fallen. Größere Kiesel dürfen in ihm nicht enthalten sein, da das Fabrikat sonst einen hohen Gehalt an Bruch aufweist. Das für die Kalksandsteinfabrikation Verwendung findende Wasser soll nicht mehr als 5–6° deutscher Härte haben, da der Erhärtungsprozeß bei höherer Härte nur unvollkommen verläuft, und die Güte des Fabrikats darunter leidet.

Sind die Rohmaterialien in oben gekennzeichneten Güte vorhanden, so geht man an die Aufbereitung und Mischung des Mörtels. Man unterscheidet bei der Aufbereitung drei Arten der Fabrikation: Das Ätzkalkverfahren, das Kalkhydratverfahren und das Heißaufbereitungsverfahren.

Bei dem Ätzkalkverfahren wird der gemahlene Ätzkalk mit dem Sand gemischt. Die Feuchtigkeit des Sandes, erforderlichenfalls unter weiterem Zusatz von Wasser, bewirkt die Löschung des Kalkes. Das Gemenge wird zu diesem Zweck in Silos 2–24 Stunden lagern gelassen und dann der Presse zugeführt.

Beim Kalkhydratverfahren wird der Kalk vorher in einer Löschtrommel unter Zusatz von Wasser und unter Einwirkung des durch den Löschprozeß in dampfdicht geschlossener Trommel sich entwickelnden Dampfdruckes abgelöscht (Trommel-Löschmethode), oder der Löschprozeß vollzieht sich in sogenannten Löschkästen, die nach Verlöschung mit Wasser in den Härtekessel gebracht werden, um dort noch der Einwirkung hochgespannten Dampfes 8–10 Stunden lang ausgesetzt zu werden. (Kasten-Löschmethode.) Der nach der Trommel- oder Kasten-Löschmethode abgelöschte Kalk (trockenes Kalkhydrat) wird dann pulverisiert, das mehlfeine Kalkpulver dem Sande in richtigem Verhältnis zugesetzt, in den entsprechenden Apparaten gemischt und zu Steinen verpreßt.

Beim Heißaufbereitungsverfahren werden abgewogene Mengen gemahlenden Ätzkalkes und abgemessene Mengen trockenen Sandes in einen luftdicht verschließbaren, mit Mischflügeln versehenen Apparat gebracht. Unter Dampfzutritt und Wassergabe wird der Kalk gelöscht und gleichzeitig mit dem Sande innig vermischt. Die Herstellung eines solchen Preßgutes dauert ca. 22–25 Minuten pro Charge; es wird noch heiß sofort auf den Pressen verarbeitet.

Vom Augenblick der Aufgabe des Materials zur Presse ist der weitere Fabrikationsgang bei allen drei Verfahren der gleiche; die Formlinge werden von der Presse durch Arbeiter abgenommen, auf Plateauwagen gesetzt und diese Wagen in die sogenannten Erhärtungskessel geschoben. Bei den nach dem Heißaufbereitungsverfahren hergestellten Formlingen ist aber speziell darauf zu achten, daß die Formlinge sofort nach dem Pressen in den Härtekessel kommen, da, wenn sie an der Luft stehen bleiben und dadurch abkühlen, eine Unterbrechung des chemischen Bindeprozesses stattfindet, und die Steine an den beiden Schmalseiten eine $\frac{1}{2}$ –1 mm starke gelbbraune Schicht erhalten, welche eine Verkieselung im Härtekessel nicht mehr zuläßt. Diese Schicht blättert nach dem Härten bei Berührung leicht ab und ergibt einen Stein

mit bruchförmigen Stirnflächen. Bei der Herstellung des Preßgutes, ganz gleich nach welchem Verfahren, ist besonders darauf Gewicht zu legen, daß der Kalk abgewogen und der Sand abgemessen oder abgewogen wird und nicht, wie heute noch vielfach geschieht, die Mischung nach Gutdünken, z. B. aus einer Schaufel Kalk und 3 Schaufeln Sand, hergestellt wird, da so niemals ein gleichmäßiges Preßgut erzielt werden kann.

