

125. Über den alkalischen Aufschluss von Kaolin zur Gewinnung von Tonerde

Vorläufige Mitteilung

von **W. D. Treadwell** und **H. Schneeberger**.

(13. VIII. 39.)

Der Aufschluss von Tonen durch Zersetzung mit Mineralsäuren ist schon verschiedentlich zur Gewinnung von Aluminiumsalzen und von Tonerde vorgeschlagen worden. Wie *Sokoloff*¹⁾ gezeigt hat, ist zur Erleichterung des Säureangriffes eine vorgängige Entwässerung des Tones bei mässigen Temperaturen wesentlich. Durch die Säurebehandlung können leicht mindestens $\frac{3}{4}$ des im Ton vorhandenen Aluminiums in Lösung gebracht werden, während die Kieselsäure fast vollständig als unlösliches Hydrat zurückbleibt.

Nach *H. Specketer*²⁾ wird die im Ton vorkommende Titansäure von Schwefelsäure leicht, viel weniger dagegen von Chlorwasserstoffsäure gelöst. Mit dem Aluminium geht bei der Säurebehandlung aber auch die Hauptmenge des Eisens in Lösung. Seine Trennung vom Aluminium für technische Zwecke verursacht besondere Schwierigkeiten. Aus der Lösung der reinen Aluminiumsalze soll die Tonerde durch Fällung mit einer Base oder durch pyrogene Zersetzung der trockenen Aluminiumsalze gewonnen werden³⁾.

Ein weiteres Interesse bieten nun sowohl vom rein chemischen, wie auch vom praktischen Standpunkt aus, die alkalisch geführten Aufschlussverfahren der Tone. Versuche in dieser Richtung sind schon wiederholt beschrieben worden, jedoch ohne dass hierbei ein befriedigender Einblick in den Reaktionsmechanismus gewonnen worden ist. Schon im Jahre 1880 hat sich *H. Müller*⁴⁾ den Aufschluss von Ton durch Zersetzung mit Soda und Calciumcarbonat in der Glühhitze schützen lassen. *J. Packard*⁵⁾ benützte zum pyrogenen Aufschluss von Tonen ein Gemisch von Soda und Kalk, welches über 1000° C erhitzt wurde. Dieser Autor gibt an, dass die besten Ausbeuten mit einem Gemisch erzielt werden, welches auf 1 Mol Kieselsäure 2 Mole Kalk und auf 1 Mol Aluminiumoxyd 2 Mole Soda enthält. Diese Angaben sind von *V. Gerber*⁶⁾ und später auch von *H. Specketer*⁷⁾ bestätigt worden. Beide Autoren weisen aber auch auf die grossen Alkaliverluste hin, welche beim Aufschluss nach *Packard* durch die Bildung von alkalihaltigen, unlöslichen Verbindungen entstehen.

¹⁾ Sprechsaal-Archiv 1912 No. 9.

²⁾ Z. physikal. Ch. 110, 514 (1924).

³⁾ *H. Specketer* l. c.

⁴⁾ D.R.P. 12 947.

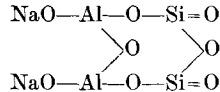
⁵⁾ D.R.P. 182 442 (1902).

⁶⁾ Z. El. Ch. 25, 203 (1919).

⁷⁾ l. c.

Bei Versuchen im Drehrohrofen konnte *Specketer* mit der Reaktionsmischung von *Packard*, welche auf 1100^o—1200^o C erhitzt wurde, bis zu 76 % des vorhandenen Aluminiums in wasserlösliches Aluminat umwandeln, wobei aber 30—50 % des zugesetzten Alkalis in unlösliche Schlacken übergangen.

Etwas weniger grosse Alkaliverluste sind von *V. Gerber* beobachtet worden. Zur Erklärung derselben nimmt *Gerber* an, dass die Soda in der Hitze den Ton zunächst in Nephelin überführt, wobei alles Wasser aus dem Ton entweicht. Der in Wasser unlösliche Nephelin, den wir wie folgt formulieren wollen:



wird nun weiter durch die Einwirkung des Calciumoxyds in unlösliches Calciumsilikat gespalten, wobei aus dem Aluminium wasserlösliches Aluminat entstehen soll.

