

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 17.

## Zur Kenntniss der granulirten Hohofenschlacken. Von G. Lunge.

Bekanntlich sind gewisse basische Hohofenschlacken ein sehr gutes Material zur Cementfabrikation, als „hydraulischer Zuschlag“ zu Luftkalk, in welchem Falle sie eine den Puzzolanen ähnliche Rolle spielen. Ebenso bekannt ist es, dass es für diesen Zweck keineswegs gleichgültig ist, ob diese Schlacken in gewöhnlicher Weise allmählich erkalten und nachträglich gemahlen werden, oder ob man die Schlacken „granulirt“, d. h. sie im feuerflüssigen Zustande durch Einlaufen in bewegtes, kaltes Wasser zum plötzlichen Erstarren bringt. Nur wenn sie auf diesem Wege behandelt worden sind, nehmen sie hydraulische Eigenschaften an.

Es fragt sich nun, woher dieser Unterschied stammt. Man wird von vorn herein zu der Annahme neigen, dass bei der plötzlichen Abkühlung eine andere Molekulargruppierung als beim allmählichen Erkalten entsteht, und dass im ersten Falle labilere Verbindungen bestehen bleiben oder zu Stande kommen, welche mit dem Luftkalk eher in chemische Reactionen eintreten, als die beim langsameren Erkalten gebildeten stabileren Silikate. Es war aber auch nicht von vornherein als ausgeschlossen anzusehen, dass bei dem Einfliessen der Schlacken in Wasser ein Theil desselben mit den Silikaten in chemische Verbindung trete und sich zeolithähnliche Verbindungen bilden, wie solche im Trass und den Puzzolanen durch die Untersuchungen von Lunge und Millberg<sup>1)</sup> nachgewiesen worden sind.

Um für diese Fragen wo möglich eine Entscheidung herbeizuführen, wurden die L. von Roll'schen Eisenwerke in Choindez (Schweizer Jura) ersucht, eine und dieselbe Partie Schlacken theilweise in gewöhnlicher Weise erkalten zu lassen, theilweise zu granuliren, wie dies für die Fabrikation von Schlackencement im Grossen geschieht. Dies geschah auch, und wurden mir grössere Muster von beiden Sorten überlassen, wofür auch an diesem Orte der oben genannten Firma bester Dank ausgesprochen sei.

Die ersten Versuche mit diesen Schlacken wurden schon 1897 in unserem Laboratorium von Herrn K. A. Ouchterlony gemacht. Obwohl diese Untersuchung während der durch Krankheit verursachten Abwesenheit des Verfassers ausgeführt und unvollendet abgebrochen werden musste, weil Herr O. einen neuen Wirkungskreis antrat, so sei doch Folgendes daraus angeführt.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Granulirte	Nicht granulirte
Uunaufgeschlossenes .	0,60	0,29
Si O <sub>2</sub> . . . . .	26,07	26,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	24,06	25,10
Ca O . . . . .	46,24	45,20
Ca S . . . . .	1,33	1,53
Mg O . . . . .	0,86	0,72
Glühverlust . . . . .	0,00	0,00
	99,16	98,94

Alkalien wurden nicht bestimmt. Molybdän, Titan, Mangan, Phosphorsäure wurden nicht gefunden; von Eisen eine schwache Spur.

Wie zu erwarten, stellten sich keine grösseren Unterschiede heraus, als bei der Analyse verschiedener Partien derselben Schlacke normal eintreten können. „Glühverlust“ wurde in beiden Fällen nicht beobachtet; doch ist jetzt nicht mehr festzustellen, auf welchem Wege die Operation ausgeführt wurde (vgl. unten).

Von beiden Schlackenarten wurden nun immer Muster von 1 g in Platinschalen mit 50 g des gleich zu erwähnenden Lösungsmittels behandelt, durch gehärtete Filter filtrirt und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wurde in mit Salzsäure beschickten Porzellanschalen aufgefangen; die ausgeschiedene Kieselsäure wurde mit Flussäure auf ihre Reinheit geprüft. Die in der angewendeten Natronlauge etc. schon vorhandene Kieselsäure wurde jedesmal bestimmt und in Abzug gebracht. Das Kochen wurde, um Stossen zu vermeiden, im Luftbade vorgenommen. Neben der in Lösung gegangenen Kieselsäure wurde auch die gelöste Thonerde bestimmt.

