

SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNING

SER. C.

Avhandlingar och uppsatser.

N:o 399.

ÅRSBOK 30 (1936) N:o 6.

DIE ENTSTEHUNGSBEDINGUNGEN DER
HYDRATISCHEN VERBINDUNGEN IM SYSTEM

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (FLÜSSIG) UND DIE

HYDRATISIERUNG DER ANHYDRO-

KALZIUMALUMINATE

VON

GUNNAR ASSARSSON

Pris 4: — kr.

STOCKHOLM 1936

KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER

361637

SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNING

SER. C.

Avhandlingar och uppsatser.

N:o 399.

ÅRSBOK 30 (1936) N:o 6.

DIE ENTSTEHUNGSBEDINGUNGEN DER
HYDRATISCHEN VERBINDUNGEN IM SYSTEM

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (FLÜSSIG) UND DIE

HYDRATISIERUNG DER ANHYDRO-

KALZIUMALUMINATE

VON

GUNNAR ASSARSSON

STOCKHOLM 1936

KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER

361637

Berichtigungen.

- S. 59 Z. 11 v. o. streiche »abhängig».
 » 77 » 7 v. o. anstatt: »schlägt» lies: »schlägt sich».
 » 98 » 9 v. u. » : »angeführt werden» lies: »anführen».
 » 102 » 11 v. u. » : »Aluminat» lies: »Aluminat ist».
 » 105 » 22 v. u. » : »schlägt» lies: »schlägt sich».
 » 128 }
 133 } Im Kopf der Tabellen 37, 41, 42. vierte u. siebente Spalte anstatt: »Molare
 136 } Proportion der Bodenkörper» lies: »Molare Proportion der Lösung».
 » 130 Tab. 39 Z. 4 v. o. anstatt: »Fe-K α -Strahlung» lies: »Fe-K-Strahlung».
 » 130 Z. 3 v. u. anstatt: »mit solchen schon» lies: »mit solchen nicht».
 » 132 » 3 v. u. » : »Versuche» lies: »mehrere Versuche».
 » 159 » 6 v. o. » : »2,0884» lies: »2,0804».
 » 164 » 1 unter der Formel [10] anstatt: »gefundene Spannung» lies: »gefundene,
 für das Diffusionspotential korrigierte Spannung».
 » 166 » 3 u. 4 v. u. anstatt: »Z²1C¹» u. Z²2C²» lies: »Z²1C¹» u. »Z²2C²».
 » 180 » 18 v. u. anstatt: »Angrenzung» lies: »Abgrenzung».
 » 185 » 20 v. u. anstatt: »den untersuchten Lösungen nicht ein wahres Gleich-
 gewicht entspricht» lies: »die untersuchten Lösungen nicht einem
 wahren Gleichgewicht entsprechen».
 » 189 » 16 v. u. anstatt: »1,605» lies: »1,605».
 » 198 » 1 v. o. » : »Angeföhre» lies: »Angeführte».

I N H A L T.

	Seite
Vorwort	5
Allgemeine Übersicht	7
Die Fragestellung betreffs der Hydratisierungsreaktion der Kalziumaluminat	8
Erster Abschnitt. Das Identifizieren der hydratischen Verbindungen des Systems CaO—Al ₂ O ₃ —H ₂ O (flüss.)	10
Methodisches	10
Die Darstellung der Kalziumaluminat durch Formeln. Nomenklatur	11
Die Verbindungen	12
Zweiter Abschnitt. Die Kristallisation von Kalziumaluminatlösungen Allgemeines über die Systematisierung der Kristallisationserscheinungen der Kalzium- aluminatlösungen	25
Methodisches	27
Die Kristallisation bei 20° und bei 5°	32
Die Kristallisation bei 40°	48
Die Kristallisation bei 90°	66
Diskussion über die Ergebnisse der Kristallisation der Lösungen	71
Die Eigenschaften des Al-Hydroxyds des Systems.	76
Dritter Abschnitt. Über die Stabilität der hydratischen Ca-Al-Verbindungen gegenüber den Lösungen des Systems CaO—Al ₂ O ₃ —H ₂ O	89
Fragestellung und Methodisches	92
Experimentelles	100
Diskussion über die Ergebnisse	110
In welchem Grade sind die Regeln der Phasenlehre auf die Eigenschaften der Lösungen anwendbar?	114
Vierter Abschnitt. Die Hydratisierung der Anhydrokalziumaluminat	114
Historisches und Fragestellung	118
Methodisches	120
Der Verlauf der Hydratisierung der Anhydroaluminat	140
Die Anwendung der Ergebnisse der Kristallisation der Lösungen auf die Hydratisierungs- prozesse der Anhydroaluminat	148
Die Reaktion zwischen Wasser und Mischungen von Kalziumoxyd-Kalziumaluminat	150
Fünfter Abschnitt. Über die Konstitution der Kalziumaluminatlösungen	150
Historisches	152
Fragestellung	154
Untersuchung der Kalziumhydroxydlösungen	166
Über das Eliminieren des Diffusionspotentials bei Ca-Aluminatlösungen	170
Bestimmungen der Leitfähigkeit und Wasserstoffionenkonzentration bei Lösungen des Systems CaO—Al ₂ O ₃ —H ₂ O bei 20°	182
Diskussion der Ergebnisse	189
Zusammenfassung	196
Tabelle über die Linien der Pulverphotogramme der reinen Kalziumaluminathydrate des Systems	198
Angeführte Literatur	198

Vorwort.

Während der letzten zwei Jahrzehnte herrschte auf dem Gebiet der Erforschung der mit den Eigenschaften und der Herstellung des Zements zusammenhängenden wissenschaftlichen und technischen Fragen eine ausserordentlich lebhafte Tätigkeit.

Als die Direktion der Königlich Schwedischen Wasserfallverwaltung (Kungliga Vattenfallsstyrelsen) sich an die Geologische Landesanstalt Schwedens (Sveriges Geologiska Undersökning) wandte mit dem Ersuchen, gewisse sich auf die Widerstandsfähigkeit des Zements gegenüber dem zerstörenden Einfluss des Wassers beziehende Fragen aufzuklären, nahm ich im Jahre 1929, unabhängig davon eine Frage zur Behandlung auf, die mir für das Verständnis der Chemie des Zements von besonders grosser Bedeutung zu sein schien, nämlich diejenige, welche die Kalziumaluminat- und deren Rolle bei der Abbindung des Zements berührt. Da ich gleichzeitig mit anderen Aufgaben beschäftigt war, machte diese Arbeit jedoch nur verhältnismässig langsam Fortschritte; der vorläufige Bericht wurde erst 1931 in der »Zeitschrift für anorganische u. allgemeine Chemie« Band 200 vorgelegt, wo auch der Plan und der ein praktisches Ziel erstrebende Zweck der Arbeit, nämlich die Rolle der Aluminate im Zement, vor allem im Aluminatzement, dargelegt wurden. Seitdem habe ich die Fortsetzung dieser Untersuchungen veröffentlicht [Zeitschrift für anorganische u. allgemeine Chemie 205 (1932), 214 (1933) 222 (1935)] sowie die vorläufige Anwendung meiner Ergebnisse auf die technischen Produkte in Übereinstimmung mit meinem ursprünglichen Arbeitsplan [Svensk Kemisk Tidskrift 1933, Sveriges Geolog. Undersökning Ser. A. Nr. 379, II, Zement 23 (1934)]. Die Schwierigkeiten der Chemie der Kalkaluminat- brachten es mit sich, dass einige früher vorgelegte Ergebnisse mit dem Fortschreiten der Arbeit einigermassen revidiert werden mussten.

Während meine Arbeit fortschritt haben ausländische Forscher verschiedene Schriften veröffentlicht, welche die Chemie der Kalkaluminat- behandeln. Sie haben jedoch meinen ursprünglichen Arbeitsplan nicht beeinflusst.

Bei der Ausführung meiner Arbeiten hatte ich das grosse Vorrecht des Laboratorium der Geologischen Landesanstalt Schwedens benützen zu dürfen. Dort hatte ich Zugang zu einer guten mikro-chemischen Laboratoriumsaus-rüstung, die, wie ich schon beim Aufstellen meines Arbeitsprogramms feststellte, sich als notwendige Voraussetzung für die Durchführung der Arbeit erwies.

Der Chef der Geologischen Landesanstalt Schwedens, Herr Oberdirektor Dr. A. Gavelin hat die Entwicklung meiner Arbeit mit grösstem Wohlwollen und Interesse verfolgt. Er hat auch durch sein weitgehendes Entgegenkommen die Durchführung meiner Arbeit ermöglicht. Dafür und für das Vorrecht die vorliegende Abhandlung in der Schriftenreihe der Geologischen Landesanstalt Schwedens veröffentlichten zu dürfen, bin ich Herrn Oberdirektor A. Gavelin zu tiefstem Dank verpflichtet.

Zu der Arbeit gehörten auch eine grosse Anzahl Röntgenaufnahmen. Es bot sich mir die Gelegenheit dieselben in der Mineralogischen Abteilung des Reichsmuseums herzustellen. Dem Vorsteher Herrn Professor Dr. Gr. Aminoff bitte ich an dieser Stelle für sein Interesse sowie seine wertvollen Ratschläge und das bereitwillige Entgegenkommen, das er mir stets erwiesen hat, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen zu dürfen.

Dem früh hingegangenen Professor Dr. Sven Odén bin ich grossen Dank schuldig; dank seiner Hilfsbereitschaft konnte meine Untersuchung in ihrer vorliegenden Fassung durchgeführt werden.

Durch Unterstützung von seiten der Königlichen Schwedischen Akademie der Ingenieurwissenschaften, der Königlichen Wasserfallverwaltung (Schwedens) und der Långmanska Kulturfonden wurde es mir ermöglicht die Arbeit im vorliegenden Umfang auszuführen. Bereits früher erhielt ich für diesen Zweck auch Beiträge von der Skånska Cement A. G. Ich bitte den genannten Gönnern hier meinen besonderen Dank ausdrücken zu dürfen.

Die mineralogischen und mikroskopischen Fragen hatte ich das Vorrecht mit meinen Kollegen, den Staatsgeologen Herrn Dr. N. H. Magnusson und Herrn Dr. A. Högbom, besprechen zu können.

Beim zweiten Teil meiner Arbeit leistete mein damaliger Assistent Herr L. Borgstedt mir sehr grosse Hilfe. Für die bei der sprachlichen Abfassung der vorliegenden Arbeit geleistete Hilfe bin ich Fräulein Agnes Andersson zu grossen Dank verpflichtet. Die sprachliche Durchsicht des Haupttheiles hat Herr Dr. R. Narath ausgeführt; daneben ist Herr Obringenieur A. Estelle mir bei der Durchsicht anderer Teile der Arbeit behilflich gewesen. Ihnen alle spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

Geologische Landesanstalt Schwedens, Stockholm April 1936.

Gunnar Assarsson.

Allgemeine Übersicht.

Der Zement gehört zu den Stoffen, die während der letzten Jahrzehnte ein sehr lebhaftes Interesse erregt haben, nicht nur aus technischen, sondern auch aus wissenschaftlichen Gründen. Bei diesem Forschungsgegenstand unterscheidet man praktisch zwei Hauptgebiete. Das erste bezieht sich auf die Entstehungsbedingungen und Eigenschaften der anhydrischen Produkte, des Klinkers, das zweite auf die Reaktionen, die sich abspielen, wenn der Klinker mit Wasser hydratisiert wird. Diese beiden Hauptgebiete stehen in enger Beziehung zu einander.

Der Zement besteht, wie mehrere andere technische Produkte, aus verschiedenen Konstituenten, die gemeinsam dem Stoff gewisse Eigenschaften verleihen. Um eine gute Kenntnis des ganzen Stoffs zu erhalten, sollen die Eigenschaften jeder Komponente sorgfältig durchforscht werden; wenn diese einmal bekannt sind, so kann man die Eigenschaften des technischen Produkts besser beurteilen.

Die konstituierenden Verbindungen des Zementklinkers gehören zu dem Dreistoffsystem $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$; die Kenntnis dieser Verbindungen ist die erste Hauptfrage der zementchemischen Forschung.

Seitdem Rankin u. Wright (1915) das System $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ sorgfältig systematisch durchforscht haben, sind die Entstehungsbedingungen der Konstituenten dieses Systems gut bekannt. Früher hatten Le Chatelier (1887) und Törnebohm (1897) in dem technischen Produkt Zementklinker Verbindungen nachgewiesen, die sie teilweise als Verbindungen des obigen Dreistoffsystems identifizieren konnten. Die Entstehungsbedingungen der Verbindungen des Systems wurden durch Rankin und Wright — sowie später durch eine grosse Anzahl anderer Forscher — sicher bestimmt (eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse findet man in den grösseren Arbeiten von Rengade 1931, Dorsch 1932 und Lea und Desch 1935, sowie in fast allen Arbeiten, die sich mit Zementklinkern beschäftigen). Durch diese Arbeiten ist festgestellt worden, dass die Al-haltigen Verbindungen, die in den verschiedenen Arten von Zementklinkern vorkommen und die allein hier behandelt werden, folgende sind: binäre Verbindungen $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$; ternäre Verbindungen $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; auch scheint sicher festgestellt zu sein, dass das Trikalziumsilikat $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in sein Gitter ein Teil Al_2O_3 aufnehmen kann.

Die hydraulischen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen des Systems $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ sind das zweite Hauptproblem. Auch dies ist der Gegen-

stand intensiver Forschungen späterer Zeit. Dadurch dass Wasser dem System als eine neue Phase hinzugefügt wird, sind manche neue, oft sehr schwer deutbare Erscheinungen hinzugekommen, die nur durch genaue Prüfung einfacher Systeme ihre Erklärung finden können. Auch in den letzterwähnten Fällen lassen sich eindeutige Resultate oft schwer erreichen. Ein typisches Beispiel dieser Art ist das Hydratisieren der Kalziumsilikate, das trotz früherer und späterer Arbeiten über diesen Gegenstand (besonders neuerdings Flint u. Wells 1934 und Nacken u. Mosebach 1935) wahrscheinlich nicht endgültig behandelt sein dürfte, obwohl diese Arbeiten unter einfachen Voraussetzungen ausgeführt wurden.

Neben den erwähnten Kalziumsilikaten spielen die Kalziumaluminat die grösste Rolle für die hydraulischen Bindemittel. Auch für diese haben sich verschiedene Forscher anlässlich der Abbindereaktion lebhaft interessiert; trotz der recht umfassenden Literatur über diese Arbeiten sind manche wichtigen Fragen nicht oder nur unvollständig beantwortet worden.

In vorliegender Arbeit soll die Hydratisierung der Kalziumaluminat eingehend behandelt werden. Die am einfachsten zusammengesetzten $\text{Ca—Al—Verbindungen}$, die vier binären Aluminat $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $3 \text{ CaO} \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, eignen sich am besten für eine solche Arbeit und sollen deshalb hier in erwähnter Hinsicht untersucht werden.

Die Fragestellung betreffs der Hydratisierungsreaktion der Kalziumaluminat.

Um die Probleme der Hydratisierung der Kalziumaluminat einleuchtend zu machen, ist es notwendig, mit den einfachsten Versuchsbedingungen zu arbeiten und danach auf Grund der derart erreichten Resultate allgemeinere Schlussfolgerungen zu ziehen und diese zu prüfen.

Wenn die abbindenden Reaktionen eines hydraulischen Bindemittels näher betrachtet werden, so kann man von der grossen Bedeutung der sich dabei bildenden Lösungen nicht absehen. Le Chatelier hat in seiner klassischen Arbeit über die hydraulischen Bindemittel (1887) diese Frage klargelegt. Betreffs der abbindenden Reaktion schreibt er (1887, S. 21): »la cristallisation qui accompagne le durcissement des mortiers résulte de la différence de solubilité des corps qui font prise et de ceux qui se forment pendant la prise, les premiers se trouvant à l'état d'équilibre instable en présence de l'eau et ne pouvant y subsister que momentanément».

Es ist daher klar, dass das Problem des Abbindens der Kalziumaluminat für seine Lösung eine genaue Kenntnis der Entstehungsbedingungen der sich dabei bildenden hydratischen Bodenkörper erfordert. Da eine solche Kenntnis nur durch Studien der Kristallisationsverhältnisse der reinen wässrigen Kalziumaluminatlösungen erreicht wird, so liegt es nahe, das System unter diesem Gesichtspunkte zu untersuchen und die sich primär bildenden Bodenkörper zu identifizieren.

Wenn die Abbindereaktion als ein Kristallisationsprozess der sich beim

Anmachen bildenden Lösungen aufgefasst werden soll, so muss das Wasser durch die Kristallisation der hydratischen Verbindungen verbraucht werden. Wenn die Menge des Wassers nicht zu gross ist, so kann dasselbe fast vollständig durch die Kristallisation gebunden werden. Man kann deshalb erwarten, die während einer Kristallisation der Lösungen früh ausgeschiedenen Bodenkörper auch unter den hydratischen Umwandlungsprodukten der hydratisierten Anhydroverbindungen wiederzufinden. Durch den Abbindeprozess stabilisiert sich das System daher einigermassen derart, dass die sich zuerst recht rasch abspielende Hydratisierungsreaktion bald aufhört.

Andererseits sind die Eigenschaften der entstandenen Hydratisierungsprodukte für die Beurteilung von entscheidender Bedeutung. Eine langsam fortschreitende Veränderung der Reaktionsprodukte, die auf eine Instabilität hindeuten kann, dürfte darauf hinweisen, dass die Reaktion des gesamten Systems nicht zu Ende gebracht worden ist; vielmehr dürfte dabei das hydratisierte Produkt an eine andere Reaktionsstufe gekommen sein, bei welcher sich die Reaktion in einer anderen Weise abspielt.

Wenn also der zuerst stattfindende Kristallisationsprozess der Kalziumaluminatlösungen die Abbindereaktion abspiegeln soll, so muss man die Eigenschaften der reinen hydratischen Verbindungen bei den Eigenschaften der abgebuenden Anhydroaluminat Wasser-Mischungen wiederfinden. Die zweite Seite des Problems liegt also in der Feststellung der Eigenschaften der hydratischen Verbindungen. Bei derartiger experimenteller Untersuchung können selbstverständlich nur einige Eigenschaften zur Prüfung ausgewählt werden; man hat dabei die für den fraglichen Zweck geeigneten Eigenschaften der Verbindungen zu beachten.

Den obigen Überlegungen entsprechend sind die hier zu behandelnden Fragen:

- 1) die Bestimmung derjenigen Eigenschaften der hydratischen Verbindungen, die für ihre Identifizierung nötig sind;
- 2) der Nachweis der Gesetzmässigkeit bei den Kristallisationserscheinungen der Kalziumaluminatlösungen;
- 3) die Prüfung der Verbindungen auf ihre Stabilität gegenüber den Lösungen des Systems, um eventuelle primäre und sekundäre Reaktionen bei der Entstehung der Bodenkörper zu unterscheiden;
- 4) die Anwendung der erreichten Ergebnisse auf den Hydratisierungsprozess der Anhydroaluminat;
- 5) Untersuchungen über die Reaktion, durch welche die Bildung der Bodenkörper aus den Kalziumaluminatlösungen bedingt ist.

Für die praktischen Fragen ist das Temperaturgebiet 20° — 40° das wichtigste. Soweit es möglich war, wurden jedoch die Erscheinungen gleichfalls bei niedrigeren und höheren Temperaturen (5° und 90°) untersucht. Solche Untersuchungen besitzen sowohl rein wissenschaftliches, als auch praktisches Interesse. Die experimentellen Schwierigkeiten haben jedoch die zu behandelnden Fragen grösstenteils auf das mittlere Temperaturgebiet beschränkt.

Erster Abschnitt.

Das Identifizieren der Hydratischen Verbindungen des Systems $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (flüss.).

Methodisches.

Durch Zusammenstellung analytischer und optischer Beobachtungen lassen sich die zu den verschiedenen Verbindungen gehörenden optischen und kristallographischen Eigenschaften im allgemeinen recht gut bestimmen, obgleich in einigen Fällen auch diese Methode täuschen kann.

Bei der zur Bestimmung der Lichtbrechung vorgenommenen mikroskopischen Arbeit, wurde gewöhnlich so verfahren, dass die Proben der Präparate in zu diesem Zweck bereiteten Flüssigkeiten verschiedener, bekannter Lichtbrechung eingebettet wurden. Eine grosse Anzahl solcher Flüssigkeiten wurde verwendet. Die Lichtbrechung der Einbettungsflüssigkeit konnte nötigenfalls in Stufen auf etwa 0.005 geändert werden; die reinen Verbindungen bekannter Lichtbrechung wurden durch genau passende Flüssigkeiten repräsentiert. Durch ein solches Arbeitsverfahren wurden bei manchmal schwerbestimmbaren Präparaten die sichersten Ergebnisse erreicht. Die Bestimmungen der Lichtbrechung besitzen einen maximalen Fehler von 0.003. Die Bestimmungen wurden in gewöhnlichem Licht, die Lichtbrechung der Einbettungsflüssigkeiten in Na-Licht ausgeführt.

Die üblichen Arbeitsmethoden mit Röntgenstrahlen wurden versucht. Die einzige Röntgenmethode, die mit einigem Erfolg für die Identifizierung verwendet werden kann, ist die Pulvermethode. Die Präparate wurden in zwei Cameras von 80 mm Durchmesser exponiert. Das Pulver der Präparate wurde mit einem Klebstoff (Zelluloid in Azeton gelöst, Syndetikon oder Kautschuklösung) auf einem Kokofaden befestigt (Durchmesser des Präparats etwa 0.2 mm) oder in eine Kapillare aus Lindemannglas (Durchmesser 0.3—0.5 mm) eingeführt; die betreffende, so bereitete Probe wurde auf dem Fadenhalter der Camera angebracht. Es wurde fast ausschliesslich mit Cu-K α -Strahlung gearbeitet; durch die Fenster des hierfür benutzten Siemens-Rohrs traten nur die α -Strahlen heraus. In einigen Fällen wurden auch K-Fe-Strahlen verwendet. Die Glanzwinkel wurden durch Aufnahme von Kochsalz in ganz derselben Weise geeicht. In den folgenden Tabellen werden die Messungen der Reflexe als $\sin^2 \theta/2$ wiedergegeben (für das Al-Hydroxyd Tab. 25 S. 85, für die Ca-Aluminate Tab. 50 S. 196).

Die meisten bisher bekannten, hydratischen Verbindungen zwischen Aluminium und Kalzium treten bei der Kristallisation der reinen Kalziumaluminatlösungen als Bodenkörper auf. Einige von den schon bekannten Verbindungen wurden jedoch nie gefunden oder nur bei sehr speziellen Bedingungen erhalten. Der Vollständigkeit wegen sollen jedoch hier alle bekannten hydratischen Ca-Aluminate erwähnt werden, wenn auch diejenigen, die nicht zum System der reinen Ca-Aluminatlösungen gehören, nur kurz behandelt werden können.

Aluminate anderer Zusammensetzung und Lichtbrechung lassen sich ebenfalls durch Dehydratisieren der aus den Lösungen kristallisierenden Aluminate herstellen. Solche Verbindungen gehören nicht zum System der Lösungen; sie können nicht beachtet werden, obgleich mehrere Untersuchungen des Hydratisierens einiger Kalziumaluminate veröffentlicht worden sind.

Mehrere Verfahren sind beschrieben, wonach man Kalziumaluminate verschiedener Art herstellen kann. In dieser Arbeit werden im allgemeinen nur solche Präparate für die Untersuchung verwendet, die aus den reinsten Verbindungen von $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ erhalten werden können. Die Herstellung durch Mischung von Kalziumhydroxyd- und Alkalialuminatlösungen, die Mylius (1933) beschrieb, bietet keinen grösseren Vorteil, da man auch bei dieser Verfahrensweise eine Stufenkristallisation verschiedener Aluminate nicht vermeiden kann, was bei dieser Untersuchung mehrmals bestätigt wurde. Ebenso besitzen die so erhaltenen hydratischen Produkte andere Eigenschaften als diejenigen des reinen Systems, was sich auf das Herstellungsverfahren beziehen dürfte, da es sich kaum vermeiden lässt, die Verbindungen durch Einwirkung des oft recht grossen Alkaligehalts der Mutterlaugen zu beeinflussen.

Es möge auch hinzugefügt werden, dass die genauen Bestimmungen der Zusammensetzung der Kalziumaluminathydrate nur an solchen Bodenkörpern ausgeführt werden sollten, die aus ganz reinen Lösungen kristallisiert sind; denn schon kleine Verunreinigungen von z. B. SO_3 oder Cl wirken nicht unwesentlich auf die berechneten Prozentwerte ein. Diese Verunreinigungen werden in den sich zuerst bildenden Bodenkörpern angereichert, scheinbar ohne notwendigerweise neue Verbindungen zu bilden. Aus diesen Gründen können z. B. Extrakte von Aluminatzement, die oft Sulfat in kleinen Mengen enthalten für die Herstellung der reinen Kalziumaluminate nicht verwendet werden.

Die Zusammensetzung der Verbindungen ist immer durch Mikroanalysen bestimmt; unten wird diese Methode ausführlich erörtert (S. 30).

Die Darstellung der Kalziumaluminate durch Formeln. Nomenklatur.

In der folgenden Darstellung werden die Aluminate durch ihre Bruttoformeln wiedergegeben. Es ist dabei keineswegs vorausgesetzt, dass das in den Verbindungen vorkommende Wasser auf die eine oder andere Weise gebunden ist. Wenn man festhalten will, dass das Wasser, das als Hydroxylion vorkommt, als Hydroxydwasser bezeichnet werden soll, und das übrige Wasser als Hydratwasser — dies ist u. a. von Fricke (1934 S. 317) näher erörtert worden —

so setzt dies eine genaue Kenntnis der Struktur der als Kristall aufgebauten Verbindungen voraus. Da dies bisher nur in vereinzelten Fällen erreicht worden ist, und auch die Schlussfolgerungen über die Struktur teilweise nur induktiv gezogen werden können, so sind hier die Bruttoformeln sämtlicher Verbindungen angewendet worden, auch für Verbindungen, die sicher nur Hydroxylion führen, wie Al-Hydroxyd.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Verbindungen im Sinne der Werner'schen Koordinationstheorie eine wahrscheinliche Konstitution zuzuschreiben (Forsén 1931, 1932, Mylius 1933, auch Salmoni 1934 u. a.). Nach Brandenberger (zitiert von Berger 1933, S. 34) geben solche Formeln »keinen Einblick in die Kristallstruktur dieser Verbindungen«. Auch dürfte diese Schreibweise der Formeln nichts über die chemische Beschaffenheit der Verbindungen in Lösungen aussagen können; eine hauptsächliche Aufgabe vorliegender Arbeit ist jedoch, das Entstehen der Bodenkörper aus den Lösungen zu untersuchen.

Im folgenden wird mit Monoaluminat das molare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1$ verstanden, mit Dialuminat dasjenige $1 : 2$ usw., wobei das Aluminium als Glied eines einwertigen Radikals (z. B. AlO_2) aufzufassen ist.

Die Verbindungen.

Kalziumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Das Kalziumhydroxyd kristallisiert in Form von zum hexagonalen System gehörenden Prismen, die bei geeigneten Versuchsbedingungen ziemlich gross erhalten werden können. Beim Löschen von CaO mit Wasser entstehen sehr kleine Kristalle. Eine umfangreiche Untersuchung über die Kristallisation des Ca-Hydroxyds ist von Tippman (1931) veröffentlicht worden, auf welche hier für Einzelheiten hingewiesen sei.

Für die Lichtbrechung wurde ω 1.576, ε 1.549 gefunden; die genauen Bestimmungen von Ashton und Wilson (1927) gaben für ω 1.574, für ε 1.545 (Nachtlicht) frühere Angaben sind die von Klein und Phillips (1914), die ω 1.581, ε 1.557 bestimmten, und von Fry (1922), der ω 1.644, ε 1.446 fand.

Über ein rhombisches Kalziumhydroxyd hat Glinka (1887) berichtet; er erhielt es, als er die Wasserextrakte von Portlandzement kristallisieren liess. Solche Kristalle enthalten gewöhnlich ein wenig Al_2O_3 und ihre Anomalie dürfte sich wahrscheinlich auf die Bildungsbedingungen beziehen; sie gehören nicht zum System der reinen Komponenten. Rosenstein (1931) berichtet auch über derartige Kristalle und über tetragonal kristallisierendes Kalziumhydroxyd. Tippman (1931) hat gleichfalls anomale Kristalle des Ca-Hydroxyds somatoiden Charakters hergestellt. Diese hier kurz erwähnten Entstehungsbedingungen sind jedoch spezieller Art, und die Hydroxydformen haben daher keine Bedeutung für vorliegende Untersuchungen.

Seliwanow (1913) stellte ein rhombisches Hydroxyd $2 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus sehr stark übersättigten Kalklösungen her. Er erhielt das Hydroxyd durch Konzen-

trieren der Kalklösungen mittels Ausfrierens von Eis. Mehr als zwei Drittel des Wassers wurden in dieser Weise beseitigt. Die Kristalle erwiesen sich bei einer Temperatur über 0° als äusserst instabil. Versuche, die ausgeführt wurden, zeigten auch, dass nur normales hexagonales Hydroxyd sich aus den gesättigten Lösungen bei 0° bildet.

Röntgenaufnahmen des Kalziumhydroxyds sind von Levi (1924), von Natta (1928) und von Harrington (1927) ausgeführt worden, die auch die Zellendimension berechneten. Die Zelle enthält ein Molekül $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pentakalziumaluminat, $5 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$.

Das Pentaaluminat kristallisiert in hexagonalen Prismen; nur Prismen- und Basisflächen sind beobachtet worden.

Das Aluminat bildet sich oft zusammen mit Al-Hydroxyd oder mit dem Monokalziumaluminat $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (siehe unten) und in diesen Fällen kann der hexagonalen Querschnitt der Pentaaluminatsäulen dadurch, dass kurze Kristallsäulen durch die umgebende Verbindung in jeder Lage orientiert sind, sehr gut beobachtet werden.

Die Lichtbrechung des Pentaaluminats ist für ω 1.487, ϵ 1.480.

Gelegentlich ist das Pentaaluminat in kleinen Mengen aus gewissen Zementextrakten rein erhalten und dabei optisch und analytisch hinreichend untersucht worden (Assarsson 1933 b). Die Entstehungsbedingungen des Aluminats sind jedoch bis jetzt nicht so eindeutig festgestellt worden, dass dieses unter gut reproduzierbaren Bedingungen in gewünschten Mengen rein hergestellt werden kann. Einige Analysen der verschiedenen Herstellungen sind in Tab. I zusammengestellt worden, um die Zusammensetzung nachzuweisen.

Tabelle 1.

Die Zusammensetzung des Pentakalziumaluminats, $5 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$.

Vers. Nr	Zusammensetzung des Aluminats					Herstellungsmethode
	in Proz.					
	Al_2O_3	CaO	SO_3	H_2O	Molare Proport.	
1	10.14	28.11	—	61.75	1 : 5.03 : — : 34.4	} Al-Zementextrakt
2	10.19	28.03	—	61.78	1 : 5.00 : — : 34.3	
3	10.57	28.98	1.18	59.27	1 : 4.97 : 0.15 : 31.5	

Infolge der Unmöglichkeit, das Aluminat in hinreichend grossen Mengen rein zu erhalten, ist eine Untersuchung des Pentaaluminats auf die Aufnahme von Pulverphotogrammen beschränkt werden müssen. Die Messung der Reflexe ist in Tab. 50 wiedergegeben.

Tetrakalziumaluminat.