Über den Härteprozeß nun, welcher darin besteht, daß die Formlinge in einen dampfdicht verschließbaren Kessel von ca. 15–22 m Länge und 1,8–2 m Durchmesser während 8–10 Stunden einem Dampfdruck von 8 Atmosphären ausgesetzt werden, gibt es zwei Theorien. Die eine nimmt an, daß jedes Sandkorn bei Herstellung des Preßgutes mit einer dünnen Kalkhaut überzogen werden muß, und muß und im Härtekessel dann eine Verkittung stattfindet. Die zweite denkt sich die Hohlräume zwischen den einzelnen Sandkörnern mit Kalk ausgefüllt, welcher dann die Verkittung besorgt. Beide Theorien sind nur ganz vage Hypothesen ohne jegliche praktische Grundlage und ohne Erläuterung des chemischen Vorganges; dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß sie von Laien aufgestellt wurden. Der bei der Erhärtung sich abspielende chemische Vorgang läßt sich nun in einfacher und einwandfreier Weise auf Grund meiner mehrjährigen eingehenden Untersuchungen, welche ich nach Sichtung des umfangreichen Materials veröffentlichten werde, in großen Zügen, wie folgt, erklären:

„Durch den in dem Härtekessel herrschenden Druck bzw. die Temperatur wird ein Teil der Kieselsäure, und zwar derjenige, welcher sich von Natur aus leicht aufschließen läßt, in den gelatinösen bzw. kolloidalen Zustand übergeführt. Auf diese Kieselsäure wirkt nun unter gleichzeitiger Bindung von Wasser das im Formling vorhandene Kalkhydrat ein, und es entsteht ein Calciumhydrosilikat, $\text{CaH}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches die Härte des Steines verursacht.“

Auf Grund dieser Theorie ist es nun erklärlich, warum man weder mit ganz geringem Kalkzusatz, noch mit sehr hohem Kalkzusatz Steine machen kann. Es ergibt sich aus dem Gesagten ohne weiteres, daß der Kalkzusatz abhängig ist von der Menge der in dem Sande enthaltenen löslichen Kieselsäure und es ergibt sich ferner, wie durch Versuche bestätigt wurde, daß der beste Stein ein solcher ist, in dem die Mengen des Kalkhydrates und der aufschließbaren Kieselsäure in molekularem Verhältnis stehen. Daraus erklärt sich dann auch, warum man mit reinem Quarzsand und Kalk, wie die Erfahrung lehrt, keinen Stein herstellen kann, da die reine kristallisierte Kieselsäure nicht auf diesem Wege aufzuschließen ist, so daß eine chemische Verbindung zwischen Kalk und Kieselsäure nicht erfolgen kann. Der Sand, welcher am meisten zur Fabrikation von Kalksandsteinen Verwendung findet, ist Feldspatsand; er enthält im Durchschnitt 5–7% lösliche Kieselsäure, welcher ein Zusatz an Kalk bei einem Gehalt an CaO von durchschnittlich 85% von 4–5 Zentnern pro $2\frac{1}{2}$ cbm Sand entspricht, ein Verhältnis, das durch die Praxis vollkommen bestätigt wird. Durch meine Theorie wird auch das über das Wasser Gesagte verständlich; denn, wenn man ein Wasser, das hart ist,

also viel Kalk enthält, zur Fabrikation verwendet, so kann dieses infolge seines Kalkgehaltes beim Härteprozeß nicht mehr chemisch gebunden werden. Auch ergibt sich jetzt, warum die Formlinge beim Heißaufbereitungsverfahren sofort in den Härtekessel kommen müssen, denn bei der Heißaufbereitung wird die chemische Reaktion schon angebahnt und darf dann nicht mehr unterbrochen werden. Es ist vor allen Dingen darauf Gewicht zu legen, daß der Dampfdruck in dem Härtekessel keine Schwankungen erfährt, wie das heute noch vielfach bei den Fabriken der Fall ist, die des Nachts ihre Steine härten. Es empfiehlt sich daher, Registriermanometer für jeden Härtekessel anzubringen, um eine Kontrolle über den Heizer ausüben zu können, da ihm ja dann leicht nachzuweisen ist, ob der Druck gleichmäßig gewesen ist oder nicht.

Wenn auch die Mängel, die die Kalksandsteinfabrikation aufweist, heute noch groß sind, so ist doch zu hoffen, daß sie mit Hilfe der Chemie beseitigt werden. Die ganze Fabrikation, beruht wie aus meinen Ausführungen hervorgeht, auf rein chemischer Basis; wenn man das berücksichtigt, ist dem Kalksandstein sicher eine große Zukunft beschieden.

Zur Verkokungsprobe.

Von C. BENDER - Wiesbaden.

(Eingeg. d. 14./12. 1905.)

In dieser Zeitschrift 17, 737 (1904) befindet sich eine Verbesserung der Verkokungsprobe, die sogen. „Bochumer Methode“ beschrieben, über welche ich mir einige Bemerkungen gestatte.