Da die bisher mitgeteilten Versuche noch kaum einen Einblick in den Reaktionsmechanismus der alkalischen Aufschlussreaktionen der Tone gegeben haben, schienen uns weitere Versuche mit möglichst reinem Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$) erwünscht, bei denen neben dem Einfluss der Temperatur vor allem auch der zeitliche Verlauf des Aufschlusses verfolgt werden sollte.

Für die Struktur des Kaolinites sind verschiedene Formeln vorgeschlagen worden, die sich im wesentlichen auf die Bruttoanalyse stützen. Zum Teil enthalten diese Formeln Strukturelemente, die als wenig wahrscheinlich bezeichnet werden müssen. So nimmt *Pukall*¹⁾ zwischen den Silicium- und Aluminiumatomen Doppelsauerstoffbrücken: —O—O— an und überdies eine direkte Doppelbindung zwischen den Siliciumatomen. Von *Gerber*²⁾ wird dieses Formelbild einer Formulierung von *Zulkowsky*³⁾ vorgezogen, der annimmt, dass zwischen den ungleichen Metallatomen und den beiden Aluminiumatomen einfache Sauerstoffbrücken bestehen. Die vier Metallatome tragen je ein Hydroxyl. Durch diese Verteilung der Hydroxyle würde zwar die stufenlose Wasserabgabe beim Erhitzen am besten erklärt. Die Formel steht aber mit den Röntgenbefunden von *W. Bragg*⁴⁾ im Widerspruch.

Neue Gesichtspunkte für die Strukturformel des Kaolinites sind von der Röntgenanalyse geliefert worden. Nach den Angaben von *W. Bragg*⁵⁾ lassen sich an der Molekel des Kaolinites fünf Molekel-

¹⁾ B. **43**, 2098 (1910).

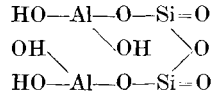
²⁾ *V. Gerber*, Z. El. Ch. **25**, 194 (1919).

³⁾ Chem. Jnd. **22**, 280 ff. (1899).

⁴⁾ Roy. Inst. Gt. Brit., Weekly Evening Meeting, Nov. 1937.

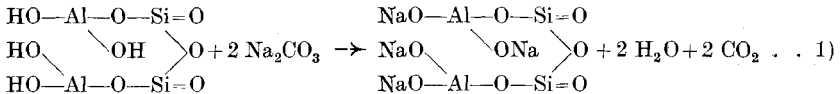
⁵⁾ l. c.

schichten unterscheiden, die repektive mit 6 OH, 4 Al, 4 O + 2 OH, 4 Si, 6 O besetzt sind. Hiernach kann die Strukturformel des Kaolinitis wie folgt geschrieben werden:

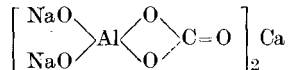


Trotzdem in der Abspaltung des Wassers vom Kaolinit keine Stufenfolge zu bestehen scheint¹⁾, nehmen wir an jedem Aluminiumatom zwei Hydroxyle an, wie es die Röntgenbefunde verlangen. Durch diese Annahme wird nämlich die leichte Bildung von wasserlöslichem Aluminat, welches nach Titrationsstudien aus unserem Laboratorium²⁾ die Formel (OH)₂AlONa besitzen muss, zwanglos erklärt.

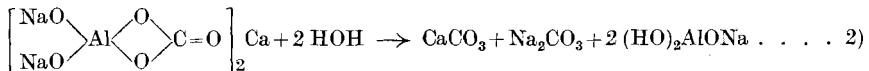
In Anlehnung an *Gruner*³⁾ nehmen wir an, dass der Abbau des Kaolinitis mit Soda über die Bildung von Natriumton im Sinne der folgenden Gleichung erfolgt:



Hierauf stellen wir uns vor, dass das Calciumcarbonat unter Bildung von Orthosilicat⁴⁾ und Entwicklung der entsprechenden Menge Kohlendioxyd die Siliciumatome absprengt. Es ist aber auch eine Einwirkung des Calciumcarbonats auf den Aluminatrest zu erwarten und zwar unter Bildung eines Carbonatosalzes des Calciums im Sinne der folgenden Formel:



Durch die Einwirkung von Wasser müsste nun dieses Carbonatosalz glatt in Calciumcarbonat und das lösliche Aluminat (HO)₂AlONa zerfallen:



Unsere Annahmen über den Reaktionsverlauf des Tonabbaus werden gestützt durch die Menge des Kohlendioxyds, welche wir bei der Zersetzung beobachtet haben. Sie erklären, dass 2 Mole Soda auf 1 Al₂O₃ benötigt werden und weiter erklären sie die günstige Wirkung eines Überschusses an Calciumcarbonat.