Vom Tetrakalziumaluminat wurden mehrere Formen unter den Bodenkörnern der Aluminatlösungen nachgewiesen. Es sollen drei Kristallarten unter-

schieden werden. Zwei Tetrakalziumaluminat sind sicher pseudohexagonal. Für das dritte kann über der Kristallart nichts Bestimmtes gesagt werden; jedenfalls hat es ein hexagonales Aussehen. In der folgenden Darstellung werden die ersten zwei, der Einfachheit wegen, mit den griechischen Buchstaben α und β bezeichnet; das dritte ist wahrscheinlich eine dehydratisierte α -Verbindung.

Pseudohexagonales α -Tetrakalziumaluminat, $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$.

Das pseudohexagonale α -Tetraaluminat bildet sich aus Lösungen geeigneter Konzentration bei niedrigeren Temperaturen und niedriger Ca-Konzentration. Es bildet dünne, nach (0001) tafelförmige, sechsseitige Kristalle. Bei einer geeigneten Kristallisationsbedingung (z. B. einer langsamen Kristallisation verdünnter Lösungen bei 20°) werden Kristalle von verhältnismässig grossem Durchmesser (etwa 0.5 mm) erhalten; ihre Dicke ist jedoch immer recht unbedeutend. Die langsam wachsenden Kristalle besitzen einen Aufbau, der zeigt, dass sie aus Lamellen bestehen, die einen Winkel von 60° zu einander bilden.

Ein Bild der Mitte eines solchen Kristalls ist in Fig. 25 (siehe S. 195) wiedergegeben. Das Aussehen des Kristalls macht es äusserst wahrscheinlich, dass hier ein pseudosymmetrischer Kristall vorhanden ist. Bei optischer Untersuchung zeigt sich, dass der Kristall aus sehr dünnen Kristalllamellen aufgebaut ist. Die einzelnen Lamellen leuchten bei gekreuzten Nichols schwach auf; eine genaue Bestimmung des Auslösungswinkels war wegen der kleinen Dimension der Lamellen nicht möglich. Der Auslösungswinkel scheint etwa 20° bis 30° zu betragen. Bei konoskopischer Untersuchung des Kompositenkristalls zeigt sich, dass der Kristall zweiaxig sein muss. Der Winkel zwischen den optischen Achsen, die aus der pseudohexagonalen Basis (0001) austreten, wurde gemessen und beträgt etwa $2V 10^\circ$.

Die fraglichen Kristalle besitzen demgemäss eine niedrigere Symmetrie als die hexagonale.

Es bilden sich unter besonderen Bedingungen auch Kristalle, die den obigen Aufbau der Kompositenkristalle nicht besitzen. Man möchte behaupten, dass diese kleinen, verhältnismässig dicken Kristalle eine hexagonale Form des Tetraaluminats seien. Sie besitzen dasselbe Lichtbrechungsvermögen; infolge der geringen Grösse der Kristalle erhielt man jedoch kein Achsenbild. Die Pulverphotogramme dieses Tetraaluminats und die des gewöhnlichen, pseudohexagonal kristallisierenden Tetraaluminats sind identisch, weshalb keine Verschiedenheit zwischen solchen Präparaten, die aus Kompositenkristallen und solchen die aus Einkristallen bestehen, anzunehmen ist.

Obwohl das Tetraaluminat oft als hexagonal beschrieben worden ist und im allgemeinen so behandelt werden kann, ist zu bemerken, dass die Lichtbrechungsbestimmungen der fraglichen ω - und ε -Strahlen etwas schwankende Werte liefern, wenn gut ausgebildete Kristalle untersucht werden. Viele Bodenkörper dieser Art, die analytisch sehr rein sind, zeigen bei der Bestimmung der ω -Lichtbrechung, dass dieser Wert zwischen 1.535 und 1.539 innerhalb desselben Kristalls schwanken kann, so dass gewisse Teile des Kristalls mit der

Lichtbrechung der Einbettungsflüssigkeit ganz übereinstimmen, andere Teile dagegen stärker oder schwächer lichtbrechend als die Flüssigkeit sind, je nachdem eine schwächer (1.535) oder stärker (1.539) lichtbrechende Einbettungsflüssigkeit gewählt wird. Der Unterschied dieser Bestimmungen ist klein und liegt an der Grenze der sicheren Beobachtungen; eine nachweisbare Verschiedenheit kann jedoch nicht übersehen werden. In derselben Weise schwankt wahrscheinlich auch der ε -Wert, der jedoch nur als ein Mittelwert der Lichtbrechung bestimmt werden kann, da diese Bestimmung nur durch Beobachtung auf ihre Kanten gestellten Kristallblättchen ermittelt werden kann.

Die Kristalle dieses Tetraaluminats sollen daher als pseudohexagonal aufgefasst werden; die Lichtbrechung wird durch ω 1,535—1,539 und ε etwa 1,520 und der Achsenwinkel durch $2 V$ etwa 10° repräsentiert. Gewöhnlich treten die Kristalle als sehr kleine und dünne sechsseitige Blättchen in den Mischungen mit anderen Aluminaten auf, und in diesen Fällen werden sie durch den ε -Wert am besten erkannt, da dieser Wert von den ε -Werten der anderen Aluminate verschieden ist.

Trotz mehrmals angestellter Versuche war es nicht möglich, die Symmetrie des Tetraaluminats nach üblichen Röntgenmethoden sicher festzustellen. Die am besten kristallisierten Präparate enthielten nur Kristalle, die wegen ihrer Düntheit keine Laue-Photogramme lieferten. Die nach der Pulvermethode erhaltenen Reflexe des hier beschriebenen Tetraaluminats werden in Tab. 50 angegeben.

Tetrakalziumaluminat—12-Hydrat, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$?

Dieses Tetraaluminat wurde durch Umkristallisieren von Dikalziumaluminat in reinem Wasser bei 90° recht rein erhalten. Wenn die Lösung, die einen Überschuss von Al_2O_3 enthält, nach dem Kristallisieren schnell beseitigt wird, ist das Aluminat ziemlich rein; es enthält jedoch immer etwas Al-Hydroxyd als Gel, so dass die Analysen (Tab. 2, Vers. Nr. 5, 6, S. 17) nur annähernd die Zusammensetzung aufweisen. Die Präparate zeigen dieselben Reflexe (Tab. 50, S. 196) wie diejenigen des Aluminats und könnten deshalb als ein Dehydratisierungsprodukt aufgefasst werden. Das Aluminat kommt sehr oft unter den Produkten vor, die aus gewissen Lösungen bei höherer Temperatur (40° — 90°) entstehen.

Das Aluminat bildet sehr dünne, sechsseitige Tafeln, die die Lichtbrechung ω 1,549 und ε 1,527 besitzen.

β -Tetraaluminat, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$.

Dieses Tetraaluminat bildet sich bei niedriger Temperatur durch langsame Kristallisation aus Lösungen mit geringer Al-, aber recht grosser Ca-Konzentration. Es besteht dann aus sechsseitigen Tafeln, die denselben Bau eines Kompositenkristalls besitzen, wie das schon früher besprochene α -Tetraaluminat. Die Lichtbrechung beträgt für ω 1,535 und ε 1,507; jedoch schwanken auch diese Werte um einige Tausendteile, die nicht sicher bestimmt werden können.

Das Achsenbild zeigt, dass ein zweiachsiger Kristall vorhanden ist; der Winkel zwischen den optischen Achsen, die aus der pseudohexagonalen Basis (0001) austreten, wurde gemessen und beträgt etwa $2 V 14^\circ$.

Diese Kristalle bilden sich auch durch Behandlung der kalkarmen Aluminate mit Kalziumhydroxydlösungen. Die Präparate enthalten jedoch immer etwas α -Tetraaluminat. Dann erhält man bisweilen kleine homogene Kristalltafeln, deren Lichtbrechung gut bestimmt werden kann. Diese Kristalle zeigen jedoch nicht den Bau eines Kompositenkristalls; indessen weisen die Röntgenaufnahmen der Kompositenkristalle und diejenigen dieser Präparate keinen Unterschied auf.

Der Vergleich der Tetraaluminat.

Das Tetraaluminat wurde zuerst von Le Chatelier (1887) hergestellt; er fand in dem Aluminat 12 Mol. Wasser. Später wurde es von Lafuma (1925) und Wells (1929) hergestellt, die auch dieselbe Zusammensetzung fanden. In einer meiner früheren Arbeiten (1931) wurde nachgewiesen, dass die Analysen der besten, bei 20° aus Kalziumaluminatlösungen kristallisierenden Präparate zwischen 13.5 und 14 Mol. H_2O aufweisen, und dass das Aluminat wahrscheinlich nicht eine hexagonale, sondern eine niedrigere Symmetrie besitzen dürfte. Die Werte der optischen Angaben betragen für ω 1.537 und ε 1.510. Mylius (1933) fand später, dass die Analysen seiner Präparate in der Regel 13 Mol. Wasser entsprachen. Die optischen Konstanten wurden von Wells und von Mylius bestimmt (ω 1.532, ε 1.505, bzw. ω 1.533, ε 1.522).

Was die Bestimmung der ε -Lichtbrechung betrifft, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die von Verf. und Wells gefundenen Werte (ε 1.510 bzw. 1.505) auf das β -Tetraaluminat zu beziehen sind; eine Verwechslung der α - und β -Tetraaluminat kann leicht stattfinden, da die beiden Aluminate oft in denselben Präparaten neben einander reichlich und auch neben anderen Aluminaten vorkommen können.

Die Angaben der Zusammensetzung sowohl wie der optischen Eigenschaften sind so verschiedenartig, dass sie nicht ganz durch ungenügend reine Präparate oder durch weniger gute Bestimmungen erklärt werden können; es dürfte deshalb berechtigt sein, an dieser Stelle einen Rückblick über die optischen Eigenschaften hier zu werfen und eine Nachprüfung der Zusammensetzung vorzunehmen.

Die Zusammensetzung der synthetischen Tetraaluminat.

Die mit einander übereinstimmenden Methoden für die Herstellung des Tetraaluminats, nämlich das Kristallisieren von Mischungen aus Kalkwasser und Kalziumaluminatlösungen (oder aus Aluminatzementextrakten), sind die von Le Chatelier (1887), Wells (1929) und Verf. (1931) verwendeten. Le Chatelier und Wells haben konzentrierte Lösungen gebraucht; es fällt äusserst schwer, die so erhaltenen Bodenkörper zu filtrieren und zu waschen, weshalb die Präparate kaum die gewünschte Reinheit besitzen können; auch treten bei

Tabelle 2.
Die Zusammensetzung der Tetraaluminat.

Vers. Nr	Zusammensetzung des Aluminats				Aluminat
	in Proz.		Molare Proport.		
	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O	
1 a	17.75	38.44	43.81	1 : 3.94 : 14.0	} α -Tetraaluminat
2 a	17.55	38.23	44.22	1 : 3.96 : 14.3	
3	17.56	38.55	43.89	1 : 3.99 : 14.1	
4	17.86	38.72	43.42	1 : 3.94 : 13.8	} α -Tetraaluminat-12-Hydrat?
5	18.90	37.50	43.60	1 : 3.61 : 13.1	
6	18.95	39.00	42.05	1 : 3.74 : 12.6	} β -Tetraaluminat
7 a	17.75	38.30	43.95	1 : 3.92 : 14.0	
8 a	17.86	38.83	43.31	1 : 3.95 : 13.7	} α -Aluminat nach Mylius
9	18.31	38.61	43.08	1 : 3.83 : 13.3	
10	17.95	37.50	44.55	1 : 3.80 : 14.0	} α -Aluminat, über P ₂ O ₅ -getrocknet
1 b	19.55	42.35	38.10	1 : 3.94 : 11.0	
2 b	18.40	40.10	41.50	1 : 3.96 : 12.8	} β -Aluminat, über P ₂ O ₅ -getrocknet
7 b	18.20	39.30	42.50	1 : 3.93 : 13.2	
8 b	18.25	39.63	42.12	1 : 3.95 : 13.0	

diesem Herstellungsverfahren fast immer andere Aluminat und Al-Hydroxyd als Verunreinigungen auf. Die in Tab. 2 angeführten Analysen (Vers. N. 1—4 bzw 7—8) beziehen sich auf einige in verhältnismässig sehr grossen Kristallen kristallisierte pseudohexagonale α - und β -Tetraaluminat. Diese Präparate wurden mikroskopisch geprüft und sehr rein gefunden; sie sind immer sehr leicht auf der Wasserstrahlpumpe zu waschen. Um zu prüfen, ob der von Mylius (1933) besprochene Übelstand, dass die Präparate organische Waschlösungen sehr intensiv festhalten, von einiger Bedeutung ist, wurden die Präparate mittels der Jodoformmethode auf die betreffende Waschlösung (Azeton, Äther) geprüft. Sämtliche Proben gaben eine negative Indikation. Auch könnte man erwarten, dass beim Verdünsten der Waschlösung sich etwas Wasser kondensieren sollte. Durch eine besondere Trocknungsanordnung für die durch die Präparate gesaugte, austrocknende Luft wurde dieser Übelstand beseitigt. Die Analysen zeigen also, dass die fraglichen α - und β -Tetraaluminat 14-Hydrate sind.

Die von Mylius angewendete Herstellungsmethode — Kristallisation geeigneter Mischungen von Kaliumaluminat und Kalkwasser — gaben Präparate, deren Zusammensetzung, wie die Analyse Nr. 9 und 10 in Tab. 2 und auch schon die Analysen von Mylius zeigen, etwas schwankt.

Der Vergleich der synthetischen Tetraaluminat mit dem Mineral Hydrocalumit.

Neuerdings haben Tilley, Megaw und Hey (1935) ein neues Mineral — Hydrocalumit aus Sawt Hill — beschrieben, dem die Zusammensetzung $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Die fraglichen Forscher fanden, dass dieses Tetraaluminat zwar monoklin, aber pseudohexagonal ist. Es besitzt eine gute Spaltbarkeit nach der pseudohexagonalen Basis, Schichtgitterstruktur und die Lichtbrechung α 1.535, β 1.557, γ 1.557. Der optische Achsenwinkel beträgt $2V$ 24° . Die Elementarzelle des Kristalls enthält vier Moleküle $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Es liegt nahe anzunehmen, dass das Mineral Hydrocalumit und irgend ein Hydrat des Tetraaluminats in naher Beziehung zu einander stehen sollten. Die Überlegungen von Megaw betreffs der Struktur des Hydrocalumits setzen voraus, dass dieses Mineral aus einem Tetraaluminat mit $13 \text{H}_2\text{O}$ entstanden ist. Unter den Prämissen für diese Diskussion wird angegeben, dass aus der synthetischen Verbindung von Mylius, die auch $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ geschrieben wird, nur ein Wassermolekül ohne Zusammenbruch des Kristallgitters leicht entfernbar ist; auch ist die hexagonale Symmetrie der synthetischen Verbindung stark hervorgehoben worden.

Mylius hat nachgewiesen, dass ein 12-Hydrat entsteht, wenn das von ihm gefundene 13-Hydrat in Vakuum über P_2O_5 bei 20° aufbewahrt wird. Obwohl solche Untersuchungen ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit fallen, sind sie mit Rücksicht auf die Identifizierung der Tetraaluminat, besonders hinsichtlich des Minerals Hydrocalumit, hier von Interesse. Einige sehr gut kristallisierte Präparate der α - und β -Tetraaluminat und ein Präparat von Tetraaluminat, nach Mylius hergestellt, wurden über P_2O_5 bei 20° in Vakuum entwässert.

Die Lichtbrechung der entwässerten Präparate des α -Tetraaluminats schwankt ein wenig. Es wurde nachgewiesen, dass das Präparat Nr. 1 b in der Tabelle den ω -Wert 1.555 besass; das Präparat Nr. 2 b zeigte einen niedrigeren Wert (ω etwa 1.545). Die ε -Werte konnten nicht sicher bestimmt werden; sie betragen etwa 1.53. Das β -Tetraaluminat erhält beim Entwässern auch etwas grössere Lichtbrechungswerte; ω ist etwa 1.545 und ε 1.520.

Die Analysen, die mit den über P_2O_5 entwässerten Präparaten vorgenommen wurden, zeigen einen etwas schwankenden Wassergehalt. Dieser Wassergehalt beträgt etwa 11 bis 13 Mol H_2O . Die Analysen des Hydrocalumits, die von Hey ausgeführt wurden, zeigen, dass das Mineral etwa 12 Mol H_2O enthält. Es ist jedoch hier zu beachten, dass das schwach karbonathaltige Mineral wahrscheinlich nur schwer ganz rein erhalten werden kann. Die optischen Konstanten des Hydrocalumits und diejenigen des über P_2O_5 entwässerten α -Tetraaluminats zeigen eine recht gute Übereinstimmung.

Der Vergleich der Pulverphotogramme der synthetischen Tetraaluminat.

Die entwässerten Tetraaluminat wurden röntgenographisch durch Aufnahme von Pulverphotogrammen untersucht. Es zeigte sich dabei, dass die α - und β -Aluminate nach der Entwässerung dieselben Reflexe aufweisen, die sie vor der Entwässerung geben. Die Linien, die von den hier erwähnten Tetraaluminaten erhalten wurden, traten immer recht scharf auf den Filmen hervor. Die Linien der Präparate, die nach Mylius hergestellt wurden, waren unscharf und wegen ihrer schwachen Intensitäten oft schwer, genau zu messen. Ob eine Verschiedenheit der Photogramme in einigen Reflexen sehr schwacher Intensität zu suchen sei, war nicht möglich zu beurteilen. Durch die erwähnte Entwässerung dürfte deshalb keine so wesentliche Veränderung der Struktur der Verbindungen verursacht worden sein, dass dadurch ein Zusammenbrechen der anfänglichen Struktur erfolgt wäre; nur die leicht entfernbaren Wassermoleküle sind von dem Gitter ausgeschieden worden. Megaw hat diese Möglichkeit eingehend behandelt.

Die Frage entsteht nun, ob die hier als α -Tetraaluminat beschriebene Verbindung und das nach Mylius hergestellte Tetraaluminat identisch oder nicht sind. Ihre optische und habituelle Beschaffenheit könnte eine gewisse Verschiedenheit aufweisen und deshalb ein Unterscheiden veranlassen.

Der Vergleich der optischen Eigenschaften des α -Tetraaluminats mit denen des Tetraaluminats von Mylius zeigt, dass diese Verbindungen fast dieselbe Lichtbrechung besitzen. Durch langsame Kristallisation der Mischungen von Kalziumaluminat-Kalziumhydroxydösungen tritt das Aluminat überwiegend in schönen Kompositenkristallen hervor, über deren pseudohexagonalen Charakter kein Bedenken getragen werden kann. Die ε -Lichtbrechung dieser Kristalle kann nicht genau ermittelt werden. Der ω -Wert schwankt etwas; derselbe beträgt 1.535—1.539; er beträgt aber nicht 1.533, welcher Wert für das Tetraaluminat von Mylius gefunden ist.

Dagegen zeigten die Präparate, die nach Mylius hergestellt wurden, bei Nachprüfung ihrer Lichtbrechung die von Mylius angegebenen Werte. Es scheint deshalb möglich zu sein, dass die besonderen Herstellungsbedingungen der Mylius'schen Präparate — dieser Beobachtung nach — die Beschaffenheit der Kristalle andersartig beeinflussen könnten als diejenigen, bei welchen nur reine Ca-Al-Lösungen verwendet werden, obwohl dies nicht durch Pulverphotogramme nachgewiesen werden kann.

Die Pulveraufnahmen der beiden α -Tetraaluminat und der Präparate nach Mylius weisen keine sicheren Verschiedenheiten auf. Ein übersichtliches Schema der Reflexe wird in Fig. 1 dargelegt.

Das β -Tetraaluminat zeigt sowohl eine andere Lichtbrechung als das α -Tetraaluminat als auch ein paar andere Röntgenreflexe starker Intensität, so dass seine Eigenschaft als eine besondere Verbindung als sicher anzusehen ist.

Neben der starken Linie $\sin^2 \theta/2 = 0.042$ für die α -Tetraaluminat findet man auch eine andere Linie unter den Reflexen des β -Tetraaluminats, die für

das β -Aluminat charakteristisch ist und zum Nachweis dieser Verbindung dienen kann ($\sin^2 \theta/2 = 0.937$ vgl Tab. 50 S. 196).

Für die Identifizierung eines der obigen Tetraaluminat mit dem Mineral Hydrocalumit wurde versucht, die Pulverphotogramme nach den Angaben der Zeldendimension des Hydrocalumits nach Megaw zu indizieren. Dabei bestehen jedoch mehrere Möglichkeiten für die Glanzwinkel und keine

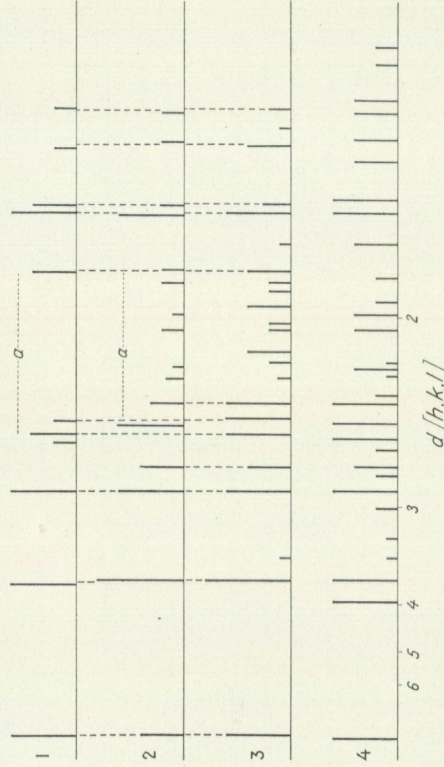


Fig. 1. Schematische Darstellung der Pulverphotogramme der Tetraaluminat.

1. α -Tetraaluminat-12-Hydrat(?)
 2. Tetraaluminat nach Mylius.
 3. α -Tetraaluminat ($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$).
 4. β -Tetraaluminat ().
- a bezeichnet ein Gebiet, innerhalb welches die Linien schwach und unscharf sind.

eindeutige Lösung kann deshalb bezüglich des Verhältnisses erreicht werden, welchem von den drei Tetraaluminaten das Mineral entspricht. Leider sind keine direkten Messungen einer Pulveraufnahme des Minerals veröffentlicht worden.

Reguläres Trikalziumaluminat, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Das reguläre Trialuminat kristallisiert in mehreren Kristallformen des regulären Systems. Beobachtet sind Würfel, Oktaeder, Rhombendodekaeder und Ikositetraeder.

Die Lichtbrechung ist $n = 1.605$; bei der Kristallisation bei einer höheren Temperatur wurde jedoch beobachtet, dass die äusseren Schichten der Kristalle stärkere Brechungsindizes annehmen. In keinem Falle ist es jedoch möglich gewesen, diese Unregelmässigkeit in bezug auf eine Veränderung in der Zusammensetzung sicher festzustellen. Auch gaben die Pulveraufnahmen nur dieselben Reflexe wie die des normalen Aluminats.

Das reguläre Trikalziumaluminat wurde zuerst von Allen und Rogers (1900) hergestellt und kurz beschrieben. Später wurde es von Thorvaldson, Grace und Vigfusson (1929) eingehend untersucht; auch ist es von Wells (1929), Verf. (1931), Mylius (1933) und Koyanagi (1933) nachgewiesen worden.

Die Bestimmungen der Lichtbrechung stimmen gut mit einander überein (I. 604—I. 606).

Thorvaldson, Grace und Vigfusson (1929) haben auch Pulveraufnahmen gemacht; sie fanden bei der graphischen Interpretation nach der Methode von Hull und Davey, dass das Aluminat wahrscheinlich ein raumzentriertes Gitter besitzt und dass die Elementarzelle eine Kantenlänge von 12.576 Å hat und acht Moleküle enthält. Zur Vervollständigung dieser Darlegung werden die Reflexe, die bei der Aufnahme eines meiner Präparate erhalten wurden, in Tab. 50 angegeben. Von einigen einzelnen Reflexen abgesehen, stimmen hier meine Messungen der Linien mit denjenigen von Thorvaldson, Grace und Vigfusson überein.

Hexagonales Trikalziumaluminat, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12? \text{ H}_2\text{O}$.

Dieses Aluminat wurde aus den reinen Kalziumaluminatlösungen niemals rein erhalten. Es ist nur mikroskopisch unter den anderen Aluminaten in den Bodenkörpern nachgewiesen worden. Um dieses Aluminat in genügend grossen Mengen hinreichend rein zu erhalten, wurde eine von Mylius (1933) angegebene Herstellungsmethode mit Kaliumaluminat- und Kalklösungen als Ausgangsmaterial versucht. Die Aluminatkristalle bilden sich dann als sehr dünne, sechseckige Blätter, deren Zusammensetzung $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nahe kommt. Die Lichtbrechung beträgt für ω 1.529 und für ε 1.505.

Auch wurde die Methode von Thorvaldson, Grace u. Vigfusson (1929) angewendet, die sich auf das Hydratisieren des Anhydrotrialuminats bei 0° gründet. Das hexagonale Trikalziumaluminat wurde von Candlot (1890), Klein und Phillips (1914), Pulfrich und Linck (1924), Thorvaldson und Grace (1929), ebenso wie von Mylius (1933) hergestellt. Die obigen Forscher gaben für den Wassergehalt des hexagonalen Trikalziumaluminats 6 bis 12 H_2O an. Der Unterschied an Wassergehalt ist in den meisten Fällen auf die Trocknungsmethode jedes Forschers zu beziehen. Thorvaldson, Grace und Vigfusson (1929) zeigen, dass der Wassergehalt mit dem Dampfdruck bei 21° stark schwankt, und dass dieses Aluminat in meinen früheren Arbeiten besprochen. Infolge der grossen Schwierigkeit, das Aluminat beim Isolieren für die Analyse ganz einwandfrei von der Mutterlauge zu trennen und für die Analyse zu trocknen, muss noch die Frage offen gelassen werden, welcher der wahre Wassergehalt der Kristalle ist.

Die Reflexe der Pulverphotogramme der nach Mylius hergestellten Präparate werden in Tab. 50 wiedergegeben. Thorvaldson u. Mitarbeiter haben auch eine Messungsreihe über die Reflexe des hexagonalen Trialuminats veröffentlicht; ihre Messungen beschränken sich jedoch auf die grösseren $\sin^2 \theta/2$ Werte, die mit denjenigen in Tab. 50 übereinstimmen.

Rhombisches Trikalziumaluminat, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$.

Das rhombische Trikalziumaluminat wurde in den Bodenkörpern des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ nie beobachtet. Es wurde zuerst von Travers und Seh-

noutka (1930), später von Mylius (1933) hergestellt. Nach Mylius hat das Aluminat die Lichtbrechung α 1.479, β 1.489, γ 1.495. Es sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. — Das fragile Aluminat entsteht wahrscheinlich nur unter ganz besonderen Versuchsbedingungen, die bei den reinen Aluminatlösungen vorliegender Untersuchung nicht vorkommen.

Dikalziumaluminat, $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Das Dikalziumaluminat bildet sich aus den Kalziumaluminatlösungen als sechsseitige, gewöhnlich sehr dünne Tafeln. Nur selten ist es möglich gewesen, ganz reine Präparate des Dialuminats zu erhalten; es bildet sich fast immer zusammen mit anderen Aluminaten oder mit Al-Hydroxyd. Gelegentlich ist es gelungen, ganz reine, millimetergrosse kompakte Sphärolithe des Aluminats aus den Kristallisationsprodukten auszulesen; die Analysen haben dann gezeigt, dass ein 9-Hydrat vorhanden ist (siehe Tab. 3). Später wurde das Aluminat von Salmoni (1934) nach einer anderen Methode rein erhalten; Salmoni hat auch gefunden, dass das Dialuminat ein 9-Hydrat sein dürfte.

Tabelle 3.

Die Zusammensetzung des Dikalziumaluminats, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Vers. Nr	Zusammensetzung des Aluminats					Herstellungsmethode
	in Proz.			Molare Proport.		
	Al_2O_3	CaO	H_2O	Al_2O_3 : CaO :	H_2O	
1	27.10	30.80	42.10	1 : 2.07 : 8.8	} Kristallisation aus Ca-Aluminatlösungen	
2	27.40	30.75	41.85	1 : 2.04 : 8.6		
3	27.18	30.39	42.43	1 : 2.03 : 8.8	} Nach Salmoni	
4	27.13	30.44	42.43	1 : 2.04 : 8.9		
5	26.29	31.54	42.17	1 : 2.18 : 9.1		

Die Lichtbrechung ist für ω 1.519, für ε 1.506 (Assarsson, Salmoni).

Die Dialuminatkristalle zeigen eine Eigenschaft, die die hexagonale Symmetrie fraglich macht. Wenn die verhältnismässig dicken Kristalle, die sich z. B. aus den monoaluminatischen Lösungen bei 20° oder 40° ausscheiden, im Mikroskop unter gekreuzten Nichols in der Richtung der anscheinend hexagonalen *c*-Achse beobachtet werden, so scheint der Kristall mehr oder weniger hell. Konoskopisch untersucht, zeigen die Kristalle das Achsenbild eines zweiachsigen Kristalls, obwohl der betreffende Achsenwinkel sehr klein ist (2 V etwa 7°). Beim Entwässern der Kristalle erreicht der Winkel grössere Werte.

Eine Mehrzahl Pulveraufnahmen wurden ausgeführt, da die Reflexe des Dialuminats oft sehr schwach sind. Die Präparate der zwei oben erwähnten verschiedenen Herstellungsmethoden gaben übereinstimmende Reflexe (Tab. 50).

Das Dialuminat wurde zuerst von Allen und Rogers (1900) nachgewiesen; später wurde es von North (1909), Lafuma (1925), Kühl und Berchem (1932),

Koyanagi (1932), Mylius (1933) u. a. auf verschiedene Weisen erhalten. Der Wassergehalt des Aluminats der von diesen Forschern erhaltenen Präparate schwankt zwischen 7 und 8 H₂O, was wahrscheinlich auf die betreffende Trocknungsmethode der Präparate zurückzuführen ist.

Monokalziumaluminat, CaO · Al₂O₃ · 10 H₂O.

Das Monoaluminat bildet sich vorzugsweise bei niedriger Temperatur. Man erhält es als kleine Schuppen oder Körner, die amorph aussehen. Eine mikroskopische Untersuchung zeigt jedoch, dass das erhaltene Produkt aus sehr kleinen, doppelbrechenden Sphärolithen besteht. Wenn geeignete Versuchsbedingungen vorhanden sind, kann man grössere Schuppen erhalten, deren Charakter als ein aus sehr kleinen, doppelbrechenden Tafeln bestehendes Produkt gut beobachtet werden kann. Trotzdem ist es mir nicht gelungen, die Lichtbrechung der verschiedenen Strahlen zu bestimmen. Sie musste daher auf die Bestimmung eines Mittelwerts der verschiedenen Strahlen zu beschränkt werden.

Das Monoaluminathydrat hat eine mittlere Lichtbrechung von etwa 1.48; es ist in der Längsrichtung optisch negativ.

Tabelle 4.

Die Zusammensetzung des Monokalziumaluminats, CaO · Al₂O₃ · 10H₂O.

Vers. Nr.	Z u s a m m e n s e t z u n g d e s A l u m i n a t s				Molare Proport.
	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O	
1	30.10	17.12	52.78	1 : 1.03 : 9.9	
2	29.74	15.94	54.32	1 : 0.97 : 10.3	
3	31.27	16.64	52.09	1 : 0.97 : 9.4	
4	30.55	16.40	53.05	1 : 0.98 : 9.8	

Das Monoaluminat kommt unter einigen gewissen Hydratisierungsprodukten des Aluminatezements vor, wie in einigen meiner früheren Arbeiten erwähnt wurde (1933b, 1934). Später hat Salmoni (1934) aus den Eigenschaften des abbindenden Al-Zements bei niedriger Temperatur geschlossen, dass sich ein Monoaluminathydrat (CaO · Al₂O₃ · nH₂O) bilden dürfte.