Die Verkokungsprobe verlangt, daß die betreffende Substanz bei Luftabschluß erhitzt wird. Muck hat schon aus diesem Grunde vermutlich angegeben, daß man zur Ausführung einen neuen Platintigel nehmen solle, damit nach Entweichung der flüchtigen Bestandteile der Deckel durch glattes Aufliegen auf den Rand des Tiegels einen Zutritt von Luft verhindert. Es muß demnach eigentümlich berühren, wenn bei der Bochumer Methode ein durchbohrter Deckel verwendet wird, so daß also nach der Entweichung der flüchtigen Bestandteile die Luft in das Innere des Tiegels zu der noch glühenden Kohle gelangen kann, und so eine Verbrennung des Koksrückstandes möglich ist. Wenn nun auch vielleicht bei dem schwer verbrennlichen westfälischen Koks hierdurch kein bemerkenswerter Fehler entsteht, so wird doch bei anderen Brennstoffen, die einen mehr porösen Koks hinterlassen, ein Weiterbrennen des Rückstandes stattfinden, so daß dann niedrigere Koksausbeuten erhalten werden. Es ist daher die Bochumer Methode nur mit Vorsicht anzuwenden.

Zur Probenahme. Betreffs der Probenahme wird in einem andern Artikel davon gesprochen, die Probe von einem beladenen Wagen zu nehmen; diese Art der Probenahme ist als durchaus unzulässig zu bezeichnen. In einzelnen Fällen, wo das Probegut vollständig gleichförmig ist, mag man es vielleicht hingehen lassen, allein dann kann man schließlich eine beliebige Menge vom Ganzen als Probe gelten lassen. Bei allen

Stoffen aber, die nur einigermaßen ungleichförmig sind, ist ein solches Verfahren ganz unzulässig, und gerade bei diesen kommt das Probenehmen in Betracht. Bei vielen Kohlenwagen kann man schon sehen, hauptsächlich bei gemischten Kohlen, daß die Kleinkohlen zuerst in den Wagen gestürzt und die Stückkohlen dann schön oben auf gelegt werden, so daß es aussieht, als ob der ganze Wagen aus lauter Stückkohlen bestände, nun möchte ich wissen, wie man auch nur annähernd von einem solchen beladenen Wagen eine Probe nehmen kann. Eine Probe, die aber nicht dem Ganzen entspricht, hat doch absolut gar keinen Wert. Eine richtige Probe kann nur beim Abladen oder Aufladen eines Wagens genommen werden, aber kaum vom beladenen Wagen selbst, außer im oben angegebenen Fall. Es muß immer die so und so vielste Schaufel beim Ab- oder Aufladen auf die Seite geworfen werden, und zwar darf hierbei keine Auswahl stattfinden, auch ist es zu vermeiden, daß die abgeworfenen Schaufeln von denselben Stellen des Wagens genommen werden, sondern sie müssen in gewisser systematischer Reihenfolge entnommen werden. Ich glaube zwar, daß es Probenehmer gibt, die auf den beladenen Wagen klettern und an einigen Stellen Stückchen abklopfen, das gibt aber keine Durchschnittsprobe, sondern ist rein gar nichts und erinnert an Chemiker, die nie aus dem Laboratorium gekommen sind. Es ist überhaupt merkwürdig, daß eine genaue und ausführliche Beschreibung des Probenehmens in fast allen Lehrbüchern fehlt, und das ist doch der erste Schritt einer brauchbaren Analyse¹⁾.

Analytisches aus der Superphosphatindustrie.

Von LUDWIG SCHUCHT - Vienenburg.

(Eingeg. d. 22./12. 1905.)

Im Anfange der 60er Jahre, in der Entwicklung der Superphosphatfabrikation, hatte man noch einen unklaren Begriff vom Superphosphat und dokumentierte dies auch durch den Ausdruck „sogenanntes Superphosphat“, das man für ein Gemisch von schwefelsaurem Kalk und Phosphorsäurehydrat hielt. (S. R. Weber, Pogg. Ann. 109, 505.)

Eine Analyse eines Superphosphats von damals lautete:

29,15%	HO,
16,15%	wasserlösl. 3HO, PO ₅ ,
0,50%	CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ , KO als wasserlösl. phosphorsaure Salze,
2,19%	unlösliche 3HO, PO ₅ ,
1,01%	CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ als unlösliche phosphorsaure Salze,
42,00%	CaO, SO ₃ ,
2,49%	Ton und Sand,
6,51%	Organische Bestandteile und Kohle
100,00.	

Wir wollen aus dieser Analyse die Wasserbestimmung näher besprechen. Man trocknete damals etwa 3 g der Probe bei 160—180°; der

¹⁾ Über das Probenehmen in metallurgischen Betrieben vgl. J u o n, diese Z. 17, 1544. R.