Folgende Tabelle zeigt die von Herrn Ouchterlony erhaltenen Resultate. Die Zahlen bedeuten die Procente der Schlacke, welche als Kieselsäure und Thonerde bei der angegebenen Behandlung in Lösung gingen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1897, 393.

Art der Behandlung	Aus granulirter Schlacke gehen in Lösung		Aus nicht granulirter Schlacke gehen in Lösung	
	Si O <sub>2</sub> Proc.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proc.	Si O <sub>2</sub> Proc.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proc.
I. 2 stünd. Kochen mit 30 proc. Natronlauge . . .	8,12 7,53	9,83 9,67	8,61 8,92	11,08 11,17
II. 2 stünd. Kochen mit 10 proc. Natronlauge . . .	0,75 0,69	4,12 3,99	1,15 0,86	— 0,32
III. 6 stünd. Digestion mit 10 proc. Natronlauge auf Wasserbad . . . . .	0,56 0,48 0,57 0,66	5,00 5,30 5,52 5,68	0,66 0,68 0,72 0,81	1,03 1,12 1,07 —
IV. 8 stünd. Digestion mit 10 proc. Natronlauge auf Wasserbad . . . . .	1,46 1,34	0,15 —	6,25 6,32	0,12 0,13
V. 6 stünd. Digestion mit 15 proc. Natronlauge auf Wasserbad . . . . .				

Aus den oben erwähnten Gründen wurde im Winter 1899 auf 1900 die Untersuchung dieses Gegenstandes von Neuem aufgenommen, und die betreffenden Versuche diesesmal von Herrn Niels Oestmann ausgeführt. Zunächst wurden von den grösseren im Laboratorium aufbewahrten Proben der granulirten und nicht granulirten Schlacken von Choindez neue Durchschnittsmuster genommen und in folgender Weise analysirt. Das bei 105° getrocknete Material wurde mit concentrirter Salzsäure aufgeschlossen, auf dem Wasserbade eingedampft, bei 110 bis 115° getrocknet, mit verdünnter Salzsäure digerirt und filtrirt. Im Filtrat wurden die Basen bestimmt; aus dem Rückstande wurde durch längere Digestion bei 100° mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung die Kieselsäure ausgezogen. Der noch verbleibende Rückstand wird als „Unaufgeschlossenes“ bezeichnet und wurde wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht. Die Kieselsäure wurde aus der Sodalösung durch Zusatz von Salzsäure und Eindampfen zur Trockne bestimmt. Zur Bestimmung des Schwefelcalciums wurden ca. 2 g der Substanz mit Kalumnitrat und Soda geschmolzen und in bekannter Weise die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt. Die Bestimmung des (nach dem Trocknen bei 105° noch vorhandenen) Wassers konnte nicht einfach durch Glühen im Tiegel geschehen, weil dabei auch CaS oxydiert worden wäre. Es wurde also über die in einem Verbrennungsrohre befindliche Substanz bei stärkst möglicher Heizung des Verbrennungsofens ein vollständig getrockneter und kohlensäurefreier Luftstrom geleitet und das ausgetriebene Wasser durch Absorption im Chlorcalciumrohr bestimmt. Ein Controllversuch, bei dem bei ganz gleicher Behandlung die austretende Luft durch Natriumcarbonatlösung geleitet wurde, zeigte, dass die letztere

keinerlei Schwefelverbindungen aufgenommen hatte, dass also die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres nur auf Aufnahme von Wasser zurückzuführen war.

Folgendes sind die Ergebnisse der Doppelanalysen beider Arten von Schlacke:

	Granulirte		Nicht granulirte	
Unaufgeschlossenes	0,72	0,84	0,98	1,10
Si O <sub>2</sub>	23,88	23,60	23,29	23,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,36	24,20	24,64	24,82
Ca O	47,17	47,14	46,38	46,40
Ca S	1,82	1,82	1,79	1,79
Mg O	0,73	0,73	0,81	0,81
H <sub>2</sub> O	1,06	1,25	1,21	1,17
	99,24	99,58	99,10	99,59

Alkalien wurden nicht bestimmt. Molybdän, Titan, Eisen und Phosphorsäure wurden nicht gefunden, Mangan nur in Spuren.