Da bei der Entstehung des Monoaluminathydrats auch andere Aluminate und Al-Hydroxyd sich fast immer abscheiden, kann das betreffende Aluminat nur dann rein erhalten werden, wenn die beigemischten Verbindungen in irgendetweier Weise entfernt werden. Wenn Di-, Tetra- und Pentaaluminat die Verunreinigungen sind, werden diese leicht durch Behandlung der betreffenden Mischung mit verdünnter Essigsäure (etwa 0.1 n.) in kurzer Zeit gelöst, und das Monoaluminat wird dann nach raschem Waschen in üblicher Weise rein erhalten. Analysen einiger solchen Produkte sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Wenn Al-Hydroxyd das Monoaluminat verunreinigt, so kann dagegen diese Verbindung nicht entfernt werden.

Wenn das Monoaluminat durch geringe Mengen nur eines einzigen Aluminats verunreinigt worden ist, lässt sich die Zusammensetzung des Monoaluminats indirekt berechnen. Aus Analysen solcher Präparate ist auch die obige Zusammensetzung berechnet worden; indessen schwankt der derart berechnete Wassergehalt in höherem Grade, als was bei den gereinigten Präparaten gefunden wurde. Das Reinigungsverfahren ist jedenfalls ein Übelstand, da eine relativ kleine Zerlegung des Präparats eine recht beträchtliche Veränderung der Zusammensetzung mit sich führen kann. Mit diesem Vorbehalt ist die Formel des Monoaluminats $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ hier verwendet worden.

Das gut kristallisierte Monoaluminat gibt gewöhnlich gute Röntgenreflexe; die Messungsreihe der $\sin^2 \theta/2$ Werte ist in Tab. 50 angegeben.

Al-Hydroxyd.

Das Aluminiumhydroxyd kommt in mehreren Formen vor. Eine eingehende Beschreibung der Hydroxyde kann kaum gegeben werden, ohne die Bildungsbedingungen zu behandeln. Es muss daher auf die unten mitgeteilte Zusammenstellung über die Eigenschaften des Hydroxyds hingewiesen werden (S. 76). Hier sei nur erwähnt, dass das Hydroxyd in folgenden Formen auftreten kann: teils kleine doppelbrechende Tafeln von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und der Lichtbrechung von etwa a 1.56, γ 1.58 (Hydrargillit), teils sehr dünne, nicht merkbar doppelbrechende Tafeln von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und der Lichtbrechung 1.577 (Bayerit), teils sehr dünne, schwach doppelbrechende Nadeln von unbekannter Zusammensetzung und der Lichtbrechung 1.585, teils kryptokristalline Schuppen oder Kügelchen von schwachem Wassergehalt und in gleichem Masse schwankender Lichtbrechung ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bis 3 H_2O , bzw. n 1.52 bis 1.58), teils zuletzt diffuse Gelflocken.

Zweiter Abschnitt.

Die Kristallisation von Kalziumaluminatlösungen.

Allgemeines über die Systematisierung der Kristallisationserscheinungen der Kalziumaluminatlösungen.

Die früheren Untersuchungen über die Kristallisationsbedingungen der Kalziumaluminat beschränken sich auf das Aufsuchen der geeigneten Konzentration, bei der das eine oder das andere Aluminat verhältnismässig rein erhalten werden kann. Die meisten der im ersten Abschnitt besprochenen Arbeiten, von Le Chatelier (1887) bis zu Mylius (1933), haben diese Aufgaben behandelt. Bei einigen Arbeiten sind reine Kalziumhydroxyd-Kalziumaluminatlösungen verwendet worden. Die meisten Forscher haben jedoch Alkalialuminatlösungen als Mutterlösung gebraucht; dass dadurch ganz besondere Entstehungsbedingungen eintreten können, zeigt z. B. die Herstellung des rhombischen, nadelförmigen Trialuminats nach Travers und Sehnoutka (1931); bei der unten dargelegten Untersuchung wurde dieses Aluminat aus reinen Lösungen des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ nie erhalten. Auch soll hinzugefügt werden, dass die Alkalität der Lösungen in den früheren Arbeiten nur selten angegeben wird; die Alkalität spielt jedoch für die Bildungsbedingung eines Bodenkörpers oft eine entscheidende Rolle.

Wenn man die Bildungsbedingungen der hydratischen Aluminate in dem System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ feststellen will, so sollen nur zu diesem System gehörende Faktoren mit in Betracht kommen. Nur reine Ca-Hydroxyd-Ca-Aluminatlösungen sind daher bei dieser Untersuchung verwendet worden.

Eine Mischung von Kalziumaluminatlösung und Kalkwasser in verschiedenen Verdünnungen hat innerhalb gewisser Konzentrationsgebiete den Charakter stark übersättigte Lösungen, aus welchen sich die Bodenkörper nach gewissen Regeln bilden. Dabei tritt in erster Linie hervor, dass die Kristallisation der Bodenkörper nur von der Anfangskonzentration der Mutterlauge und von der Vorbehandlung der Aluminatlösung abhängig ist. Im allgemeinen hört die Kristallisation einer gewissen Art von Bodenkörper nicht nach dem Erreichen einer bestimmten, für alle gleichartigen Versuche (z. B. solche, die einem gewissen Konzentrationsgebiete angehören) gültigen Konzentration auf; vielmehr sind die durch Kristallisation erreichten Endkonzentrationen oft über ein gewisses Gebiet verbreitet. Nur die Anfangskonzentration bestimmt den Grad und die Art der Bodenkörperbildung. Die Bodenkörper verschiedener Formen treten immer in einer ganz bestimmten Folge auf; im Kristallisations-

verlauf können oft zwei oder mehrere Kristallisationsstufen unterschieden werden, wobei jede Stufe durch die Beschaffenheit der Bodenkörper gekennzeichnet wird. Die Stufen sind nur von der Anfangskonzentration abhängig, dagegen nicht von der Konzentration eines gewissen Zeitpunktes des Kristallisationsprozesses, so dass verschiedene Lösungen verschiedene Formen von Bodenkörpern bei einer gewissen Konzentration abscheiden können, je nachdem diese Konzentration aus verschiedenen Anfangskonzentrationen durch Kristallisation erreicht worden ist. Die Stufen der Kristallisation überlagern einander.

Die zweite Eigentümlichkeit der Kalziumaluminatlösungen ist das Verhalten der sich dabei bildenden Bodenkörper zu den Mutterlaugen. Fast immer kristallisieren mehrere Komponenten aus einer gewissen Lösung. Der in dieser Weise sich komplizierende Kristallisationsvorgang hängt mit spezifischen Eigenschaften der Lösungen und der Bodenkörper zusammen. Man sollte erwarten, dass die Bodenkörper, die nicht mit der Mutterlauge in Gleichgewicht sind, eine Rekristallisation erleiden und stabilere Produkte bilden würden. Dies ist innerhalb eines begrenzten Zeitraumes im allgemeinen nicht der Fall; schwach pseudomorphosenartige Zersetzungsprodukte können nur dann beobachtet werden, wenn die Bodenkörper viel länger, als die Zeit, die das Kristallisieren in Anspruch nimmt, in ihren Mutterlaugen aufbewahrt werden; nur in einigen Fällen ist eine ganz deutliche Umwandlung einer Kristallart in eine andere beobachtet worden. Ein wahres Gleichgewicht zwischen Lösungen und Bodenkörpern kann bei der Kristallisation der Lösungen im allgemeinen nicht erreicht werden.

Die sich gleichzeitig neben einander bildenden Bodenkörper rufen einen Kristallisationsverlauf der Kalziumaluminatlösungen hervor, welcher eine dritte Eigentümlichkeit der Lösungen bildet. Die Konzentrationsveränderungen der Mutterlösungen spiegeln die Art der Bodenkörper ab; wenn die durchschnittliche Zusammensetzung der Bodenkörper verschieden ist, so spielen sich die Konzentrationsveränderungen der Lösungen in entsprechender Weise ab. Bei den Kalziumaluminatlösungen scheiden sich zwei Haupttypen von Bodenkörpern aus den Lösungen aus; im einen Falle bilden sich kristalline Kalziumaluminat, im anderen dagegen Al-Hydroxyd, mit Ca-Aluminaten gemischt. Um das gesagte zu veranschaulichen, möge hier eine übersichtliche Darstellung der Kristallisationserscheinungen bei 40° angeführt werden. In Fig. 2 ist die Änderung der Konzentration während der Kristallisation der zwei Typen eingezeichnet worden. Striche ohne Punkte bezeichnen die Kristallisation von Aluminaten, Striche mit Punkten dagegen das Ausscheiden von Al-Hydroxyd und Aluminaten. Die zwei hierdurch repräsentierten Richtungen sind ganz verschiedenartig; die erstere wird von der letzteren quer überschritten. Bei der Kristallisation der Kalziumaluminatlösungen kommen also zwei durch die Bodenkörper bedingte Hauptrichtungen vor, wonach sich die Konzentrationsveränderungen abspielen.

Wenn man einen Überblick über die Kristallisationserscheinungen gewinnen will, so kann man die Dreistoffdiagramme nicht nach den bei jeder Konzentration vorliegenden Bodenkörpern einteilen, da Überschreitungen bei der Kristallisation der Bodenkörper fast immer erfolgen und Bodenkörper verschiedener Art bei derselben Konzentration erhalten werden können. Am zweckmässigsten kann dagegen die Anfangskonzentration als Einteilungsgrund der verschiedenen Gebiete der Kristallisationserscheinungen gewählt werden. Wenn also die Kristallisation einer Lösung in einem gewissen Gebiete anfängt, so bilden sich immer in bestimmter Folge Bodenkörper, deren Art dieses Gebiet kennzeichnet.

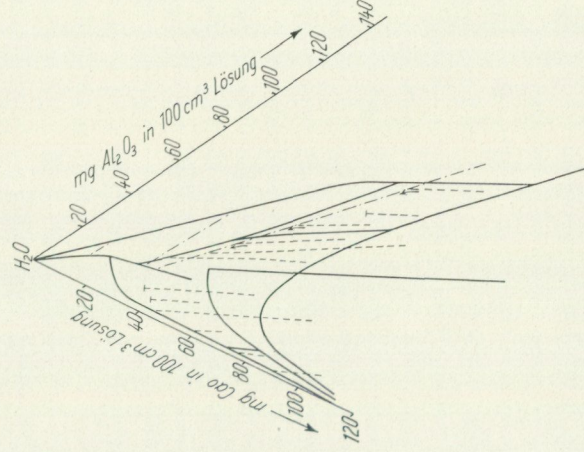


Fig. 2. Die Änderung der Konzentration der Kalziumaluminatlösungen während der Kristallisation bei 40° . Zwei Hauptrichtungen; die eine (Striche ohne Punkte): Kristallisation von Aluminaten; die zweite (Striche mit Punkte): Kristallisation von Al-Hydroxyd und Aluminaten.

Die unten mitgeteilten Dreistoffdiagramme bezeichnen also nicht konventionell das Gleichgewicht zwischen Bodenkörpern und Lösung, sondern immer die Entstehungsbedingungen von Bodenkörpern gewisser Art in bezug auf die Anfangskonzentration bei dem Kristallisationsprozesse.

Methodisches.

Die wässrigen Lösungen, die nur Kalzium und Aluminium enthalten, lassen sich nach mehreren Verfahren herstellen. Man kann ein Kalziumaluminat als anhydrische oder hydratische Verbindung in Wasser auflösen, wobei

man Lösungen verschiedener Art erhält. Auch kann man Lösungen derart herstellen, dass man die erwähnten Lösungen der Kalziumaluminat- in geeigneter Weise mit Kalkwasser und reinem Wasser mischt, so dass andere gewünschte Konzentrationen erreicht werden. Auch lassen sich Kalziumaluminatlösungen durch Auflösen von Al-Metall in Kalkwasser herstellen.

Praktisch ist es oft nicht gleichgültig in welcher Weise die Lösungen hergestellt werden; vielmehr lässt sich bisweilen eine Verschiedenheit der Eigenschaften sowohl aus chemisch-präparativen als aus physikalisch-chemischen Hin-sichten bemerken, so dass verschiedene Eigenschaften auf die Vorgeschichte der Lösungen bezogen werden müssen. Es ist unter diesen Verhältnissen klar, dass man die Eigenschaften der Lösungen in gewissem Grade zuerst kennen muss, wenn man die Entstehung der Bodenkörper unter physikalisch-chemischem Gesichtspunkte beurteilen will.

Die meist hervortretende Eigenschaft der Kalziumaluminatlösungen ist, dass sie gewisse Eigenschaften stark übersättigter Lösungen besitzen. Unter diesen Umständen muss einem einheitlichen, praktisch verwendbaren Arbeitsverfahren gefolgt werden, das leicht reproduzierbar ist und das einen guten Überblick über die sich bildenden Bodenkörper gewährt.

Um einheitliche Versuchsbedingungen der Kristallisation zu erreichen, wurde nach gewissen Gesichtspunkten systematisch gearbeitet. Immer wurden die Lösungen der Kalziumaluminat- , die als Mutterlösungen für die Herstellung der Anfangslösungen dienten, möglichst frisch hergestellt. Als Herstellungsmaterial der Aluminatlösungen wurde fast ausschliesslich das Anhydro-Monokalziumaluminat verwendet. Das Anhydro-Monoaluminat wurde bei den früheren Arbeiten durch Erhitzen einer Mischung von Kalziumkarbonat und Aluminiumoxyd (Kahlbaum's reinste Präparate) im Kurzschlussofen bis auf 1400° C hergestellt; die gewöhnlich schwach gesinterte Substanz wurde gemahlen und mit Wasser durchfeuchtet, darauf aufs neue bis 1400° erhitzt und wieder gemahlen, bis dass die White'sche Probe (1909)—Anrühren einer kleinen Probe mit einer Lösung von Phenol in Nitrobenzol und Beobachtung im Mikroskop, ob die charakteristischen Nadeln des Kalziumphenolats sich bilden — keinen ungebundenen Kalk zeigte. Das Monokalziumaluminat wurde bis zur höchsten Feinheit in einem Achatmörser gerieben. Eine Probe des Aluminats wurde mit Wasser (1 T. auf 100 T. Wasser) während einer halben Stunde geschüttelt, die Lösung so schnell wie möglich filtriert, analysiert und mit Kalkwasser und Wasser zum Erreichen der gewünschten Konzentration gemischt. Wenn die Versuchstemperatur von der Zimmertemperatur verschieden war, wurden die Lösungen vor der Mischung schnell bis auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

Die hergestellten Monoaluminatlösungen besitzen nicht immer dieselben Eigenschaften. Einige bewahrten eine recht grosse Beständigkeit; sie konnten sogar mehrere Tage aufbewahrt werden, oder in beliebigem Verhältnis verdünnt werden, ohne dass eine Veränderung der Lösungen auftrat. Andere Lösungen dagegen waren schon bald nach der Herstellung instabil und schieden

besonders nach Verdünnung Bodenkörper ab. Es zeigte sich, dass diese Eigenschaften der Lösungen am wahrscheinlichsten auf das Alter der Präparate der Anhydroverbindung zurückzuführen sind. Alte Proben des Aluminats gaben immer stabilere Lösungen, frisch bereitete Proben dagegen instabilere.

Bei den späteren Arbeiten wurde das Monoaluminat durch Schmelzen der als Stangen geformten Monoaluminatmischung in einem Sauerstoffgebläse hergestellt. Durch dieses Verfahren kann eine oft eintretende Verunreinigung des Aluminats durch den Schwefel des Kurzschlussofens vermieden werden.

Auch wurden Kalziumaluminatlösungen derart hergestellt, dass Aluminiummetall als Draht in Kalkwasser eingehängt und das Lösen des Metalls innerhalb der Grenzen einer gewissen Konzentration gehalten wurde. Lässt man das Metall sich rasch auflösen, so dass die Lösung eine beinahe monoaluminatische Proportion $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ erhält, so ist diese Lösung gut verwendbar. Wenn man das Lösen noch weiter fortschreiten lässt, erreicht man eine Konzentration, bei welcher Al-Hydroxyd plötzlich reichlich abgeschieden wird. Die Lösungen wurden vor der Herstellung der Mutterlaugen filtriert und analysiert. Als die beste und schnellste Analysemethode zeigte sich die 8-Oxychinolin-Methode. Das Aluminium wurde nach den Angaben von Berg (1925) in schwach saurer Lösung mit 8-Oxychinolin- und Ammonazetat gefällt. In dem Filtrat kann man mit Ammonoxalat ohne weitere Vorsichtsmasse Kalzium niederschlagen und quantitativ bestimmen. Jedoch muss man darauf achten, dass die Lösungen nicht zu lange auf dem Wasserbade erwärmt werden; das organische Fällungsmittel wird andernfalls in gewissem Grade zersetzt, ein Teil des Oxychinolins wird in dieser Weise mit dem Kalziumoxalat niederschlagen und das Wägen oder das Titrieren des Ca-Oxalates kann einen etwas zu grossen Gehalt aufweisen.

Die üblichen Vorsichtsmassregeln beim Handhaben von Kalklösungen — Fernhalten des Kohlendioxyds in der Luft und im Wasser u. dergl. — wurden hinreichend berücksichtigt.

Die Kristallisation wurde in Jenaer Glaskolben vorgenommen, die mit Gummistöpfeln verschlossen waren. In Fällen, wo eine höhere Kristallisationstemperatur als 40° gewählt wurde, schützte ein Stanniolfolie die Stöpsel gegen die Einwirkung der Kalziumaluminatlösungen.

Der Kristallisationsvorgang wurde durch wiederholte Untersuchungen der Bodenkörper und der Mutterlaugen beobachtet; auch wurden die Versuchsbedingungen durch passende Versuchstemperaturen derart verändert, dass die Versuche die Erscheinungen möglichst klar zeigen könnten.

Aus den Lösungen der Kalziumaluminatmutterlaugen werden fast immer nur kleine Substanzmengen erhalten. Um einen guten Überblick über die Kristallisationsverhältnisse zu gewinnen und gleichzeitig die Mutterlaugen innerhalb der Grenzen von Volumen, die gut zu handhaben sind, zu halten, so wurde soweit irgend möglich das mikroanalytische Arbeitsverfahren angewandt.

Die Zusammensetzung der Bodenkörper wurde fast ausschliesslich auf mikroanalytischem Wege festgestellt. Nach dem Abhebern der Mutterlauge wurden die Bodenkörper mittels einiger cm³ Wasser und danach Alkohol auf eine Filtrierscheibe gebracht — wenn die Bodenkörper sehr hart an den Wänden der Kolben haften, mussten sie durch umständliches Kratzen mit einem Glasstab davon entfernt werden — mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt, und dann mit Alkohol oder Azeton und mit Äther mehrmals gewaschen. Wenn nicht zu grosse Mengen Bodenkörper in dieser Weise gereinigt werden sollen und wenn sie nicht zu feinkörnig sind, so ist dieses Trennungverfahren genügend und liefert reine und trockene Produkte. Wenn die Kristallaggregate jedoch sehr feinkörnig sind und wenn Gele in den Bodenkörpern vorhanden sind, so muss selbstverständlich teils die dehydratisierende Einwirkung des Alkohols, teils auch die Absorptionsfähigkeit der Stoffe beachtet werden, und die Analysen, die mit diesen Bodenkörpern vorgenommen werden, müssen mit Rücksicht auf den Hydratwassergehalt mit grösster Vorsicht behandelt werden. Solche Substanzen sind unten für die Berechnung der molaren Zusammensetzung der Bodenkörper nicht verwendet worden.

Eine Substanzmenge der Bodenkörper (etwa 10 mg) wurde in einem Emich'-schen Mikrofiltergefässe (Jena Filterbecher Nr. 109) oder in einem Mikrobecher mit Filterstäbchen abgewogen; mittels eines Tropfens Salzsäure wurde dieselbe dann gelöst, mit heissem Wasser verdünnt und nach Benedetti-Pichler (1929) mit 8-Oxychinolin- und Ammonazetat gefällt. Nach üblicher Behandlung wurde dem Filtrat des Niederschlages in einer Mikroeprouvette Ammonoxalat beigefügt. Eine gute Durchmischung der Lösung wurde am einfachsten durch vorsichtiges Erwärmen unter Neigung der Eprouvette erreicht; Durchmischung durch direktes Umrühren mit Glasstäbchen u. dergl. ist verwerflich, weil das Kalziumoxalat an dem Glasstab haftet und ohne besondere Arbeit nicht gut entfernt werden kann. Nach Erwärmen und nachfolgendem Abkühlen der Lösungen nach Strebinger und Reif (1929) kann das Kalziumoxalat in passende Mikrowägegefässe überführt werden. Was bei diesem Verfahren beachtet werden muss, ist eine passende Aufwärmezeit der Fällungsmischung mit Ammonoxalat. Bei mikroanalytischen Arbeiten können leicht recht grosse Fehler in der Kalkbestimmung entstehen, wenn die Aufwärmezeit länger als etwa 10 Min. ausgedehnt wird. Man kann die nicht gewünschten Zersetzungsprodukte des 8-Oxychinolins durch Auslösen mit organischen Flüssigkeiten nicht entfernen; es bleibt dann nur übrig, den Niederschlag durch Auslösen mit Salpetersäure in ein Platinaschälchen zu überführen, um ihn nach Eintrocknen zu glühen und aufs neue zu fällen.

Die Genauigkeit der Bestimmungen von Al und Ca in reinen Lösungen wurde schon beim ersten Ausarbeiten der Analysemethoden von Benedetti-Pichler und Strebinger u. Reif untersucht. Da indessen nicht nur für die Mikroanalyse — um gute Bestimmungen an reinen Bodenkörper zu erhalten — sondern auch für Konzentrationsbestimmungen der Lösungen — besonders für elektrometrische Messungen — grosse Genauigkeit erforderlich ist, so wurde die Analysemethoden geprüft. Als Ausgangsmaterial diente die reinste

Aluminiumnitratlösung, deren Konzentration durch Eindampfen und Glühen sehr genau bestimmt werden kann. Nach Umwandlung des Nitrats in Chlorid wurde diese Lösung für die Prüfung verwendet. Sowohl Aluminium- als Kalziumreste, die in der Lösung nach der Analyse eventuell vorhanden waren, wurden durch Eindampfen in salpetersauer Lösung wiedergewonnen, geföhlt, dann aufgelöst, gefällt und gewogen. Es zeigte sich, dass bei der Bestimmung von Al in dieser Weise eine Genauigkeit von etwa 0.2 Proz. der Al-Menge erreicht wurde. Die aus den Filtraten gewonnenen Mengen entsprachen bei der oben geschilderten Arbeitsweise einer Lösung von etwa 0.5—1.0 mg Al-Oxychinolat und 0.3 mg Ca-Oxalat in 100 cm³. Die in dieser Weise bestimmten Al-Korrekturen schwanken ein wenig, die Ca-Korrektur ist dagegen sehr konstant.

Bei den Untersuchungen der Bodenkörper ist der Wassergehalt der Bodenkörper als Rest nach den Bestimmungen von CaO und Al₂O₃ berechnet worden. Weil die für die Analyse verfügbare Substanzmenge oft sehr gering war, so musste diese Restmethode angewandt werden. Auch ist zu bemerken, dass die Zuverlässigkeit der Bestimmungen wenn die Analysen nach dem oben angegebenen Analysierungsverfahren einwandfrei ausgeführt werden, grösser ist als bei der Wasserbestimmung nach der Glühverlustmethode. Die ausgeführten Bestimmungen mit Wasser als Rest lassen einen Fehler in der Bestimmung des Wassers bis auf etwa 0.2 Proz. der eingewogenen Substanzmengen (10 mg) zu. Unter diesem Gesichtspunkte wurden die für die Analysen eingewogenen Substanzmengen etwas grösser gewählt, als diejenigen, welche man gewöhnlich für Mikroanalysen verwendet.

Die analytisch festgestellte Beschaffenheit der Bodenkörper wurde immer mit dem Resultat der Beobachtungen unter Polarisationsmikroskop verglichen.

Die Temperatur, bei welcher die Kolben mit den Versuchsflüssigkeiten aufbewahrt wurden, schwankte um 1° C. oder weniger. Bei 20° wurden sie in der Luft, bei höherer Temperatur (40° und 90°) in einem elektrisch regulierten Wasserthermostate aufbewahrt; bei einer Temperatur von + 5° wurde ein Thermostat mit Gefrieranlage gebraucht.

Bei niedriger Temperatur greifen die Lösungen die Glasgefässe nur sehr unbedeutend an. Bestehen die Mutterlaugen aus Aluminatlösungen, so ist bei 5°—40° keine Einwirkung zu beobachten. Enthalten die Kolben dagegen fast reine Ca-Hydroxydösungen, so ist der Angriff recht beträchtlich, wenn diese mehrere Monate aufbewahrt werden. Bei 90° kommt es nur bei Ca(OH)₂-reichen Lösungen zu einer merkbaren Reaktion mit dem Glase; sind die Lösungen dagegen Al-reich, so ist der Angriff nicht von der Bedeutung, dass die Ergebnisse dadurch beeinflusst werden.

Im folgenden kann nur eine Auswahl des grossen Ziffermaterials der Versuche angeführt werden.

Bei allen Versuchsreihen der in vorliegendem Abschnitt angeführten Tabellen sind die Kristallisationsstufen, die unterschieden werden können, durch I, II, III bezeichnet worden. Die Versuche werden oft bei der Untersuchung der Stufenkristallisation unterbrochen; jede Bestimmung der Zusammensetzung

zung der Bodenkörper oder der Lösungen wird in den Tabellen mit a, b, c bezeichnet.

Die Kristallisation bei 20° und bei 5°.

Die Bildung der Bodenkörper bei etwa 20° ist praktisch von grösster Bedeutung. Daher wurde die Kristallisation bei dieser Temperatur eingehend untersucht. Da einige Erscheinungen darauf hindeuteten, dass sich die Kristallisation bei niedriger Temperatur in einigen Fällen andersartig abspielen konn-

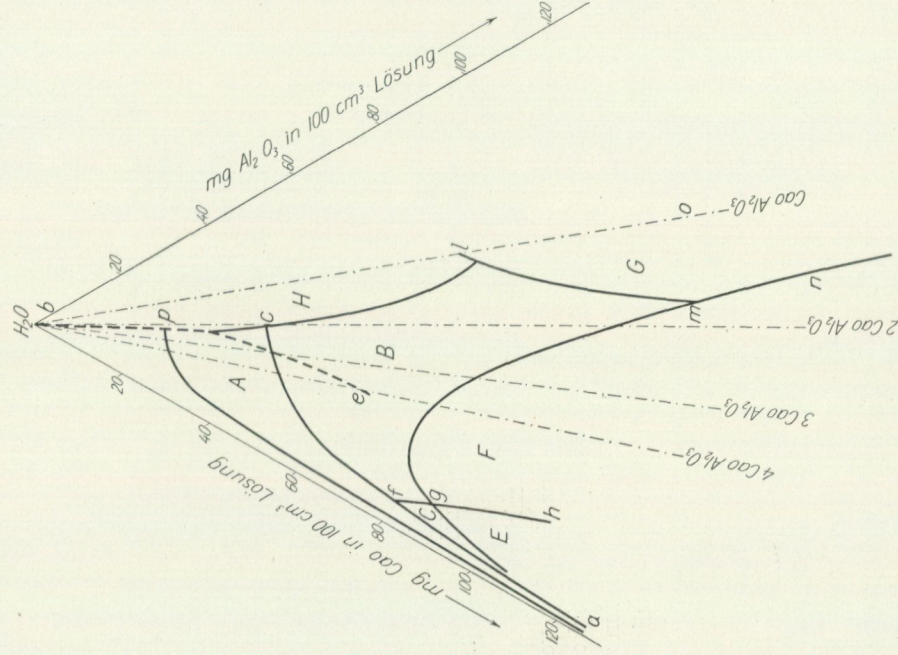


Fig. 3. Die Kristallisation der Ca-Aluminatlösungen bei 20°.

Die Kristallisationsfolge, wenn die Kristallisation innerhalb der Gebiete anfängt:

- A. $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$.
- B. $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ und $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.
- C. $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.
- E. Dieselben wie C; daneben Al-Hydroxydgel.
- F. Dieselben wie B; daneben Al-Hydroxydgel.
- G. $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ (nur wenn die Lösung mit Ca-Hydroxydlösung gemischt wird) I. Al-Hydroxyd, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ und $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt II.
- H. Metastabile Lösungen.

te, wurden Kristallisationsversuche bei 5° angestellt. Es zeigte sich dabei, dass die Kristallisation bei 5° im allgemeinen ebenso verlief wie diejenige bei 20°; bei der Ausführung der Arbeit wurden daher die Versuche auf einige anschauliche Beispiele beschränkt; dazu kam, dass die Kühlanlage nur während beschränkter Zeit disponiert werden konnte. Aus diesen Gründen wurden die Kristallisationserscheinungen bei 20° eingehender geprüft; die Ergebnisse bei dieser Temperatur werden hier zuerst ausführlich behandelt, die Kristallisa-

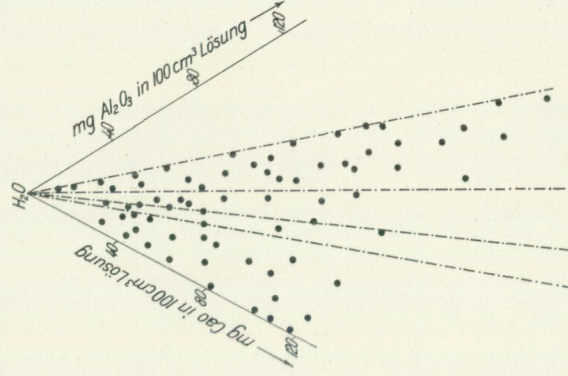


Fig. 4. Die Kristallisation der Ca-Aluminatlösungen bei 20°. Die Anfangskonzentration der angestellten Versuche.

tion bei 5° wird dagegen als eine Ergänzung zu derjenigen bei 20° nach dieser besprochen.

Fig. 3 veranschaulicht die Kristallisationsgebiete der Ca-Aluminatlösungen bei 20°.

In Fig. 4 ist die Anfangskonzentration der angestellten Versuche eingezeichnet worden.

Bei vorliegender Darstellung sowie bei der bei 40° und 90°, wurden die Angaben der maximalen Löslichkeit von Ca(OH)_2 , die in der Literatur (Landolt—Börnstein—Roth—Scheel 1923) zu finden sind, verwendet.

Gebiet A.

Produkt: $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{CaO} < 50 \text{ mg}$ in 100 cm^3 , hauptsächlich α -Form.

$\text{CaO} > 50 \text{ mg}$ » » » β -Form.