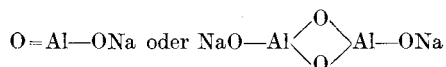
1) Sokoloff l. c.

2) Treadwell und Zürcher, *Helv.* **15**, 980 (1932).

3) *Z. anorg. Ch.* **182**, 328 (1929).

4) Vergl. *P. Niggli*, *Z. anorg. Ch.* **98**, 304 (1916); siehe auch *Weyer*, *Zement* **20**, 560 (1931).

Die Bildung des leicht hydrolysierbaren Aluminium-carbonat-salzes scheint die Voraussetzung dafür zu sein, dass mit Wasser das leichtlösliche Aluminat $(\text{HO})_2\text{AlONa}$ gebildet werden kann, während das Silicium als Orthosilikat ungelöst bleibt. In der Tat zeigen die wässrigen Auszüge bei der elektrometrischen Titration den für $(\text{HO})_2\text{AlONa}$ typischen Aluminatsprung, während dies bei Aluminaten von der Struktur:



nicht der Fall wäre¹⁾).

Wenn die obigen Annahmen zutreffen, so liegt es auf der Hand, dass der Aufschluss des Tones in Abweichung von den bisherigen Vorschlägen zur Schonung des Calciumcarbonates und der entstehenden Carbonatkomplexe bei mässiger Temperatur ausgeführt werden sollte. Bei Anwendung von zu hoher Temperatur besteht auch die Gefahr der Bildung von unlöslichen Alumosilikaten und Gläsern, die eben den gefürchteten Alkaliverlust verursachen.

Es fragt sich nun noch, wie das Calciumcarbonat in möglichst aktiver Form zur Einwirkung gebracht werden kann. Hier kommt uns nun die Eigenschaft der Soda und des Calciumcarbonats zu-statten, von etwa 800° C an homogene Schmelzen zu bilden. Die phasenehemischen Eigenschaften dieser Schmelzen sind von *P. Niggli*²⁾ eingehend studiert worden. In der erstarrten Schmelze hat *Niggli* das Doppelsalz: $\text{CaCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$ nachgewiesen. Er machte auch die wichtige Beobachtung, dass Calciumoxyd im Gegensatz zum Calciumcarbonat in der Sodaschmelze nicht löslich ist.

Zur Erklärung der leichten Schmelzbarkeit des Salzgemisches und seiner Beständigkeit im Schmelzfluss nehmen wir die Bildung eines mässig stabilen Carbonatokomplexes: $[\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]''$ in der Schmelze an. Demzufolge war zu erwarten, dass die Tension des Kohlendioxyds der Schmelze merklich kleiner sein würde, als diejenige von reinem Calciumcarbonat.

Zur Prüfung dieser Frage haben wir Proben von reinem Calciumcarbonat und gepulvertem $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ in zwei dicht nebeneinander liegenden Röhren in einem Ofen unter genauer Kontrolle der Temperatur erhitzt und über das Salzgemisch in beiden Röhren einen langsamen Wasserstoffstrom von genau gleicher Geschwindigkeit (erzeugt mit zwei in Serie geschalteten elektrolytischen Zersetzern) geleitet. Der Partialdruck des Kohlendioxyds in den Endgasen musste dann der Tension desselben über den Salzpulvern entsprechen.

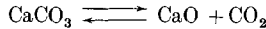
¹⁾ *Treadwell* und *Zürcher* l. c.

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **98**, 286 (1916).

Die sorgfältigen Tensionsmessungen an Calciumcarbonat von *Androssow*¹⁾ und von *Tamaru*, *Siomi* und *Andati*²⁾ lassen sich mit Hilfe der thermischen Daten von *H. Ulich*³⁾ gut darstellen durch den Ansatz:

$$\log p \text{ (mm)} = -\frac{8662}{T} + 10,442 \dots \dots \dots 3)$$

die resultierende Wärmetönung der Reaktion:



ergibt sich aus Gleichung 3) zu:

$$Q = 4,579 \cdot \frac{d \log p}{d 1/T} = 39,7 \text{ Kcal.} \dots \dots \dots 4)$$

Unsere Messungen mit reinem Calciumcarbonat ergaben nun Werte, welche befriedigend mit Gleichung 3) übereinstimmten, woraus zu ersehen war, dass sich bei unseren Strömungsversuchen die Gleichgewichtsdrucke einstellen konnten.