Wie man sieht, sind die Abweichungen der Analysen Oestmann's von denjenigen Ouchterlony's nicht grösser, als man bei der Herstellung neuen Analysematerials aus einem grossen Durchschnittsmuster erwarten darf. Das neue Material enthält etwas weniger Kieselsäure und ein wenig mehr Kalk als das frühere; die einzige wesentliche Abweichung ist die, dass nach dem jetzt eingeschlagenen Verfahren ca. 1 Proc. Wasser nachgewiesen wurde, welches Ouchterlony vielleicht darum entgehen konnte, weil er nur auf „Glühverlust“ arbeitete, wobei die Gewichtsabnahme durch entweichendes Wasser sich mit der Gewichtsaufnahme durch Oxydation und Schwefelcalcium ausgleichen konnte. Aber es ist ja auch trotz der Aufbewahrung in Stöpselflaschen eine gewisse Anziehung und chemische Bindung von Wasser in den zwischen beiden Analysen verflossenen zwei Jahren denkbar, sogar noch eher als die Anwesenheit von chemisch gebundenem Wasser in frischer, nicht durch Einlaufen in Wasser granulirter Schlacke.

Die Hauptsache ist, dass auch in diesem Falle kein irgend erheblicher Unterschied zwischen granulirter und nicht granulirter Schlacke aufgefunden wurde, und dass auch der geringe nach dem Trocknen auf 105° verbleibende Wassergehalt ganz derselbe war, so dass man von der „Zeolith-Theorie“ in diesem Falle jedenfalls absehen muss.

Mit dem neuen Materiale wurden nun ganz in der oben beschriebenen Weise Versuche über Auflösung von Kieselsäure und Thonerde durch Behandlung mit heißen Laugen verschiedener Art und Concentration durchgeführt, deren Ergebnisse wiederum in einer Tabelle zusammengestellt werden.

Art der Behandlung	Gelöst aus granulirter Schlacke			Gelöst aus nicht granulir. Schlacke	
	Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mol Si O <sub>2</sub> auf Mol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Proc.	Proc.		Proc.	Proc.
I. Mit 30 proc. Natronlauge 2 St. gekocht . . . . .	6,93 6,63	(verfehlt) 5,94	? 1,9	7,25 7,25	6,39 6,34
II. Mit 10 proc. Natronlauge 2 St. gekocht . . . . .	1,09 0,88	2,57 2,33	0,72 0,40	1,76 1,48	0,15 0,17
III. Mit 10 proc. Natronlauge 6 St. auf Wasserbad digerirt . . . . .	2,30 2,12	3,43 3,53	1,15 1,03	2,68 2,87	0,13 0,15
IV. Mit 5 proc. Natronlauge 2 St. gekocht . . . . .	1,92 1,80	2,63 2,74	1,25 1,13	2,49 2,74	0,12 0,11
V. Mit 5 proc. Natronlauge 6 St. auf dem Wasserbade digerirt . . . . .	3,53 3,00 3,52	4,12 4,81 4,91	1,47 1,08 1,23	4,25 4,46 4,46	0,31 0,28 —
Desgl. neue Substanz . . . . .	3,52	4,40	1,37	4,40	—
VI. Mit 5 proc. Natriumkarbonatlös. 2 St. gekocht . . . . .	1,26 1,15	— —	— —	4,68 4,70	— —
VII. Mit 5 proc. Natriumkarbonatlös. 6 St. auf Wasserbad . . . . .	1,19 1,14	— —	— —	5,06 5,08	— —
VIII. Mit 10 proc. Natriumkarbonatlös. 2 St. gekocht . . . . .	1,94	—	—	6,93	—

IX. Nach den früheren Untersuchungen von Lunge und Millberg lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass die Wirkung der Natriumkarbonatlösung sich nur auf freie Kieselsäure erstrecken werde. Um darüber ins Klare zu kommen, wurden neue Proben von granulirter Schlacke zuerst mit 5 proc. Sodalösung und der Rückstand dann mit 5 proc. Natronlauge je 6 Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Die Sodalösung nahm in einem Falle 0,88—0,80, im anderen 1,07—1,16 Proc. Si O<sub>2</sub> auf, was mit Versuchsreihe VII stimmt. Die Natronlauge nahm dann aus dem Rückstande im ersten Falle 2,33 Proc. Si O<sub>2</sub> und 3,31 Proc. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, im zweiten 2,45 Proc. Si O<sub>2</sub> und 3,11 Proc. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf; beide zusammen also ca. 3,5 Proc. Si O<sub>2</sub> und 3,2 Proc. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Summe der Kieselsäure stimmt mit derjenigen, welche durch directe Behandlung mit 5 proc. Natronlauge in Lösung geht (Vers. V), und würde dies dafür sprechen, dass in der That in der granulirten Schlacke ca. 1 Proc. Kieselsäure im freien Zustande und ca. 2,4 Proc. als leicht aufschliessbares Silikat vorhanden sei. Aber das Verhältniss der in Lösung gegangenen Thonerde zur Kieselsäure stimmt jetzt nur dann mit der Versuchsreihe V, wenn wir die durch Natriumkarbonat ausgezogene Kieselsäure bei Seite lassen und nur die nachträglich durch Natronlauge gelöste