Aus den frisch bereiteten Lösungen des Gebietes A kristallisieren nur die α - und β -Tetrakalziumaluminat $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. Die Lösungen liefern

gut ausgebildete Kristalle, die rein erhalten werden können. Die Analysen der Bodenkörper sind in Tab. 5 zusammengestellt worden. Auffallend ist auch, dass sich die Konzentration der Lösungen durch die Kristallisation nur unbedeutend verändert, da fast immer nur kleine Substanzmengen ausgeschieden werden; die Konzentrationsveränderung beläuft sich auf etwa 1 mg Al_2O_3 und 2 mg CaO in 100 cm^3 . Nach einigen Wochen ist die Kristallisation — oft nur scheinbar — zum Abschluss gebracht worden. Wenn die abgeheberten Mutterlaugen monatelang aufbewahrt werden, bilden sich jedoch oft neue kleine Mengen Bodenkörper. Besonders wenn die Konzentration 10—20 mg Al_2O_3 und 30—40 mg CaO in 100 cm^3 beträgt, können die Mutterlaugen trotz langem Aufbewahren und mehrmaligem Abhebern doch kleine Mengen Bodenkörper liefern. Da diese Konzentration viel stärker ist als diejenige, die man durch Auflösen des Tetraaluminats in reinem Wasser erreichen kann, muss die Tatsache, dass sich das Tetraaluminat in kleinen Mengen neu ausscheidet, auf einer Wandwirkung beruhen, wodurch die geringe Kristallisationsfähigkeit der Lösungen teilweise überwunden wird. Dies wird auch durch die Beobachtung bestätigt, dass sich die Kristalle oft schon nach einigen Stunden gebildet haben und die Kristallisation später anscheinend zum Abschluss gekommen ist. Erscheinungen dieser Art kommen bei den verdünnten Ca-Aluminatlösungen auch bei anderen Temperaturen sehr oft vor.

Bei sehr grossen CaO-Konzentrationen muss darauf geachtet werden, dass eine nicht zu konzentrierte Monoaluminatlösung für die Herstellung der Mutterlauge verwendet wird da andernfalls leicht gelhaltige Bodenkörper entstehen können. Geeignete Lösungen sind diejenigen, die als Mutterlaugen zurückbleiben, wenn mässig verdünnte Ca-Aluminatlösungen kristallisiert werden.

Wenn eine solche Anfangskonzentration gewählt wird, die anderen Gebieten höherer Konzentration (Gebiet B) nahe liegt, so werden die einzelnen Kristalltafeln nicht so gut ausgebildet; es bilden sich häufig sphärolitische Aggregate, die aus sehr dünnen Kristallen bestehen. Oft zeigen die Analysen in diesen Fällen, dass geringe Mengen anderer Aluminate zusammen mit dem Tetraaluminat kristallisiert sind (Tab. 5, Vers. Nr. 5), was auch mikroskopisch nachgewiesen werden kann.

Bei sehr verdünnten Lösungen ist die Neigung zur Kristallisation sehr geschwächt. Bei einer Anfangskonzentration von z. B. 10 mg Al_2O_3 und 25 mg CaO in 100 cm^3 bildet sich eine sehr unbedeutende Menge Tetraaluminat; die Art der Bodenkörper konnte jedoch sowohl mikroskopisch als auch analytisch festgestellt werden (das Volumen der Mutterlauge 2 000 cm^3).

Aus dem oben gesagten geht hervor, dass die untere Konzentrationsgrenze, bei welcher sich die Bodenkörper bilden, durch Kristallisation nicht sicher festgestellt werden kann. Besonders schwierig ist es, die Grenze zu belegen, wo die molare Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ der Mutterlauge ungefähr derjenigen des Dialuminats entspricht; die Versuche liefern hier keine Stütze. Auch sollte man erwarten, dass die Versuche zum Feststellen der Einwirkung einer verdünnten Kalklösung auf Tetraaluminat einen Ausgangspunkt der Beurteilung der Gren-

Tabelle 5.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes A. Kristallisationsprodukte: α - und β -Tetraaluminiumaluminat. + bedeutet, dass die Mutterlauge bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr d. Vers.	Zeit d. Kristallisation (in Tagen)	Anfangskonzentration mg in 100 cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetz. d. Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper		Mikroskop. nachgew. hauptsächlichste Ver- bindung
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O		
1	8+	1	115	0.8	114	17.92	39.15	42.93	1 : 3.97 : 13.6		} β -Aluminat
2	8+	1.5	101	0.8	99	18.00	39.02	42.98	1 : 3.94 : 13.5		
3	8+	3	100	2	98	17.86	38.70	43.44	1 : 3.94 : 13.8		
4	4+	4	80	3	78	17.71	38.99	43.30	1 : 4.00 : 13.8		
5	5+	6	60	4	54	17.92	38.27	43.81	1 : 3.89 : 13.8		
6a	5	10	42	8	40	17.75	38.44	43.81	1 : 3.94 : 14.0		} α -Aluminat
b	10			7	38	17.56	39.55	42.89	1 : 4.10 : 13.9		
7a	5	15	14	14	38	17.55	38.23	44.22	1 : 3.96 : 14.3		
b	10			13	36	17.55	38.50	43.95	1 : 3.99 : 14.2		
8	10	12	27	10	24	17.80	38.77	43.43	1 : 3.96 : 13.8		

ze bieten würden; dies ist jedoch nicht der Fall (vgl. unten S. 92). Die untere Kristallisationsgrenze α - β muss daher bei den sehr verdünnten Mutterlauge nur als eine ungefähre Grenze betrachtet werden.

Die zwei Formen des Tetraaluminats bilden sich jedes einzeln als Hauptprodukte aus Lösungen, die eine wahrscheinliche Kristallisationsgrenze bei etwa 50 mg CaO in 100 cm³ besitzen. Die α -Form gehört zu den verdünnteren, die β -Form zu den konzentrierteren Lösungen. Es mag jedoch betont werden, dass kleine Mengen der einen Form oft in den Präparaten der anderen Form vorkommen können. So enthält die β -Form fast immer kleine Mengen α -Tetraaluminat; dagegen kann die α -Form rein erhalten werden. Die zwei Formen lassen sich röntgenographisch gut nachweisen, wenn sie in hinreichenden Mengen vorhanden sind; die β -Form gibt eine Linie ($\sin^2 \theta/2$ 0.037), die für ihre Identifizierung sehr geeignet ist.

Gebiet B.

Produkt: $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ und $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.

Die dem Gebiet B entsprechenden Lösungen liefern nur hexagonale Aluminate.

Die Kristallisation spielt sich in der Regel derart ab, dass das erste Produkt, ein Gemisch aus Tetra-, Tri- und Dialuminaten, in kurzer Zeit (meist in einigen

Stunden) in so reichlicher Menge entsteht, dass die weitere Aluminatabscheidung schon nach Verlauf der nächsten darauf folgenden Zeit nur noch entsprechend minimal sein kann. Die Folge ist, dass eine Kristallisation nachher bloss in gewissen extremen Konzentrationsgebieten nachzuweisen ist. Die Lösungen lassen sich lange aufbewahren, ohne dass es zu einer Bildung neuer Bodenkörper kommt.

Die Kristallisationsstufen, welche bei den Lösungen des Gebietes B nachgewiesen werden können, sind gewöhnlich nur wenig deutlich gegen einander abgegrenzt. Die in Tab. 6 zusammengestellten Versuche haben den Zweck, die Abhängigkeit der Kristallisationsstufen von der Anfangskonzentration zu beleuchten. Oft ist die Endkonzentration, die sich bei einem Versuche eingestellt hat, als Anfangskonzentration für einen anschliessenden Versuch gewählt worden, damit die weitere Kristallisation in der dünneren Lösung sich als Fortsetzung der vorangegangenen in der stärkeren betrachten liesse (Vers. Nr. 3b—5, 9b—12). Auf eine gut durchführbare Stufen einteilung musste jedoch verzichtet werden.

Der Tab. 6 ist zu entnehmen, dass die Bodenkörperbildung in zwei Hauptabschnitten verläuft: im ersten bildet sich zunächst Tetraaluminat und zwar oft als Hauptprodukt (Vers. Nr. 4, 5, 12, 14, 15, 16), im zweiten dagegen hauptsächlich Dialuminat neben hexagonalem Trialuminat, doch sind die Produkte dieser Abschnitte fast nur ausnahmsweise in reiner Form zu erhalten. Eine weit getriebene Übersättigung muss nämlich unbedingt eine Verwischung der Abschnittgrenzen zur Folge haben. Bodenkörper solcher Teile der Konzentrationsgebiete, welche Lösungen entstammen, die von denjenigen der angrenzenden Gebiete A und H nicht wesentlich abweichen, sind analytisch am besten definiert. Werden die Bodenkörper der Vers. Nr. 3, 6 u. 7 in Betracht gezogen, so erhellt aus den Analysen, dass sich beinahe reines Dialuminat als zweites Produkt bildet; das erste Produkt dagegen ist ein Gemisch hexagonaler Aluminate. Das hexagonale Trialuminat kann nicht als eine isolierte Stufe nachgewiesen werden.

Das Verhalten der Lösungen gewisser Teile des Gebietes B möge hier auch zum Gegenstand einer kurzen Erörterung gemacht werden. Selbstverständlich ist, dass die Lösungen, deren Anfangskonzentration von derjenigen des Gebietes A nicht sehr verschieden ist, nur sehr wenige Bodenkörper, vorzugsweise Tetraaluminat, absetzen (Vers. Nr. 4, 5). Dasselbe gilt auch für die Lösungen, deren Konzentration eine beinahe dialuminatische ist; sie liegen fast dicht an der Grenze eines Gebietes (H) metastabiler Lösungen (Vers. Nr. 11, 16). Eine Anfangslösung, welche Al und Ca in etwa dialuminatischer Proportion enthält, setzt auch beinahe reines Tetraaluminat ab (Vers. Nr. 14, 15, 18). Nach einer solchen Kristallisation kann die Mutterlauge trotz sehr grosser Konzentration längere Zeit aufbewahrt werden, ohne Bodenkörper abzusetzen (Vers. Nr. 18). Bei einer etwas grösseren relativen Ca-Konzentration als die oben erwähnte (Vers. Nr. 17) entstehen Bodenkörper gemischter hexagonaler Aluminate.

Unter den Kristallisationsprodukten der Lösungen des Gebiets B kommen

Tabelle 6.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes B.

Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gemischt, + bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr d. Vers.	Zeit der Kristallisation (in Tagen)	Anfangskonzentration mg in 100 cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetzung d. Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion d. Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	
1	1+	10	70	4	61	18.16	38.03	43.81	1:3.81:13.7
2	1+	20	65	15	56	19.00	35.47	45.53	1:3.40:13.6
3a	1	20	60	16	52	23.85	33.75	42.40	1:2.57:10.1
b	30+			14	50	24.81	31.08	44.11	1:2.28:10.1
4a	1	15	55	13	52	19.00	37.58	43.42	1:3.59:12.9
b	30			12	51	22.55	34.30	43.15	1:2.76:10.8
5	1+	15	50	14	49	18.18	37.55	44.27	1:3.75:13.8
6a	1/4	35	60	27	50	23.38	34.59	42.03	1:2.69:10.2
b	30+			25	48	26.33	31.60	42.07	1:2.18:9.0
7a	1	30	50	26	45	25.15	32.64	42.21	1:2.36:9.5
b	30+			25	43	26.18	31.12	42.70	1:2.16:9.2
8	2+	27	43	26	42	18.31	37.35	44.34	1:3.71:13.7
9a	1/4	50	60	28	36	22.28	28.81	48.91	1:2.35:12.4
b	30+			26	34	25.26	33.26	41.48	1:2.39:9.3
10a	1/3	40	50	38	48	18.11	37.64	44.25	1:3.78:13.8
b	30+			37	46	18.37	37.34	44.29	1:3.70:13.6
11	10+	30	40	29	39	17.51	37.53	44.96	1:3.90:14.5
12a	3	25	35	24	33	18.24	37.20	44.56	1:3.72:13.8
b	15+			23	31	18.57	37.34	44.09	1:3.66:13.4
13a	1/3	65	60	55	51	22.66	34.88	42.46	1:2.80:10.6
b	30+			53	49	25.38	32.10	42.52	1:2.30:9.5
14a	1/2	60	55	56	49	17.53	38.88	43.59	1:4.03:14.1
b	30+			54	47	17.64	38.04	44.32	1:3.94:14.2
15	10+	60	50	58	48	17.65	38.12	44.23	1:3.93:14.2
16	10+	40	40	38	38	17.61	38.14	44.25	1:3.94:14.2
17	5+	80	70	70	55	24.33	32.47	43.20	1:2.43:10.0
18	6+	75	60	73	58	17.36	36.05	46.59	1:3.78:15.2

die beiden α - und β -Tetraaluminat immer neben einander vor. Auch wenn das Tetraaluminat laut analytischer Feststellung in sehr reinem Zustande gewonnen wird (wie bei Vers. Nr. 14a), so kann die α - wie die β -Form mikroskopisch und auch röntgenographisch nachgewiesen werden. Eine Grenze zwischen zwei Kristallisationsgebieten, innerhalb welcher die eine oder die andere Form vorherrschen sollte, lässt sich nicht ziehen. Bemühungen, das hexagonale Trialuminat mittels Pulverphotogramme nachzuweisen, scheiterten daran, dass

die Bodenkörper dieses Trialuminat in allzu winzigen Mengen enthalten, um einen diesbezüglichen Nachweis in entscheidender Weise zu gestatten. Für das Identifizieren scheint deswegen nur der mikroskopische Weg übrig zu bleiben, doch ist zu bemerken, dass sich die Lichtbrechung des hexagonalen Trialuminats (ω 1.529) von denjenigen der Tetra- und Dialuminate nur sehr wenig unterscheidet, weshalb die Entscheidung, ob das Trialuminat in den Bodenkörpern tatsächlich vorkommt oder nicht, mit einer entsprechenden Unsicherheit verbunden ist; die ϵ -Lichtbrechung stimmt nahe mit denjenigen der β -Tetra- und Dialuminate überein.

Hinzu kommt, dass die aus Ca-reichen-Al-armen Lösungen entstandenen sehr feinkristallinen Bodenkörper meistens diejenigen Kristalle enthalten, die wegen ihrer Lichtbrechung als hexagonale Trialuminatkristalle anzusehen sind; die geringe Grösse der Kristalle ist für die ganz sichere Bestimmung nachteilig.

Gebiet C.

Produkt: $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.

Die Kristallisation der Lösungen des Gebietes C ist hauptsächlich dieselbe, wie die oben bei dem Gebiete B geschilderte. Es bilden sich überwiegend die hexagonalen Di-, Tri- und Tetraaluminat derselben Art und in derselben Folge wie im Gebiete B. Nur kommt hier noch ein neues Aluminat hinzu; es bildet sich dabei, jedoch immer nur spärlich, unter den anderen Aluminaten das reguläre Trialuminat. Da seine Menge gering ist, so kann sie nicht analytisch nachgewiesen werden; und eine Analysentabelle wird daher nicht beigefügt; der mikroskopische Nachweis dürfte hinreichend sein. Auch können nicht die Stufen der Kristallisation unterschieden werden. Präparativ ist die Kristallisation der Lösungen des Gebietes C von wenig hervorragender Bedeutung; das Kristallisieren der Lösungen ist die erste Andeutung des Gebietes der Lösungen, die bei höheren Temperaturen mit denselben Verbindungen kristallisieren.

Gebiet E und F.

Gebiet E: Dieselben Produkte, welche sich aus den Lösungen des Gebietes C bilden, daneben Al-Hydroxyd als Gel.

Gebiet F: Dieselben Produkte, welche sich aus den Lösungen des Gebietes B bilden, daneben Al-Hydroxyd als Gel.

Die Kristallisationsprodukte der Lösungen der Gebiete E und F werden hier gemeinsam behandelt, da sie nur unbedeutend von einander abweichen. Die Lösungen der fraglichen Gebiete haben den Charakter sehr stark übersättigter Lösungen. Sie setzen, unmittelbar nach dem Herstellen, reichlich Bodenkörper ab. Die Konzentration erreicht dadurch schnell — beinahe innerhalb einer Stunde — ihren geringsten Wert. Die Endkonzentration der Lösungen des Gebietes E entspricht der Linie α — β in Fig. 3 (bis auf etwa 70 mg CaO in 100 cm³) und die der Lösungen des Gebietes F etwa den Linien f — c — l . Die sich dabei bildenden kristallinen Bodenkörper sind dieselben,

die früher bezüglich der Gebiete C und B erwähnt wurden; es kann hinzugefügt werden, dass die Kristalle, ihrer Bildungsweise nach, viel dünner sind, und dass sie sehr gern als sphärolithische Anhaftungen erscheinen. Die wesentliche Tatsache, welche die Abtrennung der Gebiete E und F von den anderen Kristallisationsgebieten berechtigt, ist das regelmässige Auftreten einer Gelkomponente. Analytisch kann das Gel nicht nachgewiesen werden, es kommt sogar nur als ein sehr untergeordnetes Produkt unter den anderen kristallinen Produkten vor; mikroskopisch kann das Gel jedoch im allgemeinen recht gut nachgewiesen werden, besonders nachdem das Präparat mit Patentblaulösung nach Keisermann (1909) gefärbt worden ist. Gemäss der Entstehungsweise sollten die Gelflocken aus Al-Hydroxyd oder aus irgend einem Kalziumaluminat bestehen. Ersteres muss als das wahrscheinlichste betrachtet werden, da dasselbe Produkt auch bei einer anderen Temperatur (40°) erhalten worden ist und dann gelegentlich für die indizierende Analyse genügend rein dargestellt wurde.

Tabelle 7.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb der Gebiete E und F.
 Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gemischt.
 + bedeutet, dass die Mutterlauge bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr d. Vers.	Zeit der Kristallisation (in Tagen)	Anfangskonzentration mg in 100 cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³			Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper	Mikrosk. Best. d. Bodenkörper.
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O		
1	I +	10	118	2	99	18.70	37.35	43.95	1 : 3.63 : 13.3	E	
2	I +	10	100	3	90	18.95	35.30	45.75	1 : 3.93 : 13.7		
3	I +	30	90	10	60	20.75	37.22	42.03	1 : 3.26 : 11.5	F	
4	10 +	60	90	23	47	25.97	31.63	42.40	1 : 2.21 : 9.2		
5	10 +	100	100	43	42	27.09	34.30	38.61	1 : 2.30 : 8.1		

Die Versuche, die in Tab. 7 zusammengestellt sind, zeigen, dass die Bodenkörper, die sich aus Lösungen mit grosser Ca-Konzentration bilden, bedeutend mehr Tetraaluminat enthalten als diejenigen aus Lösungen mit grossem Al-Gehalt (Vers. Nr. 2, 3). Dagegen gaben Lösungen mit grosser Ca- und Al-Konzentration Produkte, die beinahe dialuminatische Proportion besaßen (Vers. Nr. 4, 5).

Der Gehalt an regulärem Trialuminat der Bodenkörper, die sich aus den Lösungen des Gebietes E bilden, ist immer sehr gering.

Gebiet G.

Erstes Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (nur wenn die Lösung mit einer Ca-Hydroxydlösung gemischt wird).

Zweites » Al-Hydroxyd $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, und $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ gemischt.

Die Lösungen des Gebietes G kennzeichnen sich dadurch, dass sie Al-Hydroxyd als kryptokristalline oder amorphe Aggregate neben hexagonalen Kalziumaluminaten abscheiden.

Weil es vorkommen kann, dass sich monoaluminatische Lösungen verschiedener Herkunft in recht ungleicher Weise zerlegen, so wird im folgenden ein Unterschied zwischen solchen Lösungen gemacht, die erst nach mehreren Stunden oder Tagen, und solchen, die schon nach ein paar Stunden Bodenkörper absetzen. Oben ist bereits betont worden, dass zwischen diesen beiden Arten von Lösungen nur ein gradueller Unterschied vorhanden sein kann; zur besseren Übersicht werden jedoch die beiden Arten Bodenkörperbildung jede für sich beschrieben.

Weniger instabile Lösungen.

Die Kristallisationsfähigkeit der Lösungen ist nicht nur von der Anfangskonzentration abhängig; dieselbe beruht auch darauf, ob die schon gebildeten Bodenkörper beseitigt werden. Dieses letztere Verhalten kann bei den Lösungen anderer Kristallisationsgebiete bei 20° nicht beobachtet werden. Aus Tab. 8, die die analytischen Ergebnisse hinsichtlich der Kristallisation der Lösungen des Gebietes G enthält, kann als Beispiel folgendes angeführt werden: Die Lösung des Vers. Nr. 8 von der Anfangskonzentration 110 mg Al_2O_3 und 80 mg CaO in 100 cm^3 kristallisierte drei Monate lang ungestört, und als Werte für die während dieser Zeit erreichte Endkonzentration wurden 21 mg Al_2O_3 und 41 mg CaO gefunden. Vers. Nr. 6 stammte aus derselben monoaluminatischen Stammlösung; die Bodenkörper wurden mehrmals entfernt, und die nach mehr als vier Monaten erreichte Endkonzentration war 42 mg Al_2O_3 und 41 mg CaO, also bedeutend reicher an Al_2O_3 als Vers. Nr. 8. Daher sind zwei Reihen Versuche angestellt worden; die Lösungen der Versuche der einen Reihe kristallisierten ungestört; sie sind wegen der Endkonzentration der Lösungen von Interesse. Die zweite Reihe enthielt Versuche, die durch wiederholte Untersuchungen der sich dabei bildenden Bodenkörper abgebrochen wurden.

Wenn man die Entstehung der Bodenkörper verfolgen will, muss besonderes Gewicht auf die zweite Versuchsreihe gelegt werden, vor allem wenn Kristallisationsstufen nachzuweisen sind. Gleichzeitig mit solchen Versuchen wurden auch Versuche angestellt, bei welchen die Lösungen ungestört kristallisierten. Ehe die Bildung der Bodenkörper diskutiert wird, muss hervorgehoben werden, dass die Kristallisation des Al-Hydroxyds kompliziert ist, warum dieses Problem in anderem Zusammenhang unten ausführlich erwähnt wird. Die darauf bezüglichen Eigenschaften des Al-Hydroxyds sollen hier kurz behandelt werden.

Die Lösungen des Gebietes G bestehen den sich dabei bildenden Produkten nach aus zwei in einander übergehenden Typen. Die eine Art der Lösungen scheidet allmählich Bodenkörper ab; diese enthalten Al_2O_3 und CaO in beinahe monomolarer Proportion (Al_2O_3 : CaO etwa 1 : 1,1); sie wurden durch Verdünnung der Wasserextrakte des Anhydromonoaluminats mit reinem Wasser her-

Tabelle 8.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes G.

Erstes Produkt: $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (nur wenn die Lösung mit einer Ca-Hydroxydlösung gemischt wird) [I].

Zweites Produkt: Al-Hydroxyd, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ gemischt. [II] + bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr. d. Vers.	Zeit d. Kristallisation (in Tagen)	Anfangskonzentration mg in 100 cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetzung d. Bodenkörp. in Proz.			Molare Proportion d. Bodenkörper		Mikroskop. Best. d. Bodenk.
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O		
1a	1	70	42	48	38	36.84	21.40	41.76	1 : 1.06 : 6.4	II	
b	5+			45	40	42.24	17.38	40.38	1 : 0.75 : 5.4	II	
2a	3	75	55	74	54	17.75	38.04	44.21	1 : 3.90 : 14.1	I	
b	12			71	52	38.50	20.23	41.27	1 : 0.95 : 6.1	II	
c	16			47	45	42.44	16.08	41.48	1 : 0.69 : 5.5	II	
d	50			36	41	42.64	16.81	40.55	1 : 0.72 : 5.4	II	
e	180+			29	40	37.62	17.95	44.43	1 : 0.87 : 6.7	II	
3a	1/2	80	66	70	60	24.55	34.30	41.15	1 : 2.54 : 9.5	I, II	
b	20			62	55	25.07	32.80	42.13	1 : 2.38 : 9.5	II	
c	50			53	45	36.76	22.70	40.54	1 : 1.12 : 6.2	II	
4a	6	90	54	38	41	44.28	15.83	39.89	1 : 0.65 : 5.1	II	
b	75			36	40	36.04	23.00	40.96	1 : 1.16 : 6.4	II	
c	210+			33	38	22.05	32.55	35.40	1 : 2.68 : 9.1	II	
5a	1/4	90	70	82	62	23.17	33.57	43.26	1 : 2.63 : 10.6	I, II	
b	5			67	54	39.00	20.50	40.50	1 : 0.96 : 5.9	II	
c	10			62	51	39.13	21.25	39.62	1 : 0.99 : 5.7	II	
d	10			60	48	33.64	26.12	40.24	1 : 1.41 : 6.8	II	
e	60			34	39	43.10	16.43	40.47	1 : 0.69 : 5.3	II	
f	130+			33	38	25.20	30.10	44.70	1 : 2.16 : 10.0	II	
6a	1	110	80	107	76	20.01	27.64	52.35	1 : 2.51 : 14.8	I, II	
b	6			61	51	38.75	20.82	40.43	1 : 0.98 : 5.9	II	
c	12			57	46	32.82	25.84	41.34	1 : 1.43 : 7.1	II	
d	60			47	42	37.77	21.05	41.18	1 : 1.01 : 6.2	II	
e	60			42	41	39.27	13.36	47.37	1 : 0.62 : 6.9	II	
f	90+			37	38	25.97	20.37	53.66	1 : 1.43 : 11.7	II	
7	120	77	48	24	41	49.92	7.53	42.55	1 : 0.27 : 4.8	I, II	
8	120	110	80	21	43	45.35	13.25	41.40	1 : 0.53 : 5.2	II	
9	120	144	85	20	46	46.70	12.63	40.67	1 : 0.49 : 4.9	II	
10	120	156	95	18	50	37.66	13.16	49.18	1 : 0.64 : 7.2	II	
11	1	165	102	12	20	29.06	12.46	58.48	1 : 0.78 : 11.9	I, II + CaO · Al ₂ O ₃ · 10H ₂ O	
12	1/2	60	35	20	32	57.30	1.85	40.80	1 : 0.06 : 4.0	Sehr instabile Lösungen	
13	1/2	71	40	22	37	55.60	4.48	39.92	1 : 0.15 : 4.1		
14	1/2	80	46	27	41	55.80	2.13	42.07	1 : 0.07 : 4.3		

gestellt. Die andere Art von Anfangslösungen scheidet, unmittelbar nach der Herstellung, kleine Mengen gut kristallisierter Aluminat- und danach die Al-hydroxydhaltigen Bodenkörper ab; diese Lösungen wurden durch Mischung von Monokalziumaluminatextrakten mit Wasser und Kalkwasser in geeigneter Menge hergestellt.

Die *monoaluminatischen* nicht stark konzentrierten Mutterlösungen (Vers. Nr. 1, 4) scheiden Bodenkörper gewöhnlich langsam ab. Jedoch ist die Kristallisation in dieser Hinsicht etwas launisch: mehrmals kann die Bildung der Bodenkörper schon nach einem Tage merkbar sein; es ist jedoch vorgekommen, dass die Kristallisation nach mehreren Wochen noch nicht angefangen hat. Dieses Verhalten muss teils auf die Herstellung der monoaluminatischen Mutterlösungen, teils auf die Eigenschaften der Wände der Versuchsgefäße zurückgeführt werden; die Eigenschaften der sich sehr schnell spaltenden Lösungen lassen sich nicht in allen Einzelheiten reproduzieren.

Die Veränderungen der Konzentration während der Bodenkörperbildung geschieht anfangs etwa in der Richtung der Monoaluminatlinie. Nachdem die Konzentrationen der Lösungen im allgemeinen etwa 60 mg Al_2O_3 und 45 mg CaO in 100 cm³ erreicht haben, verändert sich die Konzentration derart, dass das Gebiet B quer überschritten wird.

Wenn die Lösungen *ungestört* kristallisieren, werden Endkonzentrationen erreicht, die etwa der Linie *b-p* entsprechen; diese Endlösungen liegen innerhalb des Gebietes B, und die frisch bereiteten Lösungen dieser Konzentration des Gebietes B scheiden Kristalle ab. Die abgeheberten Endlösungen der ungestörten Kristallisation liefern keine neuen Bodenkörper trotz Aufbewahren während eines Monats. Der Al-Gehalt der Endkonzentration schwankt unbedeutend (etwa 20 mg Al_2O_3 in 100 cm³); dagegen ist der Ca-Gehalt von der Anfangskonzentration abhängig; eine Ca-reichere Anfangslösung gibt eine Ca-reichere Endlösung, als der Fall ist, wenn eine geringere Ca-Konzentration anfangs gewählt worden ist. Die Ca-Konzentration der Endlösungen schwankt zwischen 30 und 50 mg CaO in 100 cm³.

Die Bodenkörper, die sich aus den monoaluminatischen Lösungen bilden, enthalten überwiegend Al-Hydroxyd und Dialuminat. Die gestörte Kristallisation (Vers. Nr. 4a) liefert anfangs Bodenkörper, die reichlich Al-Hydroxyd enthalten. Das Hydroxyd tritt als sehr kleine Körner, dünne Schuppen und Kügelchen auf; es ist optisch isotrop und hat eine stark schwankende Lichtbrechung (I. 52—I. 55). Andere Verbindungen, die sich während der Kristallisation bilden, sind Dialuminat und Tetraaluminat; das erstere überwiegt immer stark und kann sogar oft das einzige Aluminat sein. Hexagonales Trialuminat ist nicht sicher nachgewiesen worden. In den Kristallisationsprodukten, die sich bei den letzteren Kristallisationsstufen bilden, ist der Gehalt an Aluminaten grösser (Vers. Nr. 4c).

Die *ungestörte* Kristallisation der monoaluminatischen Lösungen liefert ganz dieselben Produkte; der Gehalt an Al_2O_3 ist selbstverständlich grösser als in den Produkten der *gestörten* Kristallisation.

Die *Anfangslösungen* die *Ca-reicher* als die monoaluminatischen Lösungen

sind, scheiden innerhalb der ersten Stunden hexagonale Aluminate ab. Dadurch werden die Mutterlaugen relativ Al-reicher; nach dieser Kristallisation folgt eine Abscheidung von gemischtem Al-Hydroxyd und Aluminaten in ganz derselben Weise, wie betreffs der Monoaluminatlösungen erörtert wurde.

Die unmittelbar nach der Herstellung der Anfangslösung kristallisierenden Aluminate sind, was ihre Zusammensetzung betrifft, davon abhängig, wie gross der Ca-Überschuss über die monoaluminatische Proportion ist. Ein sehr kleiner $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zusatz ergibt Tetraaluminat als ein erstes Produkt (Vers. Nr. 2a); grössere CaO-Mengen dagegen rufen überwiegend die Bildung von Dialuminat hervor (Vers. Nr. 3a, 5a). Während der nachfolgenden Kristallisation schwankt der Gehalt an Aluminat in den Bodenkörpern; die letzten Kristallisationsprodukte enthalten jedoch überwiegend Dialuminat (Vers. Nr. 3, 5, 6).

Bei der Herstellung der Anfangslösungen des Gebietes G ist auch ein anderes Aluminat, ein *Pentaaluminat*, mikroskopisch nachgewiesen worden. Gelegentlich ist es aus Extrakten gewisser technischer Aluminatzemente vollkommen rein erhalten worden; diese Herstellung ist sehr launisch und kann in gewissen Fällen gelingen, in anderen Fällen dagegen nicht. Über die Entstehungsbedingungen kann daher nichts mit Sicherheit gesagt werden. Nach der Bildung des Pentaaluminats aus den Extrakten des Anhydromonoaluminats, sowie auch aus den Extrakten der technischen Aluminatzementklinker, muss als das wahrscheinlichste angesehen werden, dass das Aluminat aus einer Verbindung entsteht, die das Monoaluminat und die Klinkerproben in kleinen Mengen enthalten. Das Pentaaluminat ist in solchen Bodenkörpern beobachtet worden, die sich aus Lösungen von weniger als $100 \text{ mg Al}_2\text{O}_3$ in 100 cm^3 bilden.

Wenn die Lösungen des Gebietes G kristallisieren, bilden sich im allgemeinen Al-Hydroxyd und Dialuminat, doch kommt es vor, dass unter dem Mikroskop amorph erscheinende Bodenkörper auch *Monoaluminat* ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) enthalten können. Nur selten lässt sich dabei ein kristallartiger Habitus des Niederschlages entdecken. In den Bodenkörpern sehr konzentrierter Lösungen ist aber das Monoaluminat bisweilen röntgenographisch nachgewiesen worden. In dem Falle wurde der Bodenkörper schon nach einigen Stunden von der Mutterlauge abgetrennt. Als diesbezügliches Beispiel ist Vers. Nr. II der Tab. 8 anzuführen.