An dem fein gepulverten Doppelsalz: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ wurden die folgenden Tensionswerte beobachtet:

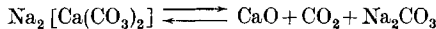
Tabelle 1.

<i>T</i>	953	973	1003	1023
<i>p</i> (mm)	12,1	17,5	32,8	50,0

Diese Tensionswerte lassen sich durch den folgenden linearen Ausdruck darstellen:

$$\log p \text{ (mm)} = -\frac{10100}{T} + 8,769 \dots \dots \dots 5)$$

Die zugehörige Wärmetönung der Reaktion:



ergibt sich aus 5) unter Benützung von 4) zu 46,2 Kcal.

Zu unseren Aufschlussversuchen wurde ein Kaolin verwendet, welcher in Molprozenten die folgende Zusammensetzung besass:

$$\begin{array}{ll} \text{Al}_2\text{O}_3 = 20,2\%; & \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,26\% \\ \text{SiO}_2 = 39,8\%; & \text{H}_2\text{O} = 39,6\% \end{array}$$

entsprechend der Formel: Al_2O_3 , 0,013 Fe_2O_3 , 1,97 SiO_2 , 1,96 H_2O . Bei einer mild geführten rationellen Analyse des Kaolins ging die Einwaage praktisch vollständig in Lösung, ohne einen sandigen Rückstand zu hinterlassen.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **116**, 81 (1925).

²⁾ Z. physikal. Ch. **157**, 447 (1931).

³⁾ Lehrbuch der physikal. Chem., S. 120 (1938).

Orientierende Versuche hatten ergeben, dass eine Aufschlussmischung von 3 Molen Soda + 5 Molen Calcit auf 1 Mol Kaolinit im Temperaturbereich von 850—900° C. eine optimale Ausbeute an löslichem Aluminat ergibt.

Zur Prüfung der Aufschlüsse wurden die Sintermassen jeweils mit heissem Wasser ausgelaugt und dann die Lösung abfiltriert. Zur Fällung der Tonerde wurde die teilweise neutralisierte Lösung bei ca. 70° C mit Kohlendioxyd gesättigt, wobei das Aluminiumhydroxyd quantitativ gefällt wurde. Nach scharfem Glühen wurde der schnee- weisse Niederchlag als Al_2O_3 gewogen. Weder in dem wässrigen Auszug noch in dem gefällten Aluminiumhydroxyd konnten Spuren von Eisenverbindungen nachgewiesen werden.

In dem wässrigen Auszug konnte sowohl das Aluminat, als auch die Soda befriedigend mit 0,5-n. HCl elektrometrisch titriert werden.

Der Kieselsäuregehalt der Lauge wurde bei grösserem Gehalt durch Eindampfen mit Salzsäure, bei kleinen Gehalten kolorimetrisch mit Molybdat bestimmt.

Experimentelle Ergebnisse der Aufschlüsse.

1. Einfluss der Menge des Aufschlussmittels: Die konstante Aufschlussmischung: 3 Mole Soda + 5 Mole Calciumcarbonat wurde in steigenden Mengen einem Mol Kaolinit zugesetzt und die Mischung zum Aufschluss je 2 Stunden bei 850—900° C gesintert. In der folgenden Tabelle 2 sind die erhaltenen Ausbeuten an Aluminat zusammengestellt.

Tabelle 2.

Anzahl Mole der angew. Aufschlussmischung	4	5	6	7,2	8	10	12	16	20
Prozente Al_2O_3 in Lösung	18,3	37,8	59,5	68,8	68,2	66,9	64,8	63,5	63,2

Fig. 1 zeigt die graphische Darstellung dieser Versuche. Wie man sieht, ergab eine Mischung von 1 Mol Kaolinit + 3 Mole Soda + 5 Mole Calciumcarbonat eine maximale Ausbeute an gelöster Tonerde von 68%. Ein grösserer Zusatz von Aufschlussmischung scheint die Bildung von Alumosilikat und Polysilikaten zu begünstigen.