Kieselsäure in Rechnung ziehen; dann kommt auf 1 Mol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,33 Mol. Si O<sub>2</sub>. Wollten wir hier die gesammte bei beiden Behandlungen in Lösung gegangene Kieselsäure berücksichtigen, so würden auf 1 Mol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fast 2 Mol. Si O<sub>2</sub> kommen. Ein sicherer Schluss lässt sich hier nicht ziehen.

Schliesslich wurden noch Versuche mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) angestellt, aber es stellte sich heraus, dass diese 24,5 bis 27,4 Proc. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Lösung bringt und ebenso stark aufschliessend wie concentrirte Säure wirkt, also zu feineren Unterscheidungen nicht geeignet ist.

Bei Betrachtung der von Ouchterlony und von Oestmann angestellten Versuche werden wir zunächst wohl die mit 30 proc. Natronlauge angestellten ausscheiden müssen. Dieses Reagens greift beide Arten von Schlacken so stark an, dass wir uns schon der Wirkung des Schmelzens mit Soda annähern und feinere Unterschiede verschwinden müssen. Es ist deshalb auch kein Werth darauf zu legen, dass hierbei anscheinend von der nicht granulirten Schlacke sogar etwas mehr als von der granulirten angegriffen worden ist; der Unterschied ist so gering, dass er auf Zufällen beruhen kann. Bei Behandlung mit 10 proc. Natronlauge fanden beide Chemiker, dass aus der granulirten Schlacke relativ wenig Kieselsäure und viel Thonerde in Lösung ging, dagegen aus der nicht granulirten Schlacke viel weniger Thonerde; bei Oestmann's Versuchen in der That eine ganz unbedeutende Menge. Die Digestion auf dem Wasserbade wirkt hier, wie auch bei anderen Laugen, ebenso gut wie das Kochen und giebt, weil sie viel länger fortgesetzt wurde, erheblich mehr gelöste Thonerde, bei Oestmann auch viel mehr Kieselsäure. Von dem Letzteren habe ich auch Versuche mit verdünnteren Laugen anstellen lassen können, die mir ein noch klareres Bild zu geben scheinen und in der That bei gleichartiger Behandlung sogar mehr Kieselsäure und Thonerde als die 10-proc. Lauge in Lösung brachten. Ganz durchgängig stellt es sich dabei heraus, dass aus nicht granulirter Schlacke mehr Kieselsäure als aus granulirter Schlacke, aber äusserst wenig Thonerde gelöst wird.

Halten wir nun dazu, dass nach den Versuchen beider Chemiker mit Natriumkarbonatlösung, welche wohl im Wesentlichen nur auf freie Kieselsäure einwirken wird, aus der nicht granulirten Schlacke 4—5 mal soviel Kieselsäure als aus der granulirten gelöst wird, so werden wir wohl zu folgendem Aussprache berechtigt sein:

Die von uns untersuchte granulirte Hohofenschlacke unterscheidet sich von der aus dem gleichen Abstich erhaltenen, langsam erkalteten Schlacke dadurch, dass die erstere (granulirte) nur sehr wenig freie Kieselsäure, dagegen eine ziemlich grosse Menge von durch 10 bis 5 proc. Natronlauge aufschliessbarem Silikat enthält, während die letztere (nicht granulirte) eine ganz erhebliche Menge von freier Kieselsäure, dagegen äusserst wenig durch obige Lauge aufschliessbares Aluminiumsilikat enthält.

Ich bezeichne hier mit „freier Kieselsäure“ der Kürze wegen eine solche, welche schon durch Natriumcarbonat aufgelöst wird, also entweder wirklich frei oder in ganz besonders loser chemischer Bindung vorhanden ist.

Wenn auch zuzugeben ist, dass ähnliche wie die oben beschriebenen Versuche noch mit Schlacken anderer Herkunft angestellt werden sollten, und dass durch Obiges ein tieferer Einblick in den Unterschied der chemischen Constitution beider Arten von Schlacke noch nicht erreicht worden ist, so ist jedenfalls das Vorhandensein eines solchen Unterschiedes jetzt wohl als nachgewiesen zu betrachten.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### Ueber die Wirkungsweise des Alkalis in der Indigoküpe.