Sehr instabile Lösungen.

Lösungen dieser Art können keine hohe Konzentration erreichen, weil sie sich dabei schnell zerlegen. Bei mässiger Konzentration scheiden sie Al-Hydroxyd rasch ab und die Endkonzentration entspricht der Konzentrationslinie *b—p—e*, wie früher für die weniger stabilen Lösungen gefunden ist. Die Bodenkörper bestehen jedoch aus fast reinem Al-Hydroxyd. Tetraaluminatkristalle sind die einzigen, die sich mikroskopisch entdecken lassen. Die Zusammensetzung der Bodenkörper zeigt — wenn von dem kleinen Aluminatgehalt abgesehen wird — auf ein Tetrahydrat des Al-Hydroxyds. Die Lichtbrechung der Hydroxydkörner beträgt etwa 1.52. Als Beispiele dieser Bodenkörperbildung sind die Vers. Nr. 12, 13, 14 in der Tab. 8 angeführt.

Gebiet H.

Metastabile Lösungen.

Auch solche Lösungen treten auf, die überhaupt keine Bodenkörper abscheiden, obwohl sie frisch bereitet und nicht sehr verdünnt sind. Das Gebiet nimmt den grössten Teil des Feldes ein, der zwischen monoaluminatischer und dialuminatischer Proportion von Al_2O_3 und CaO in den Lösungen liegt, bis auf eine Konzentration von etwa 60 mg Al_2O_3 , wo das Gebiet G an die Alhydroxybildenden Lösungen anstösst. Schon oben wurde erwähnt, dass die Lösungen des Gebietes B bei den Konzentrationen, die der Linie *c-l* entsprechen, sehr geringe Mengen Bodenkörper abscheiden. Wenn die Konzentration der Anfangslösungen so gewählt wird, dass sie einer ein wenig grösseren Verdünnung entspricht, so sollen die Lösungen demgemäss keine oder eine nur äussert unbedeutende Menge Bodenkörper abscheiden. Dies trifft auch ein.

Auch andere Grenzlösungen des Gebietes H können Bodenkörper abscheiden. So ist Al-Hydroxyd aus Lösungen von annähernd monoaluminatischer Zusammensetzung zu gewinnen, insbesondere wenn die obigen sehr instabilen Lösungen verdünnt werden und zwar auch bei grösster Verdünnung (etwa 8 mg Al_2O_3 in 100 cm^3) (Tab. 9 Vers. 1—4). Die aus den weniger instabilen Lösungen hervorgegangenen Verdünnungen können wochen- bzw. monatläng aufbewahrt werden, ohne Bodenkörper abzusetzen. Kommt es aber zu einer Bodenkörperbildung, so scheidet sich Al-Hydroxyd ab und die Endkonzentration der Lösung liegt an der Linie *b-p-e*. Die Bodenkörper enthalten nur Al-Hydroxyd; aus den konzentrierteren Lösungen entstehen isotrope Kugeln und Schuppen, aus den verdünnten dagegen eine Mischung von dünnen isotropen ($\% 1.577$) und doppelbrechenden ($\alpha 1.56, \gamma 1.58$) Tafeln (eine Analyse der letztgenannten Tab. 9 Vers. 5).

Wenn die weniger instabilen Lösungen schon bald nach ihrer Herstellung mit kleinen Mengen einer Ca-Hydroxydlösung vermischt werden, lassen sie

Tabelle 9.

Abscheidung von Bodenkörper aus monoaluminatischen Lösungen des Gebietes H.
Bodenkörper: Al-Hydroxyd.

Beigemischte Ca-Verbindungen: Vers. 1—3 Tetraaluminat, Vers. 4 CaCO_3 .

+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr d. Vers.	Zeit der Kristallisation (in Tagen)	Anfangskonzentration mg in 100 cm^3		Endkonzentration mg in 100 cm^3		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper
		Al_2O_3	CaO	Al_2O_3	CaO	Al_2O_3	CaO	H_2O	
1	2	44	24	19	22	55.90	3.60	40.50	1 : 0.11 : 3.9
2	2	38	22	17	19	58.37	3.46	38.17	1 : 0.11 : 3.7
3	5+	30	18	15	17	58.60	2.50	38.90	1 : 0.08 : 3.8
4	10+	8.5	6	4	6	—	—	—	—
5	14+	12	7	8	6	61.03	2.11	36.86	1 : 0.06 : 3.4

sich offenbar unbegrenzt lange aufbewahren, ohne jede Spur eines Bodenkörpers abzuschneiden. Werden die sehr instabilen Lösungen in genau derselben Weise behandelt, kommt es dagegen zunächst zu einer allmählichen Auskristallisierung einer kleinen Menge α -Tetraaluminat, ehe die Lösung unverändert bleibt.

Dass die Lösungen als metastabil und nicht als ungesättigt aufgefasst werden müssen, wird durch das oben erwähnte Verhalten beim Abscheiden des Al-Hydroxyds klar gemacht. Wären die Lösungen bezüglich der Aluminate oder des Al-Hydroxyds ungesättigt gewesen, so müsste die Konzentration innerhalb des Gebietes H stehen bleiben. Das Gebiet H wird von der Konzentration quer durchschritten und die Endkonzentration der Lösungen liegt bei der Linie $b-p-e$. Auch muss daran erinnert werden, dass die Kristallisation der Lösungen des Gebietes G nur unter solchen Konzentrationsveränderungen vor sich geht, bei welchen eine dem Gebiete H entsprechende Konzentration erreicht wird; die Konzentration verändert sich dabei derart, dass die anfängliche Richtung der Konzentrationsveränderungen in der Nähe des Gebietes H nach denjenigen Lösungen abbiegt, welche eine grössere molare CaO-Portion gegen Al_2O_3 enthalten.

Die Kristallisation bei 5°.

Bei 5° ist der Kristallisationsverlauf im grossen ganzen mit denjenigen bei 20° sich abspielenden übereinstimmend (siehe Tab. 10).

In präparativer Hinsicht ist zu bemerken, dass hier bei niedriger Temperatur kein anderes Tetraaluminat als das $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 14 H_2O$ gefunden wurde. Ein Tetraaluminat mit $21 H_2O$ ist von Le Chatelier (1888) kurz erwähnt worden; da die Möglichkeit vorliegen konnte, dass eine solche Verbindung bei niedriger Temperatur entstehen könnte, so wurden die Bodenkörper sorgfältig untersucht; kein anderes Tetraaluminat als das obige wurde jedoch gefunden.

Die Grenzen der Kristallisationsgebiete bei +5° sind dieselben wie diejenigen bei 20°. Tab. 10 enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse und beleuchtet die Zusammensetzung der sich dabei bildenden Bodenkörper. Die mikroskopische Untersuchung bestätigt, dass die optischen Eigenschaften auch dieselben sind.

Bei der Lösung des Gebietes G, sowie auch bei derjenigen des Gebietes B, die zwischen die monoaluminatischen und die dialuminatischen Linie fallen, ist eine etwas herabgesetzte Kristallisationsgeschwindigkeit merkbar; auch kann erwähnt werden, dass diese Lösungen im allgemeinen auch geringere Mengen Kristallisationsprodukte liefern.

Die Bildung des oben erwähnten Pentaaluminats scheint doch durch die erniedrigte Temperatur begünstigt zu werden. Bei einem Versuche (Vers. Nr. 6a) wurde das Pentaaluminat in analysierbaren Mengen erhalten; jedoch wurde hier ein geringer, bei dieser Verbindung sehr schwer vermeidlicher SO_3 -Gehalt (1.18 Proz.) nachgewiesen; der Charakter der Verbindung als Pentaaluminat ist jedoch durch die Analyse sichergestellt worden ($Al_2O_3 : CaO : SO_3 : H_2O = 1 : 4.84 : 0.14 : 32.1$).

Tabelle 10.

Die Kristallisation der Ca-Aluminatlösungen bei 5°. Die verschiedenen Kristallisationsgebiete werden in der letzten Spalte angeführt. + bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr d. Vers.	Zeit der Kristallisation (in Tagen)	Anfangskonzentration mg in 100 cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper	Kristallisationsgebiet
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O		
1	2+	2	130	Sp.	125	17.32	38.55	44.13	1 : 4.05 : 14.4	A
2	2+	7	50	5	47	17.72	36.50	45.78	1 : 3.74 : 14.6	
3a	1/4	20	60	14	51	21.92	34.76	43.32	1 : 2.88 : 11.2	B
b	10			11	48	25.27	31.42	43.31	1 : 2.26 : 9.7	
4	1/4+	25	45	24	43	17.58	37.62	44.90	1 : 3.89 : 14.4	F
5	1+	50	45	48	43	23.10	31.47	45.43	1 : 2.47 : 11.1	
6a	1/2	56	54	55	52	10.60	28.18	61.22 ¹		G
b	10+			53	50	22.32	32.07	45.41	1 : 2.59 : 11.4	
7	3+	10	110	1	88	19.10	37.40	43.50	1 : 3.56 : 12.9	F
8	3+	20	80	4	73	19.10	37.43	43.47	1 : 3.56 : 12.9	
9	1+	70	80	38	38	26.29	31.54	42.17	1 : 2.18 : 9.1	G
10	15	90	55	40	37	34.40	20.33	45.27	1 : 1.07 : 7.4	
11	15	96	69	21	28	29.40	15.94	54.66	1 : 0.99 : 10.5	G
12	20	120	80	23	23	31.40	16.38	52.22	1 : 0.95 : 9.4	

¹ Einschliesslich 1.18 Proz. SO₃.

² Al₂O₃ : CaO : SO₃ : H₂O = 1 : 4.84 : 0.14 : 32.1.

In einer Hinsicht ist die Kristallisation der Lösungen bei 5° von der bei 20° verschieden: die Lösungen des Gebietes G scheiden nicht Al-Hydroxyd sondern hauptsächlich Monoaluminat (CaO · Al₂O₃ · 10 H₂O) ab. Es bilden sich Schuppen und kleine Kugeln, die dem gewöhnlichen Al-Hydroxyd ganz ähnlich sind. Bei einer Beobachtung im polarisierten Lichte stellt es sich heraus, dass diese Produkte hauptsächlich aus sehr kleinen Sphärolithen bestehen; die einzelnen Kristalle sind immer sehr klein. Die Bodenkörper enthalten auch kleine Mengen anderer Verbindungen, die gut identifiziert werden können, Di-, Tetra- und Pentaaluminat nebst kleinen Körnern, die nach ihrer Lichtbrechung zu urteilen mit grosser Wahrscheinlichkeit als Al-Hydroxyd betrachtet werden können. Durchschnittsanalysen dieser Bodenkörper werden in Tab. 10 als Vers. Nr. 10, 11 und 12 angeführt.

Es ist auch für die Monoaluminatbildung charakteristisch, dass die Konzentration der Mutterlaugen das Gebiet H der metastabilen Lösungen durchschreitet und nicht der Grenze dieses Gebietes folgt, wie beim Abscheiden des Al-Hydroxyds bei 20° beschrieben ist.

Die sehr instabilen Lösungen scheiden bei 5° immer Al-Hydroxyd ab, ganz wie oben ebenfalls erörtert wurde.

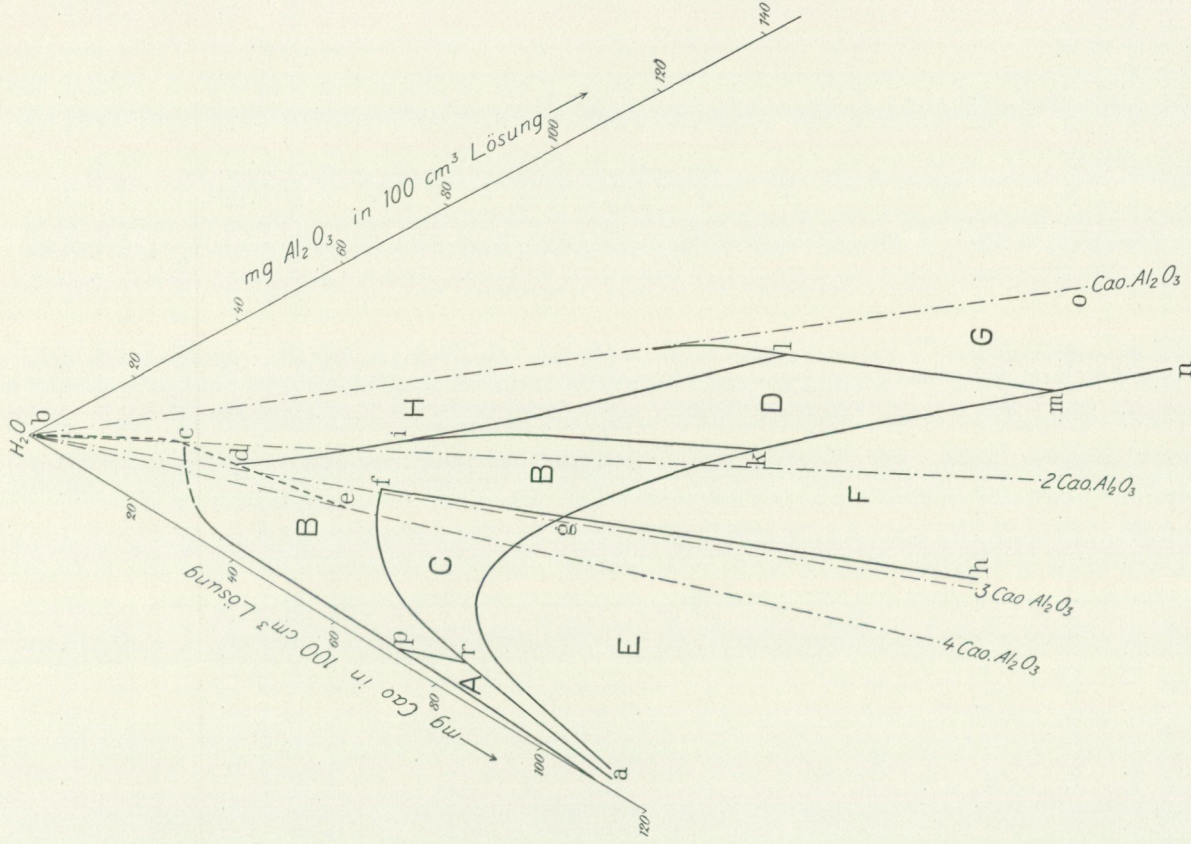


Fig. 5. Die Kristallisation der Ca-Aluminatlösungen bei 40° . Die Kristallisationsfolge, wenn die Kristallisation innerhalb der Gebiete anfängt:

- A. $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$.
 B₁ I, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$; II $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}?$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$.
 B₂ I, II Dieselbe wie B₁; III $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ daneben Al-Hydroxyd.
 C I $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$; II $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$.
 D, I $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$; I₂ metastabil; II $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}?$, Al-Hydroxyd.
 E, I, II Dieselbe wie B I, II nebst Al-Hydroxyd (Gel).
 F I, II Dieselbe wie B I, II und D I, II nebst Al-Hydroxyd (Gel).
 G I Al-Hydroxyd, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$.
 II Al-Hydroxyd, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.
 III Al-Hydroxyd, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}?$.
 H Metastabile Lösungen.

Die Gebiete C und E fehlen bei 5° , weil sich das reguläre Trialuminat bei dieser Temperatur nicht bilden kann.

Die Kristallisation bei 40° .

Die Kristallisationsverhältnisse bei 40° sind besser übersichtlich als die bei 20° . Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist grösser und die Identifizierung der Bodenkörper wird durch Bildung grösserer Kristalle erleichtert. Die verschiedenen Verbindungen besitzen verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit,

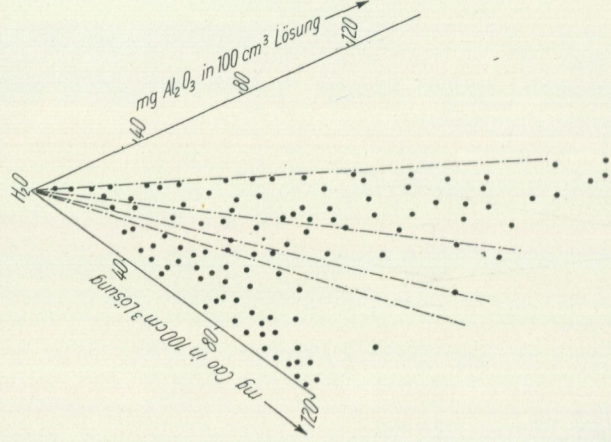


Fig. 6. Die Kristallisation der Kalziumaluminatlösungen bei 40° . Die Anfangskonzentration der angestellten Versuche.

die auch davon abhängt, wie oft die Kristallisation durch Entfernen der gebildeten Bodenkörper gestört wird.

Das Dreieckdiagramm, Fig. 5 ist, wie schon bereits erwähnt, in Kristallisationsgebiete gemäss der Abhängigkeit der Bodenkörper von der Anfangskonzentration eingeteilt worden.

In Fig. 6 wird die Anfangskonzentration der angestellten Versuche dargestellt.

Gebiet A.

Produkt: $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$.

Wenn die frisch bereiteten Lösungen des Gebietes A der Kristallisation überlassen werden, erhält man das Tetraaluminat. Es ist von grösster Bedeutung, dass die kristallisierenden Lösungen des Gebietes A aus möglichst wenig hydrolysierten Aluminatlösungen hergestellt werden, besonders wenn die Lösung

Tabelle 11.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes A.

Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [1].

+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr. des Vers.	Zeit d. Kristallisation (in Tagen)	Anfangskonz. mg in 100 cm ³		Endkonzentrat. mg in 100 cm ³		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper		Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O		
1a	2 +	2	112	0.6	110	17.89	39.47	42.64	1 : 4.01 : 13.5		I
b	8 +			0.3	109	41.58	13.81	44.61	1 : 0.55 : 5.9		I + Al-Hydr.
2a	2	3	104	1.4	103	17.40	38.56	44.04	1 : 4.03 : 14.3		I
b	10 +			0.8	102	17.70	39.10	43.20	1 : 4.02 : 13.8		I
3a	2	3	95	1.8	94	17.57	39.58	42.85	1 : 4.10 : 13.8		I
b	10 +			1.2	93	17.26	38.64	44.10	1 : 4.00 : 14.2		I
4a	2	4	85	3.0	84	17.93	39.45	42.62	1 : 4.00 : 13.4		I
b	20 +			2.0	82	16.33	38.96	44.71	1 : 4.34 : 15.5		I

sehr reich an CaO sein soll (>90 mg CaO in 100 cm³). Andernfalls wird im Anfang der Kristallisation Al-Hydroxydgel sehr oft niedergeschlagen (Vers. Nr. 1b). Diese Abscheidung von Gel trifft fast immer beim Verwenden der konzentrierteren Monoaluminatlösung ein. Die Kristallisation liefert nach einigen Tagen ein reines Tetraaluminat; das zweite Produkt, das nach 10 Tagen aufs neue erhalten wird, besteht ebenfalls von demselben Aluminat. Die Analysen (Versuch Nr. 4b) können zuweilen zeigen, dass das Tetraaluminat während dieser Zeit etwas gespaltet worden ist. Mikroskopisch kann man beobachten, dass die Kristalle von kleinen isotropen Punkten überstreut sind und dass die Kannten der Kristalle durch Auslösung sich unbedeutend verändert haben.

Das Tetraaluminat, das sich aus den Lösungen des Gebietes A abscheidet, ist laut mikroskopischer wie röntgenographischer Feststellung ein fast reines β -Tetraaluminat. Kleine Mengen dünner Tafeln des α -Tetraaluminats kommen jedoch zuweilen vor.

Gebiet B 1 und B 2.

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Zweites » $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$? gemischt.

Drittes » (nur innerhalb des Gebietes B2) $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und Al-Hydroxyd gemischt.

Innerhalb dieses Gebietes verläuft die Kristallisation im grossen wie folgt. Aus der frisch hergestellten Mischung kristallisiert Tetraaluminat während der ersten Tage. Im Vergleich mit der nachfolgenden Kristallisation geschieht

diese Kristallisation ziemlich rasch. Später fängt eine Kristallisation von hauptsächlich Dialuminat an. Diese verläuft sehr langsam, so dass die Konzentration der Mutterlauge im Laufe eines Monats sich nur um einige Milligramm in 100 cm³ vermindert. Anfangs tritt Tetraaluminat als Beimischung des Dialuminats auf; später zeigen die optischen Bestimmungen, dass die Kristallisation des Tetraaluminats von gewöhnlichem Aussehen aufhört und ein kristallisierendes Produkt erscheint, das sehr schwer optisch zu bestimmen ist. Eine Linie $\rho-c$ stellt die geringste Konzentration der Endlösungen dar, die innerhalb des Gebietes überhaupt beobachtet wurde.

Genannte, in den späteren Zeitabschnitten immer kristallisierende Verbindung wurde nicht sicher identifiziert. Die Analysen der letztkristallisierenden Bodenkörper zeigen, dass die Zusammensetzung nicht dem Dialuminat entspricht und dass der Ca-Gehalt der Produkte gegen Ende der Kristallisation steigen kann. Der Ca-Überschuss könnte von Tetra- oder Trialuminat herrühren.

Die Kristallaggregate setzen sich aus zwei verschiedenen Kristallarten zusammen, von welchen die eine den Kern bildet, um den herum die andere wie eine Hülle abgeschieden ist. Die optischen Konstanten jener Kristallart lassen sich nicht bestimmen; es kann nur qualitativ nachgewiesen werden, dass der Betrag ihrer ω -Lichtbrechung grösser ist als die der umhüllenden Kristallart. Diese hat die ω -Lichtbrechung 1.520, weshalb sie als Dialuminat betrachtet werden soll. Weil es also nicht möglich gewesen ist, die Bestimmungen auf optischem Wege durchzuführen, so wurde versucht, die beiden Kristallarten röntgenographisch zu identifizieren.

In Fig. 7 sind die Reflexlinien eines derartigen Präparats mit denjenigen reiner β -Tetra-, hexagonalen Tri- und Dialuminate schematisch zusammengestellt. Zunächst muss aber betont werden, dass die in Frage stehenden Präparate von den Tri- und Dialuminaten, sowie auch von den zu prüfenden Mischung immer nur recht undeutliche Filmen liefern, so dass die Beurteilung aus diesem Grunde nicht ganz entscheidend werden kann. Die schematische Darstellung zeigt jedoch, dass der Bodenkörper aller Wahrscheinlichkeit nach β -Tetraaluminat enthält, da die stärksten Reflexe dieser Verbindung ($\sin^2 \theta/2$ 0.037, 0.041) ganz besonders hervortreten. Ob das hexagonale Trialuminat auch anwesend sein kann, entzieht sich der sicheren Beurteilung. Indessen dürften die bei 40° als letztes Kristallisationsprodukt erhaltenen Kristalle hier als ein Gemisch von Di- und Tetraaluminat bezeichnet werden können. Ob das α -Tetraaluminat unter den anderen Aluminaten vorkommt, kann nicht sicher entschieden werden. Dasselbe besitzt nämlich im Gegensatz zu der β -Form keine so charakteristische Reflexlinie ($\sin^2 \theta/2$ 0.037), dass sein Vorkommen sicher nachgewiesen werden kann.

Die kleinste durch das Abscheiden der Bodenkörper erreichte Endkonzentration der Mutterlauge entspricht im allgemeinen der Linie $\rho-c$ (Fig. 5). Doch kommt es oft vor, dass die Kristallisation schon bei grösseren Konzentrationen der Mutterlauge ganz aufhört, ehe die der Linie $\rho-c$ entsprechende Konzentration erreicht ist (Vers. Nr. 4, 9). Auch ist zu bemerken, dass

Tabelle 12.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb der Gebiete B1 und B2.

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [I].

Zweites „ : $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$? gemischt [II].

Drittes „ : (nur innerhalb des Gebietes B2) $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und Al-Hydroxyd gemischt [III].

+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr. des Vers.	Zeit d. Kristallisation (in Tagen)	Anfangskonz. in 100 cm ³		Endkonzentrat. in 100 cm ³		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper		Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O		
1a	1	7	77	6.0	75	18.09	37.90	44.01	1 : 3.81 : 13.8	I	
b	10			3.0	70	20.81	31.57	47.62	1 : 2.76 : 12.9	II	
2a	1	8	70	6.0	67	17.45	38.06	44.49	1 : 3.97 : 14.4	I	
b	10			4.0	65	21.92	30.75	47.33	1 : 2.55 : 12.2	II	
c	20+			2.0	63	21.20	30.80	48.00	1 : 2.65 : 10.5	II	
3a	1	12	55	10.5	49	17.63	38.55	43.82	1 : 3.97 : 14.1	I	I, II
b	8			9.0	47	20.69	34.12	45.19	1 : 3.00 : 12.4	I, II	
c	20			8.0	46	21.18	30.85	47.97	1 : 2.65 : 12.8	II	
4a	2	19	50	17	45	18.83	38.60	42.57	1 : 3.73 : 12.8	I	
b	20			16	44	23.68	32.27	44.05	1 : 2.48 : 10.5	II	
c	30			15	43	21.93	29.45	48.62	1 : 2.44 : 12.5	II	
d	30+			14	42	22.53	28.94	48.53	1 : 2.33 : 12.2	II	
5a	2	10	50	9.0	47	17.70	38.14	44.16	1 : 3.92 : 14.1	I	
b	10			4.0	42	24.82	29.74	45.44	1 : 2.18 : 10.3	II	
c	20+			2.0	40	22.00	31.20	46.80	1 : 2.58 : 12.0	II	
6	2+	16	38	14	33	17.70	38.10	44.20	1 : 3.91 : 14.1	I, II	
7a	1	10	42	8.5	40	18.16	37.80	44.04	1 : 3.78 : 13.7	I	
b	10+			7.0	38	19.77	34.60	45.63	1 : 3.18 : 13.0	I, II	
8a	2	28	40	26	38	18.98	36.45	44.57	1 : 3.49 : 13.3	I, II	
b	30			23	32	22.15	30.15	47.70	1 : 2.47 : 12.2	II	
c	30+			18	26	21.68	32.08	46.24	1 : 2.69 : 12.0	II	
9a	1	43	50	40	47	18.20	37.44	44.36	1 : 3.73 : 13.8	I	
b	20			39	45	19.42	35.20	45.38	1 : 3.29 : 13.2	I, II	
c	20			38	43	21.02	33.38	45.70	1 : 2.88 : 12.3	II	
10a	1	55	60	50	58	19.40	37.90	42.70	1 : 3.55 : 12.5	I	
b	5			47	54	26.08	30.68	43.24	1 : 2.08 : 8.9	II	
c	10			41	44	24.48	32.03	43.49	1 : 2.38 : 10.0	II	
d	35			36	38	24.03	30.60	44.37	1 : 2.31 : 10.7	II	
e	40+			32	32	19.78	33.37	46.95	1 : 3.06 : 13.4	II	
11a	2	60	58	57	52	17.75	39.30	42.95	1 : 4.02 : 13.7	I	
b	30			55	49	18.15	35.00	46.85	1 : 3.51 : 14.6	I, II	
c	35			50	47	36.85	21.85	41.30	1 : 1.08 : 6.3	III	
d	40			45	45	35.93	21.05	43.02	1 : 1.02 : 6.8	III	
12a	2	60	64	54	55	23.43	34.20	42.37	1 : 2.65 : 10.2	I, II	
b	5			47	45	25.33	30.64	44.03	1 : 2.20 : 9.8	II	
c	40			40	43	39.77	18.38	41.85	1 : 0.84 : 6.0	III	
13	40+	2	69	1.0	68	21.07	31.57	47.36	1 : 2.72 : 12.7	I, II	
14	40+	3	52	1.0	50	21.42	32.10	46.48	1 : 2.73 : 12.3	I, II	

sich die Bodenkörper der zweiten Stufe nur sehr langsam abscheiden: die spätere Kristallisationsstufe kann oft mehrere Monate in Anspruch nehmen.

Ist der anfängliche Al_2O_3 -Gehalt sehr gering (2—5 mg) und der CaO-Gehalt 40 bis 80 mg in 100 cm^3 , werden nur geringe Mengen von Kristallen gebildet, die in der Mitte einen Tetraaluminatkristall enthalten, an welchem eine Kruste von Dialuminat angewachsen ist (Versuch Nr. 13, 14).

Die Lösungen der Gebiete B 1 und B 2 besitzen beide die oben geschilderten Eigenschaften. Die Lösungen des Gebietes B 2 unterscheiden sich jedoch von denen des Gebietes B 1 dadurch, dass Al-Hydroxyd in den letzten Stufen der

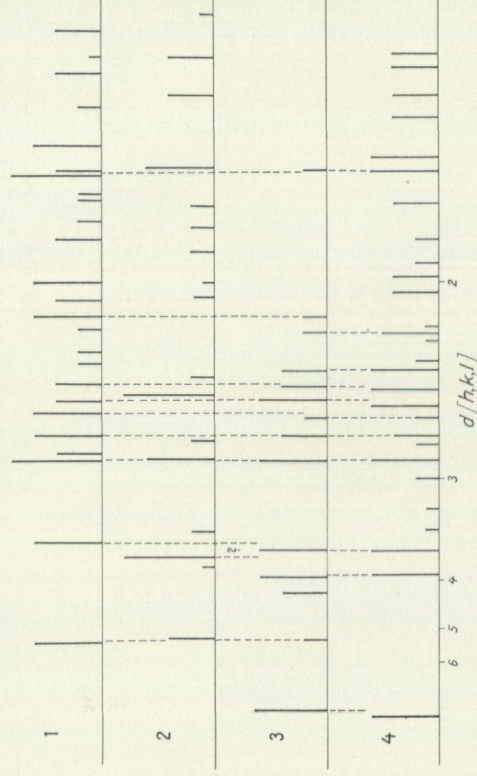


Fig. 7. Schematische Darstellung der Linien eines Pulverphotogramms eines der letztkristallisierenden Bodenkörper (Tab. 12 Vers. 10 e), mit anderen, reinen Ca-Aluminaten verglichen.

1. Dialuminat, 2. hexagonales Trialuminat (nach Mylius), 3. letztkristallisierender Bodenkörper (Gebiet B, 40°), 4. β -Tetraaluminat.

Kristallisation unter den Aluminaten entstehen kann. Übrigens ist die Kristallisation ganz dieselbe, weshalb die Gebiete im Dreieck nicht getrennt worden sind.

Bei der Kristallisation der Lösungen des Gebietes B 2 wird die Konzentration allmählich so verändert, dass die Endkonzentration der Linie $d-i$ entspricht. Die Lösungen, deren Konzentration in die Nähe des Punktes d fallen, bleiben an der entsprechenden Konzentration stehen (Versuch Nr. 8, 9). Wenn dagegen die Lösung einer Endkonzentration dem Punkte i entsprechend (Fig. 5) sich nähert, scheiden sich nicht nur hexagonale Aluminate ab, sondern es entsteht auch nach und nach Al-Hydroxyd als Kugeln (η I. 55—I. 56) und Nadeln (η I. 58). Die Linie $i-d$ entspricht der Veränderung der Konzentration während dieser Kristallisation und sie wird nie überschritten (Versuch Nr. 11, 12). Die wahre Endkonzentration dieser Lösungen liegt danach längs der Linie $d-i$.

Wenn der Al-Gehalt stark erhöht wird (innerhalb des Gebietes B 2), so wird die Verschiedenheit zwischen der Tetraaluminat- und der Dialuminatkrystallisation geschärft (Versuch Nr. 10, 11). Werden die Krystallisationszeiten zweckmässig gewählt, so kann man innerhalb des Gebietes B (Versuch Nr. 10b, 12b) fast reines Dialuminat erhalten.