Auch mit Mischungen von Calciumoxyd + Soda wird in dem angewandten Temperaturgebiet eine starke Zersetzung des Tones erzielt. Es zeigte sich aber, dass Aufschlüsse, bei denen an Stelle von Calciumcarbonat die äquivalente Menge Calciumoxyd verwendet wurde, eine ca. 30% geringere Ausbeute an Aluminat ergaben. Um-

gekehrt konnten Aufschlüsse mit Kalk-Soda-Gemischen durch Überleiten von Kohlendioxyd merklich verbessert werden.

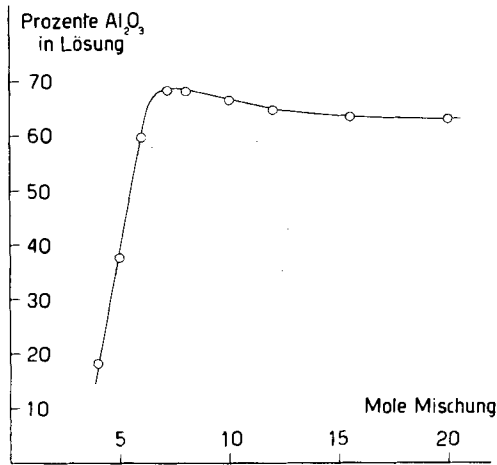


Fig. 1.

2. Einfluss der Temperatur auf den Aufschluss mit der optimalen Mischung: Den Einfluss der Temperatur auf den Aufschluss mit der optimalen Mischung zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Temp. in °C.	Prozente gelöste Substanz		
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂
700	5,6	—	2,6
740	8,2	86,6	3,2
780	41,1	—	—
800	61,2	82,4	4,0
830	74,2	—	—
850	78,3	76,5	2,5
880	81,1	—	1,8
900	82,4	69,8	1,1
950	84,2	65,8	1,0
1000	83,6	62,7	—

In der erhaltenen Aluminatlösung wurde neben der Tonerde auch noch der Alkaligehalt (Soda) und die Kieselsäure bestimmt. Fig. 2 zeigt die graphische Darstellung der Resultate. Bei diesen Versuchen wurden die Proben je 2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt. Wie man sieht, geht der Angriff des Tones von 750° C an rasch vonstatten. Dies ist nach Sokoloff¹⁾ die Temperatur,

¹⁾ l. c.

bei der auch eine rasche und vollständige Entwässerung des Tones erfolgt. Aber erst gegen 900°C erreicht der Aufschluss einen stationären Zustand.

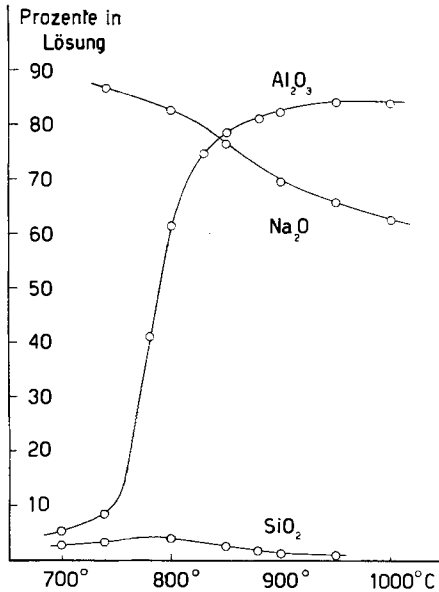


Fig. 2.

Durch besonders feine Mahlung der Mischung gelang es bei Aufschlüssen in der Gegend von 900°C die Ausbeute an Aluminat auf 84% zu steigern, wobei nur 1% Kieselsäure (berechnet als SiO_2) in Lösung ging.

Das in der Lösung wiedergewonnene Alkali nimmt mit steigender Temperatur des Aufschlusses ziemlich rasch ab. Auf die Rückgewinnung desselben durch hydrothermale Zersetzung des Rückstandes kommen wir weiter unten noch zu sprechen.

3. Versuche über den zeitlichen Verlauf des Aufschlusses: Besonders interessante Ergebnisse lieferten die Versuche über den zeitlichen Verlauf des Aufschlusses, welche mit einer Mischung von 1 Mol Kaolin mit 2 Molen Soda + 5 Molen Calciumcarbonat ausgeführt wurden. Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung der Resultate, Fig. 3 zeigt ihre graphische Darstellung.