(Dritte Mittheilung über Indigofärberei.<sup>1)</sup>

Von A. Binz und F. Rung.

Über die Abhängigkeit der Indigofixation von der Alkalität der Küpe liegen noch keine quantitativen Bestimmungen vor. Ein gewisser Überschuss von Alkali über die vom Indigweiss gebundene Menge ist nothwendig, und in der unlängst erschienenen, vortrefflichen Untersuchung der Badischen Anilin- und Soda-fabrik sind diejenigen Mengen Alkali mitgetheilt<sup>2)</sup>, welche den verschiedenen Erfordernissen der Küpenführung gerecht werden. Übersteigt aber jener Überschuss ein gewisses Maass, so wirkt er schädlich, besonders im Falle des Ätznatrons. Der ungünstige Einfluss der Natronlauge im Vergleich mit dem Kalk beruht zunächst darauf, dass Lösungen von Indigweissnatrium dem Luftsauerstoff

ein viel rascheres Eindringen von der Küpenoberfläche her gestatten als solche von Indigweisscalcium<sup>3)</sup>; das ist einer der Gründe, weshalb man mit Vorliebe Kalk anwendet. Zwar könnte man der Sauerstoffdiffusion durch Zusatz von Reductionsmitteln vorbeugen und so die Natronlaugeküpe nutzbar machen; aber es besteht noch eine zweite Gefahr, die nämlich, dass ein Zuviel an Natronlauge das Erzielen tiefer Färbungen erschwert. Bei der Zinkstaub- und bei der Ferrosulfatküpe wird allgemein mit Kalk gearbeitet. Bei der Hydrosulfitküpe dagegen ist man aus bestimmten Gründen auf Natronlauge angewiesen. Für diese Küpe ist also die Frage, um wieviel durch steigende Mengen Natronlauge die Tiefe der Ausfärbung herabgemindert wird, von praktischer Bedeutung, und wir sind deshalb in vorliegender Arbeit dieser Frage näher getreten. Dabei leitete uns ausserdem ein rein theoretisches Interesse, welches die Ansichten verschiedener Forscher über das Zustandekommen der Küpenfärbung betrifft. Witt<sup>4)</sup> fasst bekanntlich das Aufziehen der Farbstoffe auf die Faser als Lösungsscheinung auf. Nach Gnehm ist das Färben ein complexer Vorgang; im Falle der Küpe nehmen er und Rötheli Adsorption an<sup>5)</sup>, im Sinne der mechanischen Färbetheorie von v. Georgievics. Letzterer schliesslich hat auf eine chemische Vereinigung des Indigweiss mit der Faser geschlossen<sup>6)</sup>. Welcher Auffassung man auch den Vorzug geben mag — zur Beurtheilung des Problems erschien es uns nicht ohne Belang zu untersuchen, inwieweit durch Alkali das Zustandekommen der Küpenfärbung erschwert wird.

Bei der experimentellen Ausführung wurde zunächst von der Hydrosulfitküpe selber abgesehen, da die Anwesenheit von Natriumhydrosulfit neben Indigweissnatrium und Natriumhydroxyd in der Küpe eine klare Einsicht in die Wirkungsweise des letzteren verhindern könnte. Wir beschränkten uns darauf, Lösungen von Indigweisscalcium und solche von Indigweissnatrium mit und ohne einen Überschuss von Ätznatron in Bezug auf ihre färberische Ausgiebigkeit miteinander zu vergleichen. Die Indigweissnatriumlösungen wurden bereitet durch Zusatz von Ätz-

<sup>1)</sup> Die Erscheinung ist bei verdünnten Küpen, etwa von 0,3 Proc. Indigweiss, deutlicher als bei stärkeren, weil letztere durch den Schaum von Indigokristallen an der Oberfläche besser geschützt sind.

<sup>2)</sup> O. N. Witt. Chem. Technol. d. Gespinnstfasern 1891, S. 373.

<sup>3)</sup> Gnehm und Rötheli diese Zeitschr. 1898, 505. Vgl. auch die lesenswerthe Dissertation des Letzteren.

<sup>4)</sup> v. Georgievics, der Indigo. Leipzig bei Deuticke 1892, S. 49.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1898, 957; 1899, 489, 515.

<sup>2)</sup> „Indigo rein B. A. S. F.“ Ludwigshafen S. 83, 151, 153, 154.