Wird die Anfangslösung in der Nähe der Grenze $g-k$ gewählt, so bestehen die zuerst erhaltenen Produkte aus einem Gemisch von sehr kleinen Di- und Tetraaluminatkrystallen, wonach die Krystallisation durch Abscheidung von gemischtem Di- und Tetraaluminat sich fortsetzt, wie oben erwähnt wurde (Versuch Nr. 12).

Das Tetraaluminat der ersten Krystallisationsstufe des Gebietes B ist im allgemeinen der α -Form. So wurde röntgenographisch und mikroskopisch nachgewiesen, dass die aus Lösungen verhältnismässig hoher Konzentration krystallisierenden Bodenkörper ein fast reines α -Tetraaluminat darstellen (Tab. 12 Vers. Nr. 10 a, 11a). Auch die in den verdünnteren Lösungen ($\text{CaO} < \text{etwa } 50 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3$) entstandenen Tetraaluminatpräparate bestehen aus α -Tetraaluminat (Vers. Nr. 6). Die Ca-reichen-Al-armen Lösungen liefern als erstes Krystallisationsprodukt Präparate, die sowohl die α - wie die β -Form zu enthalten scheinen (Vers. Nr. 1a, 2a).

Gebiet C.

Krystallisationsfolge:

Erstes Produkt: $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.

Zweites » $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ und $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.

Die Krystallisation der Lösungen des Gebietes C schreitet anfänglich verhältnismässig rasch fort. Die ersten Produkte, das Tetraaluminat und das reguläre Trialuminat, werden am Anfang der Krystallisation nie auch nur annäherungsweise rein erhalten, sondern sind immer miteinander gemischt. Man unterscheidet die beiden Verbindungen sehr gut im Mikroskop. Je länger die Krystallisation fortschreitet, desto mehr nimmt der Gehalt an Tetraaluminat ab, bis der Punkt binnen eines Tages erreicht wird, wo fast reines, reguläres Trialuminat krystallisiert. Danach treten andere hexagonale Aluminate auf, erstens das Dialuminat das unmittelbar vorherrschend wird, und schliesslich, wenn das reguläre Trialuminat verschwindet, das Aluminat, das oben als Tetraaluminat bezeichnet worden ist. Eine Ausnahme bilden jedoch diejenigen Lösungen, die das Gebiet A durchschreiten; solche Lösungen scheiden nur Tetraaluminat und reguläres Trialuminat aus (Versuch Nr. 1, 2).

Die Lösungen des Gebietes C zeigen die auffallende Tendenz, die Krystallisation des regulären Trialuminats weit in das Gebiet B fortzusetzen, wo die frisch bereiteten Lösungen nur hexagonale Aluminate auskrystallisieren. In Tab. 13 werden mehrere Versuche dieser Art angeführt (Vers. Nr. 5, 7, 8, 9). Andererseits hört die Krystallisation des regulären Trialuminats auf, wenn die Krystallisation durch wiederholte Entfernung der sich bildenden Bodenkörper oft unterbrochen wird, indem hexagonale Aluminate die Bodenkörper

Tabelle 13.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes C.

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gemischt [I].

Zweites „ : $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ gemischt [II].

+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr. p. Verg.	Zeit d. Kristalli- sation (in Tagen)	Anfangs- konz. mg in 100 cm ³		Endkon- zentrat. mg in 100 cm ³		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper		Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O		
I	1/2+	4	105	0.2	96	19.15	36.70	44.15	1 : 3.49 : 13.0		I
2a	1/2	8	85	3.5	78	20.71	39.93	39.36	1 : 3.50 : 10.8		I
b	15+			1.0	75	21.35	41.96	36.69	1 : 3.57 : 9.7		I
3a	I	12	74	5.0	64	23.00	42.38	34.62	1 : 3.35 : 8.5		I
b	8+			1.0	58	26.64	44.20	29.16	1 : 3.01 : 6.2		I
4a	I	10	70	3.0	60	23.75	42.38	33.87	1 : 3.25 : 10.1		I
b	10			2.0	58	22.65	31.03	46.32	1 : 2.49 : 11.6		II
c	20+			1.0	56	20.25	32.98	46.77	1 : 2.96 : 13.1		II
5a	1/2	20	66	15.5	57	19.71	39.30	40.99	1 : 3.62 : 11.8		I
b	2			10.0	49	26.87	44.93	28.20	1 : 3.04 : 5.9		I
c	4			8.5	47	25.27	40.36	34.37	1 : 2.90 : 7.7		II
d	10			7.0	45	22.62	29.91	47.47	1 : 2.40 : 11.9		II
e	30			3.5	42	24.31	28.61	47.08	1 : 2.11 : 11.0		II
f	40			3.0	41	23.10	28.43	48.47	1 : 2.24 : 11.9		II
6a	I	15	60	9.5	50	24.79	43.56	31.65	1 : 3.19 : 7.2		I
b	8+			5.0	44	26.73	43.75	29.52	1 : 2.98 : 6.3		II
7a	1/2	26	62	23.5	59	19.60	38.45	41.95	1 : 3.57 : 12.1		I
b	2			17.0	50	26.78	44.66	28.56	1 : 3.03 : 6.0		I
c	4			14.5	45	27.05	44.56	28.39	1 : 2.99 : 5.9		I
d	8			13.0	43	22.60	30.00	47.40	1 : 2.41 : 11.9		II
e	30			10.0	38	23.32	30.55	46.13	1 : 2.38 : 11.2		II
f	40			9.0	36	19.56	33.90	46.54	1 : 3.15 : 13.5		II
8a	2	20	50	14.0	40	21.54	38.32	40.14	1 : 3.23 : 10.5		I
b	30			5.0	30	26.46	42.04	31.50	1 : 2.89 : 6.7		II
9a	I	30	58	22.5	46	25.68	43.58	30.74	1 : 3.08 : 6.8		I
b	5			16.5	36	26.88	44.45	28.67	1 : 3.01 : 6.0		I
c	15			16.0	35	23.12	29.93	46.95	1 : 2.55 : 11.5		II
d	30			14.5	33	22.24	30.11	47.65	1 : 2.46 : 12.1		II
e	30+			13.0	32	22.33	30.10	47.57	1 : 2.45 : 11.8		II
10	25+	15	65	2.0	44	23.26	39.30	37.44	1 : 3.07 : 9.1		I, II
11	25+	15	55	2.0	33	22.98	36.78	40.24	1 : 2.91 : 9.9		I, II

bilden. Die ungestört kristallisierenden Lösungen liefern Produkte, die Gemische der vorkommenden Kristallarten darstellen (Vers. Nr. 10, 11).

Das reguläre Aluminat bildet gewöhnlicherweise Iksitetraeder (211) oder Oktaeder; die letztgenannte Form tritt jedoch bei 40° mehr selten auf. Die Lichtbrechung der zuerst abgedruckten Kristalle ist genau 1.605. Wenn sich die Kristallisation ungestört fortsetzt, entstehen verhältnismässig grosse Kristalle. Die Lichtbrechung ändert sich derart, dass während der Kristallisation grössere Werte bis zu 1.625 erreicht werden. Man kann inzwischen innerhalb der Kristalle keine scharf absteckenden Zonen mikroskopisch entdecken. Vielmehr zeigen zertrümmerte Kristalle, dass die Lichtbrechung der inneren Teile genau 1.605 ist und dass dieselbe in einer dünnen äusseren Zone der Kristalle schnell ohne merkbaren Hiatus gesteigert wird. Welche Veränderung der chemischen Zusammensetzung die Verschiedenheit der Lichtbrechung verursacht, war nicht bestimmbar; indirekte Berechnungen der Zusammensetzung aus den Mischungen der regulären und hexagonalen Aluminate können nichts bestimmtes aussagen.

Gebiet D.

Kristallisationsfolge.

Erstes Produkt: $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ (danach ist die Lösung während einer Zeit metastabil).

Zweites » $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (?) und Al-Hydroxyd gemischt.

Die Kristallisation der Lösungen des Gebietes D wird durch Bildung von Tetraaluminat während des ersten Tages gekennzeichnet. Nachdem das Aluminat sich abgeschieden hat, fängt ein metastabiler Zustand an, in welchem keine Bodenkörper gebildet werden. Die Lösungen, die nach der Kristallisation des Tetraaluminats in der Mitte des Gebietes stehen bleiben (Versuch Nr. 3, 4, 5), können mehrere Monate aufbewahrt werden, ohne dass neue Bodenkörper erscheinen. Selbst beim Impfen mit Al-Hydroxydkristallen ändern sie sich nicht. Die Lösungen, deren Konzentration nach der Kristallisation des Tetraaluminats den Randgebieten entspricht (in der Nähe der Linien $i-k$ und $l-m$ Fig. 5) setzen allmählich ein Gemisch von Dialuminat und Al-Hydroxyd ab; bald darauf tritt auch das reguläre Trialuminat in der Mischung auf. Das Al-Hydroxyd besteht aus kleinen Kügelchen, die isotrop erscheinen und deren Lichtbrechung ziemlich schwankend ist. Anfangs wird n 1.53—1.54 gefunden, später wird die Lichtbrechung bis auf etwa 1.58 gesteigert. In den Bodenkörpern, die man durch wiederholtes Entfernen der Kristalle endlich erhält, treten die zu Büscheln angehäuften Nadeln (n 1.585) auf. Die Kristallisation der späteren Stufen ist genau dieselbe, wie unten betreffs der Kristallisation des Gebietes G erwähnt wird.

Die Lösungen, deren Konzentrationen der Nähe der Grenze $m-k$ (Fig. 5) entsprechen, scheiden Bodenkörper aus, in welchen das Tetraaluminat von

Tabelle 14.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes D. Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [I]. Die etwaige Zeit, während welcher die Lösungen keinen Bodenkörper abscheiden [I 2].

Zweites > : $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (?) und Al-Hydroxyd gemischt [II].

+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr. p. Vers.	Zeit d. Kristalli- sation (in Tagen)	Anfangs- konz. mg in 100 cm ³		Endkon- zentrat. mg in 100 cm ³		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.		Molare Proportion der Bodenkörper		Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O		
1a	3	70	65	19.76	37.52	42.72	—	1 : 3.45 : 12.2	I 1	
b	15		57	—	—	—	—	—	I 2	
c	15		45	30.96	27.37	41.67	—	1 : 1.61 : 7.6	II	
d	55		40	18.76	25.56	55.68	—	1 : 2.48 : 16.8	II	
2a	3	65	54	18.05	39.34	42.61	—	1 : 3.96 : 13.4	I 1	
b	>70		50	—	—	—	—	—	I 2	
3a	3	74	56	18.05	39.07	42.88	—	1 : 3.93 : 13.4	I 1	
b	>80		52	—	—	—	—	—	I 2	
4a	3	80	70	19.80	36.73	43.47	—	1 : 3.37 : 12.4	I 1	
b	>80		61	—	—	—	—	—	I 2	
5a	2	80	63	17.56	38.70	43.74	—	1 : 4.01 : 14.1	I 1	
b	>45		59	—	—	—	—	—	I 2	
6a	2	90	70	18.08	39.16	42.76	—	1 : 3.94 : 13.4	I 1	
b	20		64	—	—	—	—	—	I 2	
c	30		60	41.64	18.85	39.51	—	1 : 0.82 : 5.4	II	
d	50+		29	41.90	24.00	34.10	—	1 : 1.04 : 4.6	II	
7a	3	100	80	24.35	34.30	41.25	—	1 : 2.56 : 9.6	I 1	
b	30		66	—	—	—	—	—	I 2	
c	15		48	43.90	17.51	38.59	—	1 : 0.73 : 5.0	II	
d	35		42	34.34	24.32	41.34	—	1 : 1.29 : 6.8	II	

Dialuminat stark beigemischt ist (Versuch Nr. 1a, 4a, 7a). Später tritt der metastabile Zustand auch in diesen Lösungen ein.

Unter den Produkten des Gebietes D können oft Kristalle beobachtet werden, die eine Lichtbrechung von etwa ω 1.50, ϵ 1.530 besitzen. Gemäss dieser Bestimmung ist diese Kristallart wahrscheinlich das hier als α -Tetraaluminat-12-Hydrat bezeichnete Aluminat. Sie kommt jedoch immer nur in sehr geringer Menge vor.

Tabelle 15.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes E.

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gemischt [I].

Zweites Produkt: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und Al-Hydroxyd gemischt (nur wenn die Konzentration die Gebiete B_1 und B_2 überschreitet) [II].

+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

N. r. Verf.	Zeit der Kristalli- sation (in Tagen)	Anfangs- konzentra- tion mg in 100 cm ³		End- konzentra- tion mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O		
1	1/2 +	8	110	0.2	103	22.65	42.10	35.25	1 : 3.38 : 8.8	I
2	1/2 +	10	100	0.5	91	24.16	43.26	32.58	1 : 3.25 : 7.6	I
3a	I	20	90	4.5	65	21.55	41.45	37.00	1 : 3.50 : 9.7	I
b	14			1.0	59	26.42	44.36	29.22	1 : 3.05 : 6.3	I, II
c	60 +			0.5	58	41.60	13.80	44.60	1 : 0.55 : 5.9	II
4a	1/2	30	80	12.5	57	20.35	39.75	39.90	1 : 3.55 : 11.1	I
b	14			4.0	35	26.63	44.40	28.97	1 : 3.03 : 6.2	I, II
c	60 +			2.5	32	27.11	38.17	34.72	1 : 2.56 : 7.3	II
5a	1/2	63	105	31.0	53	25.59	36.82	37.59	1 : 2.62 : 8.3	I
b	40 +			14.0	26	26.10	42.13	31.77	1 : 2.94 : 7.1	I, II
6a	1/2	42	111	10.0	57	24.48	42.07	33.45	1 : 3.12 : 7.7	I
b	40 +			2.0	42	21.49	41.73	36.78	1 : 3.53 : 9.7	I, II

Gebiet E.

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gemischt.

Zweites » $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und Al-Hydroxyd gemischt (nur wenn die Konzentration die Gebiete B_1 und B_2 überschreitet).

Die Lösungen des Gebietes E sind dadurch gekennzeichnet, dass nebst den Produkten, die im Mikroskop als kristallin erkennbar sind, gewöhnlich kleine Mengen Al-Hydroxyd als Gel niedergeschlagen wird. Das Gebiet steht, streng genommen, in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Gebiet C; die Regelmässigkeit der Abscheidung des Gels bei frisch bereiteten Lösungen macht eine Abgrenzung des Gebiets möglich.

Die ersten kristallinen Produkte des Gebietes E sind dieselben wie im Gebiet C, Tetraaluminat und reguläres Trialuminat, und daneben oft etwas Dialuminat. Die Kristalle der hexagonalen Aluminate sind sehr klein und dünn; das Trialuminat kristallisiert als gut erkennbare Ikositetraeder. Daneben wird

Tabelle 16.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes F.

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gemischt [II].

Zweites Produkt: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ gemischt [III].

Drittes Produkt: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und Al-Hydroxyd gemischt [III].

Nr. d. Vers.	Zeit der Kristallisation (in Tagen)	Anfangskonzentration mg in 100 cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O		
Ia	I	44	72	27	46	25.39	33.30	41.31	1 : 2.38 : 9.2	I
b	10			24	42	23.50	31.47	45.03	1 : 2.43 : 10.8	II
c	30			23	40	21.35	29.95	48.70	1 : 2.55 : 12.9	II
2a	I	50	70	35	50	25.16	32.58	42.26	1 : 2.35 : 9.5	I
b	5			32	45	24.40	31.00	44.60	1 : 2.31 : 10.3	II
c	30			29	42	21.68	32.08	46.24	1 : 2.69 : 12.1	II
d	30			28	38	20.97	31.93	47.10	1 : 2.77 : 12.7	II
e	60			20	28	20.07	32.10	47.83	1 : 2.91 : 13.5	II
3a	1/4	70	75	52	53	24.22	33.72	42.06	1 : 2.53 : 9.8	I
b	5			45	44	25.36	30.30	44.34	1 : 2.17 : 9.9	II
c	70			34	34	32.05	24.68	43.27	1 : 1.40 : 7.6	III
4a	1/4	90	80	62	56	25.40	33.56	41.04	1 : 2.40 : 9.1	I
b	>30			62	56	—	—	—	—	(metastabil)
5a	1/4	100	90	72	55	25.27	33.28	41.45	1 : 2.39 : 9.3	I
b	15			41	48	45.35	14.82	39.83	1 : 0.59 : 5.0	III
c	90			31	31	21.30	34.70	44.00	1 : 2.96 : 11.7	III
6a	1/3	83	98	42	51	26.15	31.25	42.60	1 : 2.21 : 9.4	I
b	40			38	45	23.85	30.52	45.63	1 : 2.33 : 10.8	II

das Gel niedergeschlagen, das als diffuse, von Patentblau sich stark färbende Flocken unter dem Mikroskop gut erkennbar ist. Keine der Bodenkörperanalysen zeigt einen erheblichen Überschuss von Al₂O₃ gegen CaO (Tab. 15). Die Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen lässt sich aus den Mischungen nicht berechnen. Auch die Bodenkörper der sehr stark übersättigten Mischungen (Versuch Nr. 5a, 6a) werden nicht von merkbarer Al₂O₃-Überschuss gekennzeichnet. Dies wird überdies durch mikroskopische Beobachtung bestätigt.

Neu hergestellte Mischungen schlagen die zuerst zu erhaltenden Bodenkörper sehr rasch nieder und erheblich geringere Konzentration wird binnen kurzer Zeit auf diese Weise rasch erreicht. Wenn die Mutterlauge nach 1/2 Tag abgehebert wird, kristallisieren Aluminate genau so, wie sie von den Lösungen des Gebietes C erhalten werden. Doch wird etwas Al-Hydroxyd oft gleichzeitig

gebildet (Versuch Nr. 3c). Das Hydroxyd bildet teils etwas Gelflocken von schwankender Lichtbrechung, teils auch isotrope Kügelchen (*n* 1.55 bis 1.56).

Gebiet F.

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel), $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ und $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.
 Zweites » $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ und $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.
 Drittes » $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ und Al-Hydroxyd gemischt.

Die Lösungen des Gebietes F beziehen sich auf diejenigen der Gebiete B und D abhängig, wie oben betreffs der Gebiete E und C erwähnt wurde. Die zuerst sich bildenden Kristalle sind Tetra- und Dialuminate, daneben wird etwas Gel in derselben Masse wie im Gebiete E niedergeschlagen. Die angrenzenden Gebiete B und D bestimmen, in welcher Weise die Kristallisation sich fortsetzen soll, so dass, nachdem die ersten Niederschläge gebildet worden sind, die Lösungen sich benehmen, als ob sie innerhalb der Gebiete B und D angefangen hätten. Hinsichtlich des Gebietes D kommt es darauf an, wie nahe an der Grenze *k-m* (Fig. 5) die Anfangskonzentration liegt. Die Lösungen, deren Konzentrationen in der Nähe der Grenze *k-m* liegen, erreichen ein metastabiles Stadium (Versuch Nr. 4). Grössere Konzentration (Versuch Nr. 5) verursacht die Bildung von Al-Hydroxyd als Kügelchen, genau wie bei den anderen Versuchen des Gebietes D. Auch die früh gebildeten Bodenkörper des Gebietes F enthalten Al-Hydroxydgel in derselben Menge, wie betreffs der Bodenkörper des Gebietes E erwähnt wurde.

Gebiet G.

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ und $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.
 Zweites » Al-Hydroxyd, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt.
 Drittes » Al-Hydroxyd, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ und $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} (?)$ gemischt.

Die Bildung der Bodenkörper aus den Lösungen des Gebietes G kennzeichnet sich besonders durch die Bildung von Al-Hydroxyd. Die Versuche wurden ungefähr in der gleichen Weise ausgeführt, wie schon bei den Versuchen dieser Art bei 20° beschrieben wurde.

Die Bodenkörper, die bei der ungestörten Kristallisation erzeugt werden, bestehen immer aus mehreren Verbindungen. Die Kristallisationsfolge der Verbindungen kann man nur durch eine wiederholte Untersuchung der Bodenkörper überblicken. Dabei kann man andererseits nicht dieselbe Endkonzentration

tration wie bei ungestörter Kristallisation erreichen; die Ergebnisse müssen daher im folgenden immer mit denjenigen der ungestörten Kristallisation verglichen werden.

Die gestörte Kristallisation der Lösungen des Gebietes G zeigt, dass das zuerst erscheinende Produkt immer Al-Hydroxyd ist, das mit Aluminaten, überwiegend mit Dialuminat, daneben oft mit ein wenig Tetraaluminat, gemischt ist.

Wird die Anfangslösung durch das Mischen von Monoaluminat- und Calciumhydroxylösungen bereitet, so wird jedoch der Tetraaluminatgehalt viel grösser als bei alleiniger Verwendung der reinen Monoaluminatlösung. Der Gehalt an Aluminat ist grösser, wenn die Konzentration in die Nähe der Linie $m=0$ (Fig. 5) fällt, als wenn sie sich an der Linie $l=0$ nähert. Die Aluminate bilden gut erkennbare Kristalltafeln. Das Hydroxyd kristallisiert während der ersten Tage teils als sehr kleine Kügelchen, teils als schuppenartige Aggregate. Im Mikroskop erscheinen die Kügelchen isotrop. Ihre Lichtbrechung ist sehr schwer zu bestimmen. Es kommt sehr oft vor, dass die inneren Teile der Kügelchen eine geringere Lichtbrechung als die äusseren Schichten besitzen; dieses Verhältnis erschwert in hohem Grade die Bestimmung der Lichtbrechung. In einigen Fällen konnte die Lichtbrechung der äusseren Zonen der Kugeln bis auf I.53 geschätzt werden. Das abgesetzene Hydroxyd tritt jedoch vorwiegend als schuppenartige Aggregate auf. Die Oberflächen dieser Schuppen erscheinen etwas uneben, als ob die Schuppen aus sehr kleinen Körnern zusammengesetzt wären. Die oben erwähnten Kügelchen treten jedoch unabhängig von den Schuppen auf. Die Lichtbrechung der Schuppen ist schwankend, sie liegt bei etwa I.52.

Während der fortschreitenden Kristallisation werden Dialuminat, reguläres Trialuminat und Al-Hydroxyd gebildet und das Tetraaluminat hört ganz zu kristallisieren auf (Versuch Nr. 1b, 2b, 3b). Das Hydroxyd bildet teils Kügelchen, teils Schuppen. Die Lichtbrechung der Kügelchen ist überwiegend I.55—I.56; auch kommen solche Kügelchen vor, die die Lichtbrechung I.53—I.54 besitzen. Keine Doppelbrechung kann entdeckt werden. Die Kügelchen zeigen oft dasselbe Phänomen, das oben erwähnt wurde, nämlich dass der innere Teil eine geringere Lichtbrechung aufweist als die äussere Hülle. In dieser Kristallisationsstufe ist der Gehalt an Aluminat im Vergleich zum Hydroxyd geringer als in der früheren Stufe.

Die Aluminate überwiegen in den noch später erhaltenen Bodenkörpern (Versuch Nr. 1d, 2d, 3c). Nunmehr kristallisieren das Dialuminat und das Tetraaluminat; das reguläre Trialuminat tritt nicht mehr auf. Das Al-Hydroxyd bildet überwiegend Kügelchen, deren Lichtbrechung I.55—I.56 beträgt. Es kommen auch solche vor, deren Lichtbrechung I.57—I.58 beträgt; in diesen Kügelchen wird oft eine allerdings ganz schwache Doppelbrechung beobachtet, die darauf hindeutet, dass die Kügelchen aus sehr dünnen, radial gestellten Nadeln aufgebaut sind. Die Nadeln treten auch als Büschel auf (siehe Fig. 24 s. 195) und ihre Doppelbrechung kann in diesen Fällen auf höchstens einige Tausendstel geschätzt werden. Nadeln ähnlicher Art ohne Doppelbrechung

Tabelle 17.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes G.

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ gemischt [I].

Zweites Produkt: Al-Hydroxyd, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gemischt [II].

Drittes Produkt: Al-Hydroxyd, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ u. $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{?})$ gemischt [III].

+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

N. r. Ver.	Zeit der Kristalli- sation (in Tagen)	Anfangs- konzentra- tion mg in 100 cm ³		End- konzentra- tion mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.		Molare Proportion der Bodenkörper	Mikroskop. Best. der Bodenkörper	
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	H ₂ O			Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O
1a	2	105	72	97	69	34.41	30.37	35.22	1 : 1.61 : 5.8	I
b	15			38	48	38.34	22.60	39.06	1 : 1.07 : 5.8	II
c	25			32	40	32.40	22.27	45.33	1 : 1.25 : 7.9	III
d	80+			29	32	20.70	33.88	45.42	1 : 2.98 : 12.4	III
2a	2	112	85	50	50	32.27	27.20	40.53	1 : 1.53 : 7.1	I
b	14			45	47	32.87	24.70	42.43	1 : 1.37 : 7.3	II
c	25			43	44	31.11	26.03	42.86	1 : 1.52 : 7.8	III
d	40			36	34	25.88	31.22	42.90	1 : 2.11 : 9.2	III
e	60+			34	31	22.67	33.50	43.83	1 : 2.68 : 10.9	III
3a	1	130	90	45	49	41.70	16.01	42.29	1 : 0.70 : 5.7	I
b	15			41	45	28.07	37.25	34.68	1 : 2.41 : 7.0	II
c	90+			33	35	21.13	32.66	46.21	1 : 2.81 : 12.4	III
4a	1/2	120	84	78	58	31.04	27.98	40.98	1 : 1.64 : 7.5	I
b	3			55	52	27.20	20.85	51.95	1 : 1.39 : 10.8	I
c	40			33	40	49.36	15.40	35.24	1 : 0.57 : 4.0	II
5a	75	95	56	21	38	51.46	9.94	38.60	1 : 0.35 : 4.2	I, II, III
b	70+			14	30	23.79	30.77	45.44	1 : 2.35 : 10.8	II, III
6a	75	140	84	22	43	50.10	12.15	37.75	1 : 0.44 : 4.3	I, II, III
b	70+			15	32	21.13	32.70	46.17	1 : 2.81 : 12.4	II, III
7	80	108	70	21	38	43.70	22.35	33.95	1 : 0.93 : 4.4	I, II, III

kommen auch vor. — Die schuppenartigen Hydroxydformen werden in diesen Fällen nur in untergeordneter Menge gebildet.

Nach der letzterwähnten Kristallisation enthält die Mutterlauge noch grosse Mengen Al₂O₃ und CaO (etwa 30 mg Al₂O₃ und 40 mg CaO in 100 cm³). Bei der fortgesetzten Kristallisation werden jedoch nur kristalline Aluminate gebildet und die Lösungen nähern sich der Linie $d-i$ (Fig. 5).

Bei der gestörten Kristallisation treten die Kristallisationsstufen durch die Verschiedenheit der gebildeten Produkte zutage. Die Endkonzentration fällt innerhalb des Gebietes B in die Nähe der Linie $d-i$. Diese Versuche zeigen auch, dass bei der Kristallisation nur die Gebiete D und B überschritten werden und dass die Lösungen das Gebiet H der metastabilen Lösungen nicht erreichen.

Wenn die Kristallisation der Lösungen des Gebietes *G* ungestört verläuft, wird eine Mischung der obenerwähnten Produkte erhalten (Versuch Nr. 5, 6, 7). Wird — wie oben erwähnt — die Bildung der Aluminate durch die gestörte Kristallisation befördert, so begünstigt die ungestörte Kristallisation die Bildung des Al-Hydroxyds. Die Endlösungen der gestörten Kristallisation sind reicher an Al und ärmer an Ca (Versuch Nr. 1b, 2e, 3c) als die erhaltenen Endlösungen der ungestörten Kristallisation (Versuch Nr. 5a, 6a).

In den Bodenkörpern, die während des Verlaufes von 1—2 Mon. bei ungestörter Kristallisation erhalten werden, beobachtet man im Mikroskop alle Aluminate. Das Hydroxyd kommt auch in sämtlichen beschriebenen Formen vor. Die grösseren Sphärolithen enthalten oft in ihren inneren Teilen die schwächer lichtbrechenden Formen; ihre äusseren Teile bestehen aus den sehr schwach doppelbrechenden, radial gestellten Nadeln. Die kleineren Sphärolithen sind gewöhnlich anscheinend isotrop. Die Schuppen besitzen sehr schwankende Lichtbrechung; in den stärker lichtbrechenden Formen beobachtet man oft eine schwache Doppelbrechung. Die innige Mischung der Produkte erschwert jedoch eine systematische Untersuchung. — Die Endkonzentration dieser Kristallisation fällt in die Nähe der Linie *c—d* (Fig. 5).

Trotz ungestörter Kristallisation während mehr als 2 Monate setzen die abgeheberten Lösungen bei fortgesetztem Aufbewahren kleine Mengen neuer Bodenkörper ab. Diese Bodenkörper bestehen grösstenteils aus regulärem Trialuminat, mit hexagonalen Aluminaten beigemischt (Versuch Nr. 5b, 6b); kein Hydroxyd wurde entdeckt. Die Mutterlaugen nähern sich dann der geringsten Konzentration, bei welcher Bodenkörper überhaupt gebildet werden (etwa 15 mg Al_2O_3 , 30 mg CaO in 100 cm^3).

Bei den oben angeführten Versuchen wurden die Lösungen in ruhig stehenden Kolben zur Kristallisation gebracht. Die Bodenkörper haben sich dabei in reichlicher Menge an die Wände der Kristallisationsgefässe abgesetzt. Weil die anfänglich entstehenden Bodenkörper nur hexagonale Aluminate enthalten und diese von dem sich gleichzeitig bildenden Al-Hydroxyd umgeben werden, schien es nicht ausgeschlossen, dass dieses Hydroxyd die hexagonale Aluminate gegen die Einwirkung der Mutterlauge schützen könnte. Aus diesem Grunde sind einige Versuche auch so angestellt worden, dass die betreffenden Lösungen während der Kristallisation einer dauernden Schüttelung ausgesetzt wurden. In Tab. 18 werden zwei von diesen Versuchen angeführt. Beim Vers. Nr. 1 treten die Einzelheiten der Reaktion am besten hervor. Nach einer Schüttelzeit von 52 Stunden bildete sich nur Dialuminat neben dem Al-Hydroxyd und die allmähliche Veränderung der molaren Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ zeigt, dass sich der relative Ca-Gehalt stetig vergrössert.

Nach einem 62-stündigen Schütteln hatte sich etwas Trialuminat gebildet und die Menge desselben ist in den folgenden 12 Stunden stetig gestiegen, während das Dialuminat in derselben Zeit allmählich verschwunden ist. Die Konzentrationsbestimmungen der Mutterlauge ergeben, dass während der Bildung des regulären Trialuminats nicht nur der Al-Gehalt zu- und der Ca-Ge-

Tabelle 18.

Die Kristallisation monoaluminatischer Lösungen des Gebietes G, die während der Kristallisation geschüttelt werden.

A bezeichnet das Gebiet der Reaktion Dialuminat \rightarrow reg. Trialuminat.