Schon nach einer Erhitzungsdauer von 2 Minuten ist ein beträchtlicher Aufschluss festzustellen. Zu Anfang wird nun interessanterweise mehr als 40% des Alkalis in dem Sintergut immobilisiert. Hierbei ist zu bemerken, dass das Doppelsalz $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ von Wasser leicht zersetzt wird. Die Soda ist also gemäss unserer An-

nahme im theoretischen Teil wohl zunächst unter Bildung von unlöslichem Natriumton immobilisiert worden.

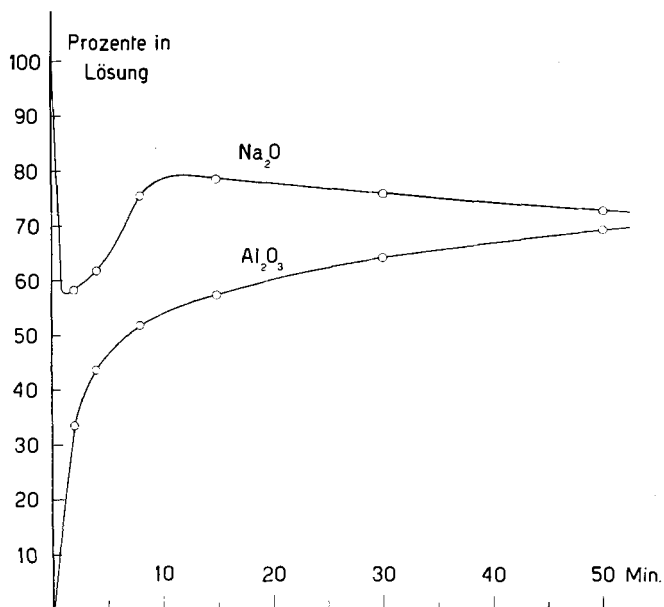


Fig. 3.

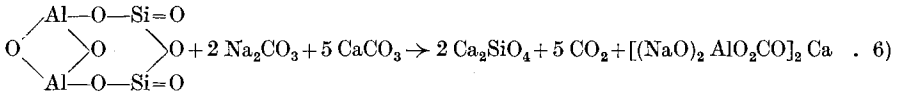
Tabelle 4.
Temp. 900° C.

Zeit des Aufschusses in Min.	Prozente gelöste Substanz	
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
2	33,2	58,2
4	43,7	61,8
8	51,8	75,6
15	57,6	78,5
30	64,0	74,8
50	69,2	72,5

Im weitem Verlauf der Zersetzung, während der die Ausbeute an Aluminat nur noch langsam ansteigt, geht nun das immobilisiert gewesene Alkali rasch auf einen Betrag von ca. 20% zurück.

4. Die Entwicklung von Kohlendioxyd durch die Zersetzungsreaktion: Die Verdrängung von Kohlendioxyd bei der Zersetzungsreaktion kann offenbar als Mass für den Verlauf des Aufschusses dienen, wenn die Temperatur so niedrig gehalten wird, dass die gewöhnliche thermische Zersetzung des Carbonatgemisches noch nicht merklich in Betracht kommt.

Gemäss unseren Betrachtungen im theoretischen Teil verläuft die Zersetzung von entwässertem Kaolinit im Sinne der folgenden Gleichung:



5 Mole CO_2 zeigen somit die Möglichkeit der Bildung von 2 Molen Aluminat, $(\text{HO})_2\text{AlONa}$, in dem wässrigen Auszug an.

Zur Ausführung der oben erwähnten Zersetzungsversuche wurden genau gewogene Proben der Aufschlussmischung von 5,040 g, bestehend aus 1 Mol entwässertem Kaolin + 3 Molen Soda + 5 Molen Calciumcarbonat, in ein einseitig geschlossenes und auf die Reaktionstemperatur vorgeheiztes Rohr geschoben, worauf das entweichende Kohlendioxyd aufgefangen und gemessen wurde.

Zum Vergleich wurde ein Blindversuch mit der Aufschlussmischung ohne Ton bei 800°C aufgenommen.