Nr. d. Vers.	Zeit d. Kristallisation (in Stunden)	Anfangskonz. mg in 100 cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³		Molare Prop. in der Lösung	Mikroskop. Best. d. Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO		
1a	27	191	111	38.4	50.5	1 : 2.39	Al-Hydr. + Dialum.
b	40			35.2	49.8	1 : 2.57	„ + „
c	52			34.5	52.8	1 : 2.78	„ + „
d	64			37.3	53.8	1 : 2.62	„ + „ + reg. Trialum. } A
e	72			38.2	44.4	1 : 2.11	„ + „ + „ } A
f	84			30.5	39.9	1 : 2.37	„ + reg. Trialum.
g	108			28.3	36.6	1 : 2.35	„ + „ „
h	320			20.0	33.4	1 : 3.04	„ + „ „
2a	36	168	96	42.6	46.6	1 : 1.99	Al-Hydr. + Dialum.
b	48			41.6	46.0	1 : 2.01	„ + „
c	72			49.4	36.7	1 : 1.35	„ + „ + reg. Trialum. } A
d	96			34.6	36.0	1 : 1.84	„ + „ + „ } A
e	108			32.0	35.0	1 : 1.99	„ + reg. Trialum.
f	300			17.3	30.4	1 : 3.22	„ + „ „

halt abnimmt, sondern auch dass der molare Gehalt an CaO innerhalb dieses Gebietes ein Minimum erreicht. Dieselben Verhältnisse kommen auch beim Vers. Nr. 2 zum Vorschein. Diese Versuche zeigen also, dass sich das reguläre Trialuminat aus dem Dialuminat gebildet hat. Bei der Umwandlung Dialuminat \rightarrow reg. Trialuminat wird ein Teil des Al-Gehalts des Dialuminats an die Lösung abgegeben, während die für die Umwandlung erforderliche Ca-Menge der Lösung wenigstens teilweise entnommen wird. Die Bedingung für die Entstehung des regulären Trialuminats ist also in diesem Falle das Vorhandensein des früheren Produkts, des Dialuminats. Nach der erfolgten Umwandlung des hexagonalen Dialuminats in reguläres Trialuminat lässt sich noch eine hexagonale Kristallart mikroskopisch nachweisen. In Form sehr dünner Tafeln kommt diese Verbindung immer in ganz geringer Menge vor. Die Lichtbrechungskonstanten dieser Kristalle sind ω 1.549 und ε 1.527 und demgemäß sollte es sich um das α -Tetraaluminat-12-Hydrat handeln. Diese Verbindung konnte auch in den meisten Präparaten der letzten Stufen der Lösungen des Gebietes G nachgewiesen werden. Ob sie ausserdem in denjenigen Bodenkörpern vorkommt, die in Lösungen der anderen Kristallisationsgebiete entstehen, hat sich in keinen Fällen entscheiden lassen. In jedem Falle kann sie nur immer in sehr spärlicher Menge vorhanden sein. Obgleich jene Verbindung nur in der

Tabelle 19.

Das Niederschlagen von Al-Hydroxyd aus monoaluminatischen sehr instabilen Lösungen. + bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 30-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

N. r. V. ers.	Zeit d. Kristalli- sation (in Tagen)	Anfangs- konz. mg in 100 cm ³		Endkon- zentrat. mg in 100 cm ³		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O		
1	45 +	5	3	2.2	2.4	—	—	—	—	Schuppen
2	45 +	10	6.5	4.4	6.0	—	—	—	—	
3	45 +	24	14	13	12	58.50	2.95	38.55	1 : 0.09 : 3.7	Körner
4	45 +	40	23	12	20	54.66	5.12	40.28	1 : 0.17 : 4.2	
5	45 +	56	32	14	29	53.00	6.35	40.65	1 : 0.22 : 4.3	Körner
6	10 +	32	18	17	17	59.20	2.71	38.09	1 : 0.08 : 3.6	
7	10	70	39	21	36	57.46	2.46	40.08	1 : 0.08 : 4.0	Körner
8	10	74	40	18	37	57.25	1.76	40.99	1 : 0.06 : 4.1	

letzten Kristallisationsstufe ganz sicher nachgewiesen wurde, so ist es jedoch möglich, dass sie auch in den früheren Stufen vorkommen kann.

Gebiet H.

Metastabile Lösungen.

Die Lösungen, deren Konzentration innerhalb des Gebietes H liegt, scheiden gewöhnlich keine Bodenkörper ab. Sie müssen jedoch aus der weniger instabilen Lösung hergestellt werden. Die metastabilen Lösungen sind während längerer Zeit aufbewahrt worden (45—70 Tage); selbst beim Impfen mit Al-Hydroxyd wird kein Bodenkörper gebildet. Dass sie nicht als ungesättigt sondern als metastabil aufgefasst werden müssen, geht aus den oben erwähnten Verhältnisse hervor.

Wird dagegen die Anfangslösung aus der sehr instabilen Lösung bereitet, werden Bodenkörper selbst innerhalb des Gebietes H gebildet. Innerhalb der ersten Tage scheiden solche Lösungen reichlich Al-Hydroxyd ab, und die Mutterlaugen nähern sich rasch der Linie *d—e* (Fig. 5). Das Hydroxyd besteht aus sehr kleinen isotropen Körnern, deren Lichtbrechung ziemlich gleichmässig ist (# I.53 — I.54). In den Bodenkörpern kommen Körner von CaCO₃ und Kristalle von hexagonalen und regulären Aluminaten sehr spärlich vor. Die Analysen (Tab. 19) zeigen, dass das Hydroxyd einen Wassergehalt von 4 Mol H₂O enthält; dieselbe Zusammensetzung wurde in dem bei 20° gebildeten Hydroxyd nachgewiesen.

Ausser der feinkörnigen Hydroxydform, die sich in der Flüssigkeit bildet, schlägt Hydroxyd als eine dünne Schicht an die Wände der Kolben nieder. In den Präparaten beobachtet man dies Hydroxyd als schuppenartige Anhängungen von schwankender Lichtbrechung (etwa I.52—I.54). Wenn die Lö-

sungen sehr verdünnt sind, werden keine Hydroxydkörner gebildet, sondern alles Hydroxyd schlägt an die Wände der Kolben nieder (Versuch Nr. 1, 2, 3). Die Zusammensetzung der Schuppen entspricht auch annähernd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Versuch Nr. 5). Die Endkonzentrationen der Mutterlaugen liegen in diesen Fällen in der Nähe der Linie $b-c-d$.

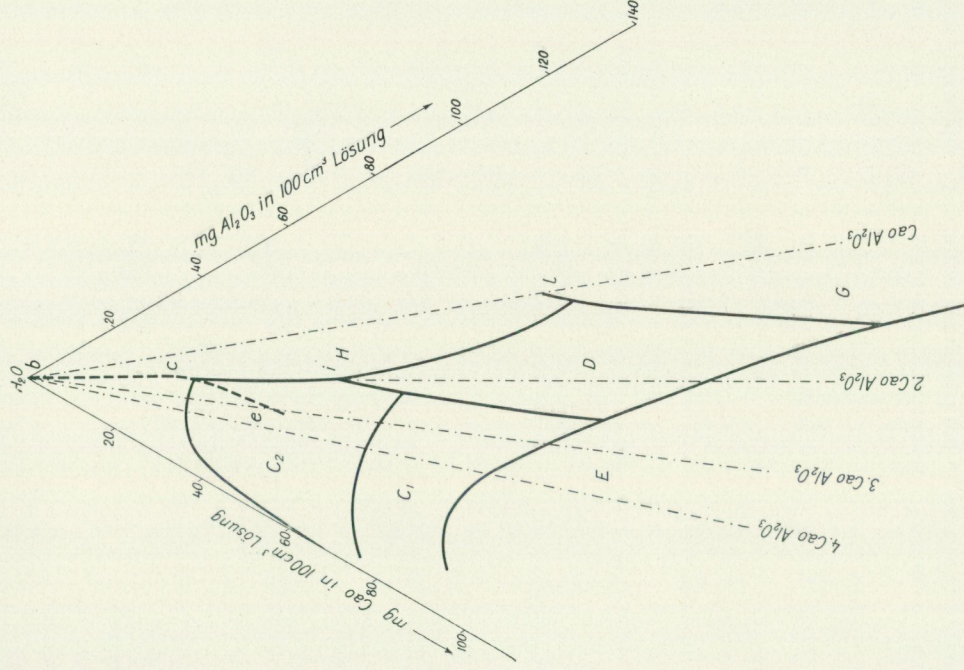


Fig. 8. Die Kristallisation der Ca-Aluminatlösungen bei 90° . Die Kristallisationsfolge, wenn die Kristallisation innerhalb der Gebiete anfängt:

- C_1 C_2 $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (nur innerhalb C_1); $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
 D I_1 $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$; $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (?); $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$;
 I_2 metastabil;
 II Al-Hydroxyd, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$;
 III $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.
 E I dieselbe wie C und D , daneben Al-Hydroxyd (Gel);
 II dieselbe wie C und D ;
 G I Al-Hydroxyd, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (?),
 II $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$.
 H $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.
 Metastabile Lösungen.

Die Kristallisation bei 90° C.

Der Charakter des Kristallisationsdiagramms bei 90° ist derselbe, wie er schon hinsichtlich der Temperaturgebiete bei 20° und 40° beschrieben wurde. Die Bezeichnungen des Diagramms 90° (Fig. 8) sind daher dieselben wie die-

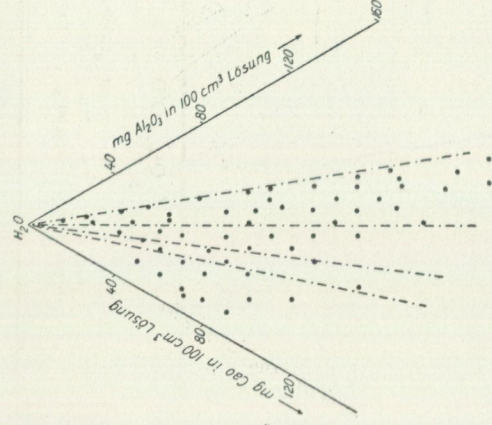


Fig. 9. Die Kristallisation der Kalziumaluminatlösungen bei 90°. Die Anfangskonzentration der angestellten Versuche.

jenigen der früheren Diagramme. Die Kristallisation verläuft bedeutend rascher bei 90° als bei den erwähnten Temperaturen 20° und 40°.

Die Anfangskonzentration der angestellten Versuche wird durch Fig. 8 veranschaulicht.

Gebiete C₁ und C₂

Erstes Produkt: $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ gemischt
(nur das Gebiet C I).

Zweites » $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Das Gebiet C I vertritt die stärker konzentrierten Lösungen. Unmittelbar nach dem Mischen der Ausgangslösungen kristallisiert Tetraaluminat, das jedoch bald mit regulärem Trialuminat gemischt wird. Die Kristallisation verläuft um so rascher, je geringeren Al-Gehalt die Anfangslösungen enthalten. Eine abgegrenzte Kristallisationsstufe des reinen Tetraaluminats kann analytisch nicht bestimmt werden. Das Tetraaluminat wird mikroskopisch nachgewiesen; die Analysen der Bodenkörper zeigen nur einen geringen Überschuss des Trikalziumaluminats an (Versuche Nr. 4—7). Bei anhaltendem Aufbewahren der Bodenkörper in der Mutterlauge löst sich das Tetraaluminat in merkbarem Grade auf.

Die Kristalle des regulären Trikalziumaluminats zeigen dieselbe kristallographische Eigentümlichkeit, die bei der Untersuchung des bei 40° sich bilden-

Tabelle 20.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb der Gebiete C1 und C2.

Erstes Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gemischt (nur das Gebiet

C 1) [I],

Zweites » : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [II].

+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 7-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

N. r. d. Vers.	Zeit der Kristallisation	Anfangskonz. mg in 100 cm ³		Endkonzentrat. mg in 100 cm ³		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper		Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O		
1	10 Std. +	30	50	14.5	25	26.12	43.80	30.08	1 : 3.05 : 6.52	II	
2	16 » +	10	60	2.5	48	26.18	43.80	30.02	1 : 3.04 : 6.50	II	
3	24 » +	20	40	11.0	23	26.20	43.90	29.90	1 : 3.05 : 6.46	II	
4	10 » +	10	80	1.0	61	23.90	43.48	32.62	1 : 3.31 : 7.72	I	
5	4 » +	10	70	1.0	59	23.55	42.58	33.87	1 : 3.29 : 8.14	I	
6	6 » +	30	70	6.0	32	25.61	44.03	30.36	1 : 3.13 : 6.72	I	
7	6 » +	50	70	25	33	25.40	44.10	30.50	1 : 3.16 : 6.79	I	

den Trialuminats beobachtet wurde. Die zentralen Teile der Trialuminatkristalle besitzen die Lichtbrechung 1,605; die äusseren Zonen der Kristalle haben eine stärkere Lichtbrechung, die sich auf etwa 1,625 belaufen kann; die schwächer und die stärker lichtbrechenden Teile der Kristalle gehen ohne Hiatus in einander über. Die sämtlichen Trialuminatkristalle, die sich bei 90° bilden, weisen diese Eigenschaften auf. Trotzdem anscheinend reine Präparate dieses Trialuminats mehrmals analysiert wurden, war es nicht möglich, die chemische Ursache dieses Verhältnisses sicher nachzuweisen.

Wenn die Anfangskonzentration innerhalb des Gebietes C 2 gewählt wird, kristallisiert nur das reguläre Trialuminat; das Tetraaluminat bildet sich bei diesen Konzentrationen nicht.

Das Tetraaluminat, das neben dem regulären Trialuminat aus den Lösungen des Gebietes C herauskristallisiert, besitzt eine Lichtbrechung, die mit derjenigen der β -Form übereinstimmt.

Gebiet D

Erstes Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(?)$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gemischt (nachher ist die Lösung während einer Zeit metastabil).

Zweites » Al-Hydroxyd und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gemischt.

Drittes » $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Kristallisation der Lösungen des Gebietes D ist vor allem dadurch gekennzeichnet, dass sich zuerst eine rasche Kristallisation abspielt, darauf geraten die Lösungen in einen Ruhezustand von einer Woche oder mehr, während welcher Zeit sich keine Bodenkörper bilden; zuletzt tritt gewöhnlich eine neue Kristallisationsstufe ein.

Tabelle 21.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes D.

Erstes Produkt: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\?)$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gemischt [I. 1].

Die etwaige Zeit, während welcher die Lösungen keinen Bodenkörper abscheiden [I 2].

Zweites Produkt: Al-Hydroxyd und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gemischt [III].

Drittes „ : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [III].

+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 7-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr. des Vers.	Zeit der Kristallisation	Anfangskonzentration mg cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper	Mikroskop. Best. der Bodenkörper	
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O			Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O
1	6 Stdn. +	60	60	58	44.64	31.14	24.22	44.64	31.14	1 : 3.35 : 7.3	I I
2	6 „ +	70	70	52	44.80	33.40	21.80	44.80	33.40	1 : 3.74 : 8.7	I I
3	6 „ +	50	60	47	44.72	32.27	23.01	44.72	32.27	1 : 3.53 : 7.9	I I
4a	5 Tage	80	60	80	—	—	—	—	—	—	I 2
b	5 „	—	—	38	8.94	36.96	54.10	8.94	36.96	1 : 0.30 : 3.9	II
c	6 „ +	—	—	22	43.00	29.17	27.83	43.00	29.17	1 : 2.81 : 5.9	III
5a	6 Stdn.	90	70	87	39.40	42.10	18.50	39.40	42.10	1 : 3.87 : 12.9	I I
b	3 Tage	—	—	87	—	—	—	—	—	—	I 2
c	6 „	—	—	25	12.86	35.27	51.87	12.86	35.27	1 : 0.45 : 3.9	II
d	6 „ +	—	—	18	44.46	29.04	26.50	44.46	29.04	1 : 3.05 : 6.2	III
6a	6 Stdn.	80	70	71	39.63	42.02	18.35	39.63	42.02	1 : 3.92 : 13.0	I I
b	5 Tage	—	—	71	—	—	—	—	—	—	I 2
c	3 „ +	—	—	23	28.25	32.09	39.66	28.25	32.09	1 : 1.29 : 4.6	II

Während der ersten Stufe kristallisiert Tetraaluminat, mit mehr oder weniger regulärem Trialuminat gemischt. Das Tetraaluminat kann jedoch rein erhalten werden, wenn eine geeignete Anfangskonzentration gewählt wird (Versuch Nr. 5, 6). Oft enthalten die Bodenkörper der ersten Stufe grössere Mengen reguläres Trialuminat.

Der nachfolgende Ruhezustand ist von der Anfangskonzentration und der erreichten Endkonzentration abhängig. So können Lösungen während längerer Zeit aufbewahrt werden, ohne dass Bodenkörper sich bilden (Versuch Nr. 1, 2, 3); gewöhnlich fängt jedoch nach etwa einer Woche eine neue Kristallisation an.

Die Bodenkörper, die sich nach der metastabilen Stufe bilden, sind reguläres Trialuminat und Al-Hydroxyd. Das Al-Hydroxyd kristallisiert in Sphärolithen, die entweder von Nadeln oder von dünnen Tafeln aufgebaut sind. Bei einzelnen Kristallen kann beobachtet werden, dass sie tafelförmig ausgebildet sind; es kommen aber auch zu Büscheln angehäufte, dünne Nadeln vor. Die mittlere Lichtbrechung der Sphärolithe beträgt etwa 1.58; die Lichtbrechung der verschiedenen Strahlen konnte wegen der geringen Grösse der Kristalle nicht bestimmt werden.

Tabelle 22.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes E.

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gemischt [I].

Letztere Produkte: Dieselben, welche von den Lösungen der Gebiete C und D gebildet werden, je nachdem die Konzentration diese Gebiete-durchschreitet [II].
+ bedeutet, dass die Lösung bei nochmals 7-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

Nr. des Vers.	Zeit der Kristallisation	Anfangskonzentration mg in 100 cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper	Mikroskop. Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O		
1	6 Stdn. +	20	80	4	52	25.20	44.00	30.80	I : 3.17 : 6.9	I
2	6 „ +	50	80	19	33	25.55	44.80	29.65	I : 3.19 : 6.6	I
3	8 „ +	70	80	47	39	24.90	43.20	31.90	I : 3.15 : 7.3	I
4	8 „ +	50	100	7	36	25.06	43.92	31.02	I : 3.19 : 7.0	I
5a	18 „	90	80	60	48	38.21	23.94	37.85	I : 1.14 : 5.6	I
b	6 Tage +			23	26	47.75	10.93	41.32	I : 0.42 : 4.9	II

Nachdem die Lösungen eine Konzentration von etwa 30 mg Al₂O₃ und 40 mg CaO in 100 cm³ erreicht haben, kristallisiert nur das reine reguläre Trialuminat und die Endkonzentration der Lösungen entspricht nach dieser Kristallisation etwa der Konzentration im Punkte c (Fig. 8).

Aus den Lösungen des Gebietes D entstandene Tetraaluminatkristalle zeigen gewöhnlich die Lichtbrechung der β -Form, doch kommen oft Kristalle vor, deren Lichtbrechung mit derjenigen des α -Tetraaluminat-12-Hydrats übereinstimmt.

Gebiet E

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gemischt.

Letztere Produkte wie bei den Gebieten C und D.

Die Lösungen des Gebietes E sind stark übersättigt. Bei der Mischung der Ausgangslösungen bilden sich sofort mehr oder weniger reichlich amorphe Flocken von diffuser Begrenzung, die von Patentblau stark gefärbt werden. Die anderen sich bildenden Bodenkörper sind Tetraaluminat und reguläres Trialuminat. Die Flocken sind quantitativ nicht überwiegend; nach den Entstehungsbedingungen ist es jedoch wahrscheinlich, dass sie aus gelartigem Al-Hydroxyd bestehen.

Die Kristallisation der Lösungen des Gebietes E verläuft sehr rasch, und die geringste erreichbare Konzentration wird schon nach einigen Stunden erreicht (Versuch Nr. 2, 4).

Das Abscheiden von Al-Hydroxydgel setzt sich oft während der letzten Stufen der Kristallisation fort. Die letzten Kristallisationsstufen sind diejenigen, die für

Tabelle 23.

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes G.

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

$\cdot 12\text{H}_2\text{O}(\?)$ und $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gemischt [I].

Zweites Produkt: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [III].

+ bedeutet dass die Lösung bei nochmals 7-tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt.

N. o. V. c. g.	Zeit der Kristallisation	Anfangskonzentration mg in 100 cm ³		Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper		Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O		
1a	5 Tage	94	68	25	36	37,90	29,88	32,22	1 : 1,43 : 4,8	I	
b	5 „ +			17	23	26,27	42,90	30,83	1 : 2,90 : 6,6	II	
2a	14 „	102	68	35	40	47,13	20,39	32,48	1 : 0,79 : 3,9	I	
b	7 „ +			23	25	30,73	38,18	31,09	1 : 2,26 : 5,7	I	
3a	18 Stdn.	108	82	40	42	53,85	9,75	36,40	1 : 0,33 : 3,8	I	
b	6 Tage +			26	26	37,63	31,27	31,10	1 : 1,51 : 4,7	I	
4a	2 „	118	78	48	48	46,40	15,95	37,65	1 : 0,63 : 4,6	I	
b	5 „ +			28	24	26,63	41,00	32,37	1 : 2,80 : 6,9	II	
5a	8 Stdn.	160	103	56	50	52,40	12,57	35,03	1 : 0,44 : 3,8	I	
b	15 Tage			26	30	50,12	18,83	31,05	1 : 0,47 : 3,5	I, II	

die Gebiete C und D charakteristisch sind, je nachdem die Konzentration diese Gebiete durchschreitet.

Wie aus den mikroskopischen Untersuchungen hervorgeht, hat das aus den Lösungen des Gebietes E kristallisierende Tetraaluminat die β -Form; daneben etwas von der α -12-Hydratform.

Gebiet G

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$,
 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\?)$ und $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gemischt.

Zweites » $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Lösungen des Gebietes G sind durch die Kristallisation von Al-Hydroxyd gekennzeichnet. Das Hydroxyd kristallisiert gewöhnlich schon nach einigen Stunden, und zwar überwiegend in Formen, wie sie schon betreffs des Gebietes D erwähnt wurden. Oft sind die Sphärolithe zu Schuppen zusammengefügt. Neben dieser Form von Al-Hydroxyd bilden sich Schuppen, die keine Doppelbrechung aufweisen; die Lichtbrechung beläuft sich auf etwa 1,57. Auch kommt etwas Al-Hydroxyd als dünne, zu Büscheln angehäufte Nadeln vor.

Neben dem Al-Hydroxyd und dem regulären Trialuminat kristallisieren während der frühesten Zeitabschnitte geringe Mengen hexagonaler Aluminate. Mikroskopisch kann nachgewiesen werden, dass diese Aluminate grösstenteils aus β -Tetraaluminat (ω 1,537, ϵ 1,507) bestehen; der Gehalt dieses Aluminats

wird grösser, je grösser die molare Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ der Anfangslösung ist. Auch kristallisiert in geringer Menge ein hexagonales Aluminat, dessen Lichtbrechung mit derjenigen des Dialuminats übereinstimmt.

Während der fortschreitenden Kristallisation wird die Konzentration von etwa 30 mg Al_2O_3 und 40 mg CaO erreicht; die von dieser Konzentration fortgesetzte Kristallisation ruft von jetzt ab nur reguläres Trialuminat hervor.

Wenn die Lösungen des Gebietes G eine längere Zeit aufbewahrt werden, werden Endkonzentrationen erreicht, die der Linie $c-e$ entsprechen. Werden die auf diese Weise gebildeten Bodenkörper entfernt, so kristallisieren jedoch aufs neue kleine Mengen reguläres Trialuminat (Versuch Nr. 2).

Die α -12-Hydratform des Tetraaluminats kommt unter den Bodenkörper der monoaluminatischen Lösungen des Gebietes G vor; wurde aber die jeweilige Mutterlösung mit Kalziumhydroxydlösung gemischt, so kommt noch die β -Form hinzu.

Gebiet H

Metastabile Lösungen.

Die frisch bereiteten Lösungen, deren Konzentration dem Gebiete H entspricht, scheiden keine Bodenkörper ab. Die Kristallisation der Lösungen anderer Gebiete (D, E, G) kann der Konzentration dieses Gebietes zustreben; die Grenzlinie $i-l$ wird jedoch nicht überschritten, sondern die Richtung der Konzentrationsänderungen dieser Lösungen wird nach der CaO-reichen Seite des Dreiecks verschoben.

Die sehr instabilen Monoaluminatlösungen dieses Gebiets scheiden Al-Hydroxyd als sehr kleine Körner von der Lichtbrechung 1.58 aus. Die Zusammensetzung des Hydroxyds ist etwa $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (s. unten S. 79).

Diskussion über die Ergebnisse der Kristallisation der Lösungen.

Der oben geschilderte Kristallisationsvorgang der in verschiedenen Verhältnissen gemischten Kalziumaluminat-Kalziumhydroxydlösungen weist einige Eigenschaften auf, die den Ausgangspunkt für eine Diskussion über allgemeinere Gesichtspunkte liefern können. Die Konzentrationsgebiete, welche Lösungen gemeinsamer Eigenschaften entsprechen, zeigen im allgemeinen Übersättigungserscheinungen, die auf der relativen Konzentration der gemischten Lösungen beruhen; andere Eigenschaften und die Art der sich bildenden Bodenkörper zeigen jedoch oft, dass spezifische Verhältnisse herrschen können, für welche eine Übersättigung als Erklärung nicht allein gelten kann.

Die Grenzen der Kristallisationsgebiete. Die Art der Bodenkörper kann für die Bestimmung der für jede Komponente gültigen Konzentrationsgrenze nur dann verwendet werden, wenn die Möglichkeit vorliegt, die Anwesenheit der fraglichen Komponente sicher festzustellen. Teils kann der Nachweis

einer charakterisierenden Komponente recht schwierig sein, so dass eine relativ grosse Menge derselben erforderlich ist, um das sichere Unterscheiden zweier Lösungen zu ermöglichen (eine Schwankung innerhalb der Beobachtungen ist doch kaum vermeidlich); teils können die Lösungen von Fall zu Fall nicht immer in gut übereinstimmender Weise hergestellt werden, da auch andere Versuchsbedingungen als die Konzentration beim Feststellen der Grenze eines Gebiets für alle Versuche etwas schwanken müssen. Jede Wiederholung eines Versuchs führt jedoch kleine Schwankungen mit sich, vor allem solche, die von der Konzentration der Mutterlösung abhängig sind. Die Steigerung der Konzentration einer schon übersättigten Lösung könnte vielleicht neue Arten von Bodenkörpern hervorbringen; diese Steigerung könnte auch verursachen, dass sich die eine oder andere Verbindung nur im entsprechenden Grade reichlicher abscheidet. Wenn zwei oder mehrere Verbindungen entstehen, wie es sehr oft bei Kalziumaluminatlösungen vorkommt, so tritt die eine prozentuell reichlicher auf Kosten der anderen auf, und die graduelle Steigerung der Konzentration führt dann nur eine derartige veränderte Verteilung der Komponenten mit sich.

Vorgänge dieser Art kennzeichnen die Kristallisationserscheinungen der Calciumaluminatlösungen. Wenn Lösungen derselben Molarproportion $Al_2O_3 : CaO$, aber verschiedener Konzentration, kristallisieren, so kommt das kalkärmere Aluminat immer reichlicher in den Produkten der konzentrierteren Lösungen vor als in denjenigen der verdünnteren Lösungen. Beispielsweise soll hier die Kristallisation der Lösungen der Gebiete F, B und A bei niedriger Temperatur angegeben werden; die Lösungen des Gebietes F liefern fast reines Dialuminat, diejenigen der Gebiete B und A Di- und Tetraaluminat bzw. Tetraaluminat. Bei höherer Temperatur wird dieses Verhalten durch wahrscheinlich sekundäre Reaktionen etwas kompliziert.

In den Fällen, wo reine Übersättigungserscheinungen vorkommen, können also die Grenzen der Kristallisationsgebiete wegen der graduellen Veränderung der Bodenkörper nicht als scharfe Grenzen in Bezug auf die Anfangskonzentration bezeichnet werden. Sie werden deshalb hier nur der Übersichtlichkeit wegen angewendet. Grenzen dieser Art sind die Grenzen zwischen den Gebieten E, F einerseits und B, C andererseits, sowie auch zwischen A und B. Die Lösungen der Gebiete E, F kennzeichnen sich durch eine starke Übersättigung, die von grosser Bedeutung für die Erklärung anderer Erscheinungen ist.

Die kleinste Konzentration, bei welcher sich eine Komponente bilden kann, soll in den meisten Fällen annähernd festgestellt werden können. Es ist auch zu beachten, dass die zuerst entstehenden Bodenkörper auf Grund ihrer Instabilität gegenüber den Mutterlaugen in andere Komponenten übergehen können. Es wird unten (S. 95) dargelegt, dass auch nicht diese Reaktion immer eindeutig verläuft, sondern dass zwei Möglichkeiten vorkommen können, weshalb die Entstehung der sekundären Verbindungen mittelst verschiedener Verfahren geprüft werden sollen.

Am besten eignen sich zu Feststellung der Kristallisationsgebiete solche Ver-

bindungen, die eine grosse optisch-kristallographische Verschiedenheit gegenüber anderen Verbindungen aufweisen. Eine solche Verbindung ist das reguläre Trialuminat, das innerhalb der Konzentration der Gebiete C und teilweise auch D und G nachgewiesen wurde. Diesem Aluminat kommt jedoch die oben erwähnte Eigenschaft zu, dass es nicht immer entsteht, wenn auch die Bildungsbedingungen vorhanden sind. Dieses Verhältnis wurde oft für das Gebiet C bei 20° festgestellt; bei höherer Temperatur verläuft die Bildung des regulären Trialuminats glatter.

Die Stufenkristallisation. Eine zweite allgemeine Erscheinung bezieht sich auf die Kristallisation der Bodenkörper in Stufen.

Wenn man zwei Lösungen von Kalziumaluminat und Kalziumhydroxyd miteinander mischt, spielt sich immer die Kristallisation derart ab, dass sich ein Teil des Al-Gehalts der Lösungen als Tetraaluminat abscheidet; wenn die Bodenkörper auch andere Aluminate enthalten, so enthalten die früher entstandenen Bodenkörper in reichlicheren Mengen Tetraaluminat als die später entstanden. Diese Reaktion ist von der Reaktionstemperatur unabhängig. Gewissermassen ist sie auch von der Anfangskonzentration unabhängig; bei stark übersättigten Lösungen (der Gebiete E und F) ist nämlich das Trennen der frühesten Kristallfraktion nicht praktisch ausführbar, da die Bodenkörperbildung zu rasch verläuft und die Tetraaluminatbildung sich unter der Dialuminatbildung der zweiten Kristallisationsstufe verbirgt. Wenn man die Kristallisation als solche betrachtet, führt das Unterscheiden der zwei Hauptstufen zu der Auffassung, dass das Kalziumhydroxyd in der Lösung zuerst mit einem gewissen Teil des Aluminats unter Bildung von Tetraaluminat reagiert; die Kristallisation der zweiten Verbindung beginnt bald schon vom Anfang der Kristallisation des Tetraaluminats, bald im merkbareren Grade später. Es wird hierdurch erklärlich, dass die Stufen bei geeigneter Wahl der Anfangskonzentration einander überlagern können. Auch kann hinzugefügt werden, dass eine solche Stufenkristallisation gleichfalls bei anderen Aluminatlösungen (z. B. Alkalialuminat) beobachtet werden kann, wenn sie mit Kalziumhydroxydlösungen reagieren. Wenn die Kristallisationsfähigkeit der zweiten Stufe beträchtlich herabgesetzt wird, was durch Verwendung sehr verdünnter Kalziumaluminatlösungen erreicht werden kann, so findet nur die Tetraaluminatkristallisation statt; diese Lösungen unterscheiden sich von den konzentrierten, kristallisationsfähigeren Lösungen daher kaum prinzipiell, sondern nur graduell. Da jedoch die Bodenkörper derart auffallend rein erhalten werden können, werden diese Konzentrationsgebiete als Gebiet A bezeichnet.