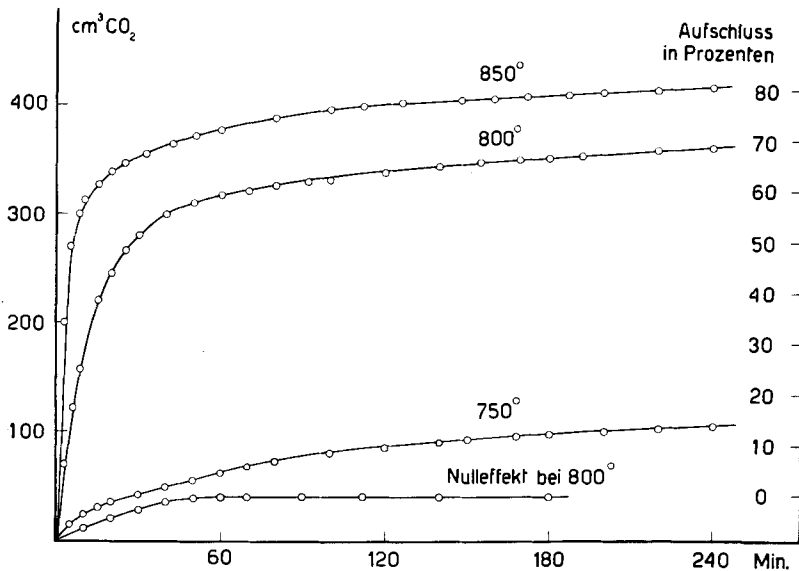


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt den Verlauf von einigen solchen Zersetzungsversuchen. Auf der Ordinate ist neben dem Volumen des entwickelten Kohlendioxyds nach Gleichung 6) auch die Ausbeute an Aluminat berechnet. Kontrollversuche haben uns gezeigt, dass die Ausbeute an Aluminat tatsächlich nach Gleichung 6) berechnet werden kann.

Wie wir schon früher beobachtet haben, wird die Zersetzung oberhalb von 750°C lebhaft. Bei 850°C ist die Zersetzung nach 120 Minuten bis auf 76% angestiegen und schreitet von da an nur noch sehr langsam weiter fort.

5. Die Regeneration des immobilisierten Alkalis: Als Ausgangsmaterial diente uns der Rückstand eines Aufschlusses, in welchem ca. 15 % des angewandten Alkalis immobilisiert worden waren.

Dieser Rückstand wurde nun im Bombenrohr mit wenig Wasser während 12 Stunden auf 180° C erhitzt, worauf das Alkali in der Lösung titriert wurde. Es zeigte sich, dass 75 % des immobilisierten Alkalis in Lösung gegangen waren. Gleichzeitig war wenig Kieselsäure, jedoch keine Tonerde in Lösung gegangen.

Der abfiltrierte, unlösliche Rückstand hatte in Gewichtsprozenten die folgende Zusammensetzung:

Gew.-Prozente	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
	67,7	27,6	3,6	1,1

Wie man sieht, kommt dieser Rückstand in seiner Zusammensetzung einem Portlandzement sehr nahe.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Konstitutionsformel von Kaolinit aufgestellt und diskutiert.

2. Es werden die Reaktionsgleichungen entwickelt, nach denen die Zersetzung von Kaolinit mit einem Gemisch von Soda und Calciumcarbonat in der Hitze erfolgt.

Zur Erklärung der leichten Entstehung von löslichem Aluminat unter der Einwirkung von Wasser auf das Sintergut wurde die Bildung eines Aluminiumcarbonatosalzes von der Formel:



angenommen, dessen Existenz durch den Betrag des entwickelten Kohlendioxyds bei der Zersetzung gestützt werden konnte.

3. Es wird der Aufschluss von Kaolinit mit Soda und Calciumcarbonat in seiner Abhängigkeit von Temperatur und Zeit untersucht und gezeigt, wie der Aufschluss aus der Menge des entwickelten Kohlendioxyds berechnet werden kann. Diese Versuche machen es wahrscheinlich, dass die Zersetzung des Kaolinit über Natriumton als Zwischenstufe geht.

4. Die Menge des im Aufschlussgemisch immobilisierten Alkalis und die Menge der bei der hydrolytischen Zersetzung in Lösung gehenden Kieselsäure werden bestimmt.

5. Es wird gezeigt, wie das im Aufschlussgemisch immobilisierte Alkali durch hydrothermale Zersetzung zum grössten Teil wiedergewonnen werden kann. Der verbleibende unlösliche Rückstand hatte die Zusammensetzung eines Portlandzementes.

Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.