Die sekundäre Bildung von Verbindungen. Die zweite Kristallisationsstufe ist, hinsichtlich Produkte und Kristallisationsgeschwindigkeit, von der Anfangskonzentration und der Temperatur stark abhängig. Die Komponenten Dialuminat, reguläres Trialuminat, hexagonales Trialuminat und Al-Hydroxyd bilden die Kennzeichen der Kristallisationsgebiete. Unter diesen stehen das Dialuminat und das reguläre Trialuminat in enger Beziehung zu einander. Es wurde oben nachgewiesen, dass das Dialuminat, welches sich aus den Monoalu-

minatlösungen bei 40° kristallisiert, bei einer gewissen Konzentration in reguläres Trialuminat übergeht. Die untere Temperaturgrenze dieser Reaktion liegt niedriger als 40° und dies dürfte eine gewisse praktische Rolle spielen; für die Deutung des vorliegenden Problems ist jedoch diese Grenze ohne wesentliche Bedeutung. Andererseits zeigen solche Lösungen, die eine geringe Al- und grosse Ca-Konzentration besitzen, dass sich aus ihnen das reguläre Trialuminat bilden kann (Gebiet C). Wenn sich die Temperatur steigert, verbreitet sich das Gebiet C auf Kosten des Gebiets B; bei den höheren Temperaturen ist dieses Gebiet B ganz verschwunden und die zwei Konzentrationsgebiete C und G, die den Entstehungsgebieten des regulären Trialuminats entsprechen, berühren einander. Weiter unten wird auch gezeigt, dass das Dialuminat durch reine Kalziumhydroxydlösungen gewisser Konzentration in reguläres Trialuminat übergeführt wird. Bei keinem anderen Aluminat, das zu diesen Konzentrationsgebieten gehört, ist diese Umwandlung beobachtet worden.

Wenn man die Temperaturabhängigkeit der Reaktion in Betracht zieht, so liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es das Dialuminat ist, welches das Ausgangsmaterial für die Bildung des regulären Trialuminats liefert. Bei höheren Temperaturen und relativ grossen Ca-Konzentrationen soll sich diese Reaktion so rasch abspielen können, dass das Zwischenglied Dialuminat gar nicht oder nur in geringem Umfang wirklich nachgewiesen werden kann. Das reguläre Trialuminat tritt dann als eine scheinbar primär entstehende Verbindung auf.

Eine Umwandlung anderer Verbindungen bei der Kristallisation ist nicht sicher nachgewiesen.

Die Keim- und Wandwirkung bei der Bildung der Verbindungen aus Calciumaluminatlösungen. Bei niedrigeren Temperaturen hört die Kristallisation der zweiten Stufe oft ganz auf, noch ehe der Al-Gehalt die Lösungen derjenigen kleinsten Konzentration erreicht hat, bei welcher sich Bodenkörper nicht abscheiden können. Bei 5° und 20° erhält man danach sehr unbeträchtliche Mengen Bodenkörper. Bei 40° vollzieht sich dagegen eine sehr langsame Kristallisation hexagonaler Aluminate ab. Bei 90° erreichen die Lösungen recht rasch die kleinste Konzentration, und nur während dieser Kristallisation entsteht dieselbe Verbindung, nämlich das reguläre Trialuminat. Die Kristallisation bei 40° zeigt die besondere Eigenschaft, dass die Art der Bodenkörper, die bei der Kristallisation entstehen, davon abhängig ist, ob die Kristallisation durch Beseitigung der Bodenkörper gestört oder ungestört verläuft. Die gestörte Kristallisation liefert hexagonale Aluminate in der letzten Stufe.

Mehrere Beobachtungen über diese Erscheinungen wurden oben erwähnt. Bei niedriger Temperatur (5°, 20°) wurden die Lösungen des Gebietes A oft mehrmals abgehebert; wenn die Lösungen während einiger Zeit ruhig stehen blieben, so bildeten sich oft neue kleine Mengen Aluminat. Wie früher betont wurde, ist die Konzentration bei dieser Kristallisation viel grösser als diejenige, die man durch Lösung der reinen Verbindungen erreichen kann. Die

Lösungen, die bei 40° kristallisieren, scheiden während der letzten Kristallisationsstufe nur äusserst langsam Bodenkörper ab. Als eine Erklärung dieser Erscheinungen lässt sich denken, teils dass sich die Aluminate der Lösungen allmählich spalten, wodurch die Bodenkörper von einer in den Lösungen sich abspielenden Reaktion abhängig werden, teils dass die Gefässwände als solche die Bildung der Kristalle besonders begünstigen. Einige Beobachtungen stützen die letztere Vermutung; man kann nämlich oft an den Gefässwänden beim Kristallisieren der Bodenkörper eine Verteilung finden, was nicht auf andere Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Andererseits muss die grosse Konzentration der sehr langsam kristallisierenden Lösungen beachtet werden; diese Übersättigung spricht zu Gunsten der ersten Erklärung. Wahrscheinlich sollen beide Erklärungen in Frage kommen.

Die Kristallisation des regulären Trialuminats, die als eine Überschreitung zum Vorschein kommt, dürfte mit einer Keimwirkung zusammenhängen. In derselben Weise verhält sich das Al-Hydroxyd; bei dieser Verbindung ist die Überschreitung bei der Kristallisation noch auffallender.

Bei 90° spielt die erwähnte Erscheinung, was das reguläre Trialuminat betrifft, keine grössere Rolle; das Al-Hydroxyd dagegen kristallisiert ganz in der bereits erwähnten Weise.

Die Kristallisation des Al-Hydroxyds. Die Bildung des Al-Hydroxyds aus den Lösungen des Gebiets G verläuft bei einer Kristallisationstemperatur von 20° oder mehr in derselben Weise. Es wurde oben gezeigt, dass sich die Eigenschaften des Al-Hydroxyds verändert, wenn die Entstehungstemperatur gesteigert wird. Neben dem Al-Hydroxyd bildet sich immer Dialuminat oder sein Umwandlungsprodukt, das reguläre Trialuminat. Die Verbindungen Al-Hydroxyd und Dialuminat sind Spaltungsprodukte der Monoaluminatlösungen, und nach beendeter Bodenkörperabscheidung ist die Konzentration fast immer gleichartig und entspricht einer Linie $c-e$ der Kristallisationsdiagramme, die als unabhängig von der Kristallisationstemperatur anzusehen ist. Bei niedriger Temperatur (5°) verläuft die Kristallisation unter Bildung anderer Verbindungen. Dann kristallisiert hauptsächlich Monoaluminat. Die Kristallisationsgeschwindigkeit dieser Verbindung ist offenbar grösser als die Spaltungsgeschwindigkeit des aufgelösten Aluminats, und das Monoaluminat kann sich daher ohne Spaltung in Hydroxyd und Dialuminat ausscheiden. Zwischen den Versuchstemperaturen von 5° und 20° liegt eine Grenze dieser zwei Erscheinungen; bei dem Überschreiten derselben überwiegt die eine oder andere Reaktion. Es soll jedoch betont werden, dass nicht nur die Temperatur, sondern auch die Anfangskonzentration zu den Faktoren gehört, welche die Art des Al-Hydroxyds bestimmen.

Metastabile Lösungen. Lösungen mit einem geringeren Kalkgehalt, als der monoaluminatischen Proportion entspricht, sind nicht nachgewiesen worden. Die Versuche, solche Lösungen bei verschiedenen Temperaturen herzustellen, zeigen, dass sich das Al-Hydroxyd niederschlägt. In den Fällen, wo eine solche Lösung vorhanden zu sein scheint, z. B. beim Hydratisieren von Anhydroaluminaten mit kleinen Wassermengen, hat es sich gezeigt, dass der Mangel

an CaO immer auf Verunreinigung von Alkalien zurückzuführen ist. Einige Lösungen gewisser Konzentration zeigen keine Kristallisationsfähigkeit, sondern lassen sich während langer Zeit unverändert aufbewahren. Diese Lösungen sind als metastabil aufzufassen. Die metastabilen Lösungen des Gebiets H bilden den Übergang zwischen den Lösungen mit geringerem Kalkgehalt, als der monoaluminatischen Proportion entspricht, und den Lösungen der kristallisierenden Gebiete. Andererseits ist diese Grenze gegen die Gebiete der kristallisierenden Lösungen nicht scharf. Eine Steigerung der Kristallisationstemperatur bringt auch eine metastabile Stufe solcher Lösungen hervor, deren Konzentration sich zwischen derjenigen der unbedingt metastabilen Lösungen des Gebiets H und den Konzentrationen der angrenzenden Gebiete B, C und G befindet. Diese Metastabilität ist demnach als eine Zwischenstufe der Eigenschaften der zu verschiedenen Konzentrationsgebieten gehörenden Lösungen anzusehen. Zu den Eigenschaften der Lösungen bei niedriger Temperatur (5° , 20°) gehört, dass die Kristallisationsfähigkeit der Lösungen des Gebiets B ganz aufhört, wenn die Endkonzentration die Grenze des fraglichen Gebiets gegen das Gebiet H fast erreicht hat. In derselben Weise dürften die Lösungen des Gebiets D bei 40° und 90° aufgefasst werden; es ist nur zu beachten, dass hier auch die Möglichkeit hinzukommt, dass eine langsame Spaltung der in der Lösung gelösten Aluminatmenge eine Bodenkörperbildung veranlassen kann, ganz wie es der Fall ist, wenn die letzte Kristallisationsstufe der Lösungen des Gebiets B bei 40° eintritt.

Die Eigenschaften des Al-Hydroxyds des Systems.

Die Bildungsbedingungen des Al-Hydroxyds wurden oben in Zusammenhang mit der allgemeinen Kristallisation der Lösungen geschildert. Sowohl die optischen als auch die analytischen Bestimmungen weisen darauf hin, dass eine gewisse Verschiedenheit des Al-Hydroxyds vorhanden ist, je nachdem dasselbe in der einen oder anderen Weise entstanden ist. Das Hydroxyd wurde deshalb einer etwas eingehenderen Prüfung unterworfen.

Es wurde oben nachgewiesen, dass das Al-Hydroxyd in zwei habituell verschiedenen Formen auftritt. Es kommt teils als diffus begrenzte Gelflocken, teils als Körner, Sphärolithe oder Schuppen vor, wo oft Kristalle von mikroskopischer Grösse und verschiedenen optischen Eigenschaften beobachtet werden.

Jene Form gehört mit den Bodenkörpern zusammen, die aus sehr stark konzentrierten Lösungen abgedampft werden; die Kristallisationsgebiete wurden in den Dreieckdiagrammen mit E—F bezeichnet. Diese Form von Al-Hydroxyd kann nicht durch chemische Agentien von den gleichzeitig entstehenden, kristallinen Kalziumaluminaten getrennt werden. Von weiteren Untersuchungen des gelförmigen Al-Hydroxyds muss daher abgesehen werden.

Die anderen Formen des Al-Hydroxyds bilden sich aus Lösungen, die Al_2O_3 und CaO in der molaren Proportion 1 : 1 bis 1 : 2 enthalten. Wird der Gehalt

an Ca geringer ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : < 1$), so scheidet sich Al-Hydroxyd sofort ab. Die von selbst verlaufende Kristallisation der Kalziumaluminatlösungen ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1-2$) scheidet das Al-Hydroxyd in Formen ab, die in habituellen und optischen Beziehungen recht verschieden sein können.

Methodisches.

Wie oben dargelegt wurde, kann man nur selten das Al-Hydroxyd rein erhalten. Aus den sehr instabilen Monoaluminatlösungen schlägt das Hydroxyd als ein sehr feinkörniges Pulver nieder. Es enthält jedoch fast immer Kalziumaluminat, die sowohl die Bestimmung der Zusammensetzung als auch die Bestimmung der Röntgenreflexe des fraglichen Al-Hydroxyds bedeutend erschweren können.

Die Zusammensetzung des Hydroxyds kann nur dann festgestellt werden, wenn das Hydroxyd ziemlich rein oder nur durch ein Aluminat bekannter Zusammensetzung verunreinigt ist. Im allgemeinen können die beigemischten Kalziumaluminat mikroskopisch bestimmt und die Zusammensetzung des Hydroxyds daraus berechnet werden; hierbei wurde aber keine Rücksicht darauf genommen, dass die Körner event. ein wenig CaO adsorbieren können, da diese Adsorption, wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht, unter allen Umständen unbedeutend ist. Ausserdem eignen sich solche Mischungen verschiedener Substanzen nicht gut zur Aufnahme von Röntgenphotogrammen nach Debye-Scherrer, da die Reflexlinien bei verschiedenen Mischungsverhältnissen nicht ohne weiteres ermittelt werden können. Es wurden daher möglichst aluminatfreie Al-Hydroxydpräparate erstrebt. Die Präparate wurden zu diesem Zwecke mit geeigneten, schwach sauren Lösungsmitteln oder mit reinem Wasser behandelt, wobei die Einwirkung auf das Hydroxyd wie auf das Aluminat mikroskopisch beobachtet wurde. Verdünnte Essigsäure (0.1 n.) erwies sich als ein geeignetes Lösungsmittel für die tafelförmigen Aluminate. Bisweilen war es zweckmässig, die lösende Wirkung der Essigsäure mit einer Pufferlösung (0.1 n. Na-Azetat) abzuschwächen. Die mehr schwerlöslichen Kristalle des regulären Trikalziumaluminats ertragen diese Behandlung; so war es möglich, diese Kristalle nur durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure zu entfernen; dabei hat sich aber eine wenigstens partielle Auflösung des Hydroxyds nicht vermeiden lassen. Die dünnen Tafeln der hexagonalen Aluminate in den Hydroxydproben wurden auch durch Schütteln der Proben mit grossen Volumina Wasser gelöst. Die Präparate wurden danach mit Wasser, Azeton und Äther gut gewaschen, die letzten Spuren von Azeton und Äther wurden durch eine kurze Druckverminderung (bis etwa 20 mm Hg) entfernt.

Für die Bestimmung der Zusammensetzung ist diese Behandlungsmethode mit Säuren unvorteilhaft, denn die Flächen der Hydroxydaggregate werden dabei immer angegriffen und die Waschflüssigkeiten durch die Auflockerung der Flächen recht stark festgehalten. Die Berechnung der Zusammensetzung wurde deshalb nur für solche Substanzen ausgeführt, die nur eine geringe Menge beigemischter Kalziumaluminat sicher festgestellten Charakters enthalten.

Über die Entstehungsbedingungen und die Zusammensetzung des Al-Hydroxyds.

Die Lösungen liefern Bodenkörper, die je nach den verschiedenen Kristallisationsbedingungen einer gewissen Kristallisationsfolge entsprechen. Die Abhängigkeit der entstehenden Bodenkörper von der Temperatur und der Konzentration wurde früher erörtert.

Eine allgemeine Eigenschaft *der stark instabilen Lösungen* ist, dass sie immer Al-Hydroxyd als kleine Körner liefern, die im Polarisationsmikroskop keine Doppelbrechung zeigen. Das Hydroxyd wurde aus den Lösungen bei $+5^{\circ}$ bis etwa 50° erhalten (siehe Tab. 24); es besteht fast ausschliesslich aus Körnern, die die Lichtbrechung 1.52—1.54 besitzen; einzelne Körner können etwas stärker lichtbrechend sein; der Hauptteil zeigt jedoch immer den genannten Wert. Wenn die Kristallisationstemperatur der Mutterlösungen gesteigert wird, werden die sich dabei bildenden Al-Hydroxydkörner stärker lichtbrechend. Bei 90° ist der Wert der Lichtbrechung 1.58—1.59; eine Doppelbrechung ist jedoch nicht wahrzunehmen. Die Produkte, welche die zwischenliegenden Werte (η 1.54 — 1.58) besitzen, sind auch sehr homogen in Bezug auf die Lichtbrechung der Körner.

Die Zusammensetzung des Hydroxyds schwankt etwa in demselben Grade wie die Lichtbrechung (Tab. 24). Der CaO-Gehalt ist oft so gering, dass man die Zusammensetzung ohne Korrektion für die verunreinigenden Aluminate beurteilen kann. Jedoch ist eine Umrechnung auf aluminatfreies Material in der Tabelle angeführt, wobei vorausgesetzt wird, dass alles CaO als mikroskopisch beobachtetes Aluminat zu betrachten ist. Die Analysen zeigen, dass das Hydroxyd bei $+5^{\circ}$, 20° , 40° , 50° einen Wassergehalt von 4 H₂O auf ein Al₂O₃ enthält. Wird die Kristallisationstemperatur gesteigert, so nimmt der Wassergehalt ab, und bei 90° bilden sich hauptsächlich Hydroxydkörner, die Al₂O₃ und H₂O in einer Proportion unweit des Dreihydrats enthalten. Die stärkste Lichtbrechung ist auch hier beobachtet worden (η 1.58 — 1.59).

Dem oben Gesagten ist noch hinzuzufügen, dass das Hydroxyd bei der Kristallisation bei 5° nur aus den sehr verdünnten Lösungen ziemlich rein zu erhalten ist; aus konzentrierten Lösungen erhält man das Monoaluminat (CaO · Al₂O₃ · 10 H₂O), das sich durch seine Lichtbrechung (η 1.48) von dem Hydroxyd (η etwa 1.53) unterscheidet.

Die *stabileren* Aluminatlösungen geben Hydroxyde verschiedener Formen. Wenn die Monoaluminatlösungen bei 5° bis 20° eine Al-Konzentration besitzen, die kleiner als etwa 25 mg Al₂O₃ in 100 cm³ ist, so kristallisiert das Al-Hydroxyd teils als kleine, nicht merkbar doppelbrechende Tafeln von einer mittleren Lichtbrechung von 1.577, teils als stark doppelbrechende Tafeln von der Lichtbrechung α 1.56, γ 1.58. Diese zwei Formen wurden jede für sich niemals ganz rein erhalten; eine durchschnittliche Analyse eines Präparats mit überwiegend erstgenannter Form (Tab. 24 Nr. 18) zeigt eine beinahe dreihydratische Zusammensetzung.

Wenn Mutterlösungen grösserer Konzentration gewählt werden, so kristallisiert Al-Hydroxyd als optisch isotrope Schuppen zusammen mit mehr oder

Tabelle 24.

Die Zusammensetzung des Al-Hydroxyds.

Vers. Nr.	Anfangskonz. d. Lösung mg in 100 cm ³		Endkonz. d. Lösung mg in 100 cm ³		Zusammens. d. Bodenkörper in Proz.			Ber. Zusam- mens. d. Al-Hydroxyds	X	Durch- sicht. Licht- bre- chung	Ver- suchs- tempe- ratur °C
	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₂	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O				
	Al ₂ O ₃ : H ₂ O										
1	75	42	18	30	49.78	5.45	44.77	1 : 3.87	I, 1	I.53	5
2	20	11	13	10	56.14	2.61	41.25	1 : 3.94	I, 4	I.53	5
3	128	72	20	32	57.30	1.85	40.85	1 : 3.88	I, 4	I.53	20
4	90	50	40	40	58.20	0.03	41.77	1 : 4.06	I, 4	I.53	20
5	75	42	20	32	59.10	0.12	40.78	1 : 3.89	I, 4	I.54	20
6	105	65	30	40	55.15	5.04	39.81	1 : 3.64	M, 4	n. b.	20
7	70	39	21	31	57.25	1.76	40.99	1 : 3.90	I, 2	I.54	40
8	112	80	50	47	60.32	2.59	37.09	1 : 3.26	M, 2	I.56	40
9	128	72	28	47	61.86	0.11	38.03	1 : 3.47	I, 2	I.56	50
10	127	70	30	41	60.07	0.21	39.72	1 : 3.72	M, 2	I.54	50
11	75	49	30	38	57.18	4.04	38.79	1 : 3.48	M, 2	I.57	85
12	117	66	35	50	61.60	0.14	38.26	1 : 3.51	I, 2	I.57	85
13	119	78	55	50	61.90	2.14	35.96	1 : 3.10	M, 3	I.58	90
14	75	42	42	40	62.90	0.11	36.99	1 : 3.32	I, 3	I.58	90
15a	128	70	70	50	50.70	7.25	42.05	1 : 4.06	I, 2	I.52	20
15b	70	50	58	45	46.70	12.00	41.30	1 : 3.8	I, 2, 4	I.52	20
16	128	70	70	52	51.66	7.17	41.17	1 : 3.86	I, 2	I.54	40
17	100	60	n. b.	n. b.	59.50	0.10	40.40	1 : 3.83	M, 2	n. b.	40
18	12	7	8	6	61.03	2.11	36.86	1 : 3.2	M, 5	I.58	20

X I = sehr instabile, M = weniger instabile Mutterlösung.

Mikroskopisch nachgewiesene Beimengung:

- 1 = CaO · Al₂O₃ · 10H₂O
- 2 = 2CaO · Al₂O₃ · 9H₂O
- 3 = 3CaO · Al₂O₃ · 6H₂O
- 4 = 4CaO · Al₂O₃ · 14H₂O
- 5 = CaCO₃

weniger scharf begrenzten Kugeln. Das betreffende Hydroxyd enthält jedoch zuweilen Monoaluminat; bei niedriger Temperatur (5°) bestehen die Bodenkörper gewöhnlich aus fast reinem Monoaluminat, aber auch bei 20° können sich reichliche Mengen solches Aluminat aus den Lösungen abscheiden. Die Lichtbrechung der Schuppen und Kugeln ist sehr schwierig zu bestimmen. Auf Grund einer optischen Inhomogenität brechen sich die Lichtstrahlen an den unebenen Kanten der Schuppen nicht regelmässig; es treten dabei Brechungs- und Reflexionserscheinungen auf, welche die Beobachtung der Wanderung der Beckeschen Linie erschweren oder sogar unmöglich machen. Zusammen mit dem als Kugeln und Schuppen bei 20° kristallisierenden Hy-

droyd werden oft dünne, sehr schwach doppelbrechende Hydroxydnadeln (n 1,58) in geringen Mengen beobachtet.

Bei einer Kristallisationstemperatur von 40—50° wurde unter ganz besonderen Bedingungen das nadelförmige Hydroxyd in etwas reichlicheren Mengen erhalten. Als letztes Kristallisationsprodukt bildet es sich oft zusammen mit Di- und Tetraaluminaten nach monatlängem Kristallisieren aus Lösungen, deren Anfangskonzentration etwa 110 Al_2O_3 und 60 CaO ist. Gewöhnlich bildet sich dabei gleichzeitig das schuppenartige isotrope Hydroxyd; ein grosser Teil der Schuppen besteht jedoch aus kleinen Sphärolithen des nadelförmigen Hydroxyds. Ganz frei von dem schuppenartigen Hydroxyd wurden die Nadeln nur äusserst selten erhalten. So belief sich das Präparat, das aus einem Liter Mutterlösung durch monatlanges Kristallisieren erhalten wurde, auf einige mg. Nach Auslösen der beigemischten Aluminate blieb nur etwa ein mg zurück. Dies ist das reinste Präparat, das bis jetzt von mir erhalten wurde; es wurde zur Herstellung einer Röntgenaufnahme verwendet. Andere Präparate enthielten immer Schuppen, wahrscheinlich einer anderen Hydroxydform. Eine Analyse eines solchen Präparats ist in Tab. 24 (Vers. Nr. 17) angeführt worden. Dieses Präparat bestand hauptsächlich aus Sphärolithen des nadelförmigen Hydroxyds und besass eine Zusammensetzung von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3.83$. Aus dieser Analyse ist es nicht möglich festzustellen, welche Zusammensetzung dem nadelförmigen Hydroxyd zukommen soll. Wenn beachtet wird, dass solche Hydroxydpräparate, die sicher analysiert werden können und die eine mittlere Lichtbrechung von 1.58 besitzen, der Zusammensetzung eines Trihydrats sehr nahe kommen, so ist es wahrscheinlich, dass auch das nadelförmige Hydroxyd ein Trihydrat ist. Mehrere Versuche, dieses Hydroxyd in analysierbaren Mengen rein zu erhalten, waren erfolglos.

Wenn die Kristallisation des Al-Hydroxyds bei 40° durch Beseitigung der Bodenkörper oft unterbrochen wird, so erhält man jedoch in den letzten Bodenkörpern gewöhnlich Al-Hydroxyd als Schuppen, die hauptsächlich aus recht stark doppelbrechenden Tafeln von der mittleren Lichtbrechung 1.58 bestehen.

Sämtliche Analysen des zwischen 5° und 50° kristallisierenden Hydroxyds zeigen einen Wassergehalt, der zwischen 3.5 und 4 Mol H_2O liegt.

Die höhere Kristallisationstemperatur gibt ein Al-Hydroxyd, das gegen Säuren widerstandsfähiger ist. Das Gemisch von Aluminat und Al-Hydroxyd lässt sich, wenigstens eine kurze Zeit, ohne Risiko mit sehr verdünntem HCl (etwa 0.1 n.) behandeln; die Aluminate werden dabei grösstenteils gelöst, das Hydroxyd dagegen nicht wesentlich angegriffen. Das Hydroxyd besteht aus Sphärolithen, die stark doppelbrechend sind, sodass die einzelnen Kristalltafeln gut beobachtet werden können; die mittlere Lichtbrechung lässt sich auch innerhalb etwa 0.01 feststellen und beläuft sich bei den bei 90° kristallisierenden Produkten auf etwa 1.58. Die Zusammensetzung ist annähernd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; doch ist oft ein nicht bedeutender Überschuss an H_2O bemerkbar. Die Analysen der aus einer und derselben Lösung bei verschiedenen Kristallisationsstufen gewonnenen Hydroxyde zeigen, dass die zuerst kristallisie-

rende Menge ein geringeres Lichtbrechungsvermögen und einen größeren Wassergehalt besitzt als die sich später bildenden Hydroxydformen.

Die röntgenographische Untersuchung des Al-Hydroxyds.

Nach den mikroskopisch beobachteten Al-Hydroxydformen zu urteilen, wären mehrere, durch spezifische Eigenschaften sich unterscheidende Hydroxydformen zu erwarten. Es mag daran erinnert werden, dass so verschiedenartige Kristallformen wie schwach doppelbrechende Nadeln, Tafeln und optisch isotrope Aggregate recht verschiedener Lichtbrechung beobachtet werden können.

Um diese Verhältnisse näher zu beleuchten, würden die Produkte mittels Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer systematisch untersucht. Dabei wurden solche Hydroxydpräparate angestrebt, die ohne Behandlung mit Säuren möglichst aluminatfrei waren und die sich bei den anscheinend günstigsten Kristallisationsbedingungen der betreffenden Temperatur gebildet hatten. Eine grosse Anzahl solcher Filme wurden aufgenommen; diejenigen, die die unten behandelten Fragen am besten beleuchten, werden in Tafel I wiedergegeben. Einige Messreihen der Glanzwinkel werden in Tab. 25 als $\sin^2 \vartheta/2$ angegeben.

Die Pulveraufnahmen zeigen folgendes. Bei Vergleich der Reflexwinkel von Präparaten, die aus konzentrierteren, mehr oder weniger instabilen Monoaluminatlösungen ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 25 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3$) bei derselben Temperatur und ohne Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmassregeln kristallisiert sind, kommen im allgemeinen keine nachweisbaren Verschiedenheiten zum Vorschein; aus den mehr oder weniger instabilen Lösungen werden Hydroxydformen (Körner bzw. Schuppen oder Sphärolithe) abgeschieden, die dieselben Glanzwinkel und relative Stärke der Linien aufweisen. Wenn den Lösungen in Bezug auf die Hydroxydformen verschiedene Eigenschaften zuzuschreiben wären, so hätte man neue $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte erwarten können, da sich das Hydroxyd einerseits schnell bildet (innerhalb ein paar Stunden), anderseits oft langsam als Schuppen kristallisiert. Man dürfte daraus schliessen, dass es für die Struktur der Kristallite ohne Bedeutung ist, ob das Hydroxyd — wie im ersteren Falle — aus sehr instabilen Lösungen als kleine, optisch isotrope Körner, oder — wie im letzteren Falle — aus den weniger instabilen Lösungen als optisch doppelbrechende Sphärolithe entsteht.

Ein Einfluss der Kristallisationstemperatur gibt sich darin zu erkennen, dass die bei höheren Temperaturen abgeschiedenen Hydroxydpräparate deutlichere Linien liefern als diejenigen der bei niedrigeren Temperaturen kristallisierenden Hydroxyde. Das bei 90° kristallisierende Hydroxyd zeigt eine Reihe von Doppellinien, die gegenseitig von ungefähr gleicher Stärke sind. Diese Linien lassen sich sehr gut messen. Die Hydroxyde der niedrigeren Kristallisationstemperaturen zeigen an den Stellen der betreffenden Doppellinien Streifen; wenn man die Kanten dieser Streifen misst, stimmen die Abstände der Streifen mit den Lagen der Doppellinien gut überein. Zwischen den schar-

fen Linien der bei höherer Temperatur kristallisierenden Hydroxydformen gibt es schwache, jedoch gut messbare Reflexlinien. Diese sind oft in den Filmen der bei niedrigerer Temperatur kristallisierenden Hydroxyde ausgewischt.

Unter den vielen angestellten Versuchen wurden einige bei 20° und 40° auch derart ausgeführt, dass sie einer fraktionierten Kristallisation des Al-Hydroxyds aus den sehr instabilen Lösungen entsprechen sollten. Das Hydroxyd schied sich aus den Lösungen sehr langsam als kleine Körner aus. Nur die ersten Fraktionen enthielten recht kleine Mengen Aluminate (Tab. 24 Vers. 15 a, 16); die späteren Fraktionen dagegen bedeutend mehr. Die Lichtbrechung war etwa 1.52. Dieses Verhalten wurde bei Versuchen bei 20° und 40° beobachtet. Die Bodenkörper liessen sich auf der Wasserstrahlpumpe sehr leicht filtrieren und waschen. Die Analysen (s. Tab. 24, Vers. Nr. 15 und 16) zeigen eine tetrahydratische Zusammensetzung des Hydroxyds. Die Pulveraufnahmen mit Säuren nicht behandelten Präparaten lieferten jedoch Filme, die äusserst schwache Linien enthielten; die Messung der deutlichen Reflexe gab jedoch dieselben Werte und denselben relativen Schwärzungsgrad, wie allen anderen Präparaten. Die Aufnahmen der zweiten Hydroxydfraktion brachten auch äusserst schwache Linien hervor; die mit Säuren nicht behandelten Proben gaben fast ausschliesslich die Reflexe des Dialuminats.

Unter besonderen Versuchsbedingungen wurden andere Al-Hydroxydformen erhalten, die ein gewisses Interesse haben; aus sehr verdünnten Lösungen bei niedriger Temperatur und aus Lösungen gewisser Konzentration, besonders bei 40°, kristallisiert das Al-Hydroxyd in einer auffallend andersartigen Weise.

Die sehr verdünnten weniger instabilen Monoaluminatlösungen ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 25$ mg in 100 cm^3) liefern bei niedriger Temperatur (20°) Al-Hydroxyd, das, der optischen Eigenschaften gemäss, aus zwei Formen besteht (vgl. S. 44). Da keine der beiden Formen trotz aller Bemühungen, ganz rein erhalten wurde, so war es nötig, für die Röntgenaufnahmen die Mischungen zu verwenden. Diese Präparate enthielten jedoch überwiegend das tafelförmige isotrope Hydroxyd. Die Reflexe der Präparate sind in Tab. 25, Präp. V wiedergegeben. Die zwei ersten Linien mit kleinen $\sin^2 \theta/2$ -Werten fallen mit denjenigen der Präparate von dem gewöhnlich entstehenden Al-Hydroxyd (Präp. I—III) zusammen. Übrigens zeigen die Linien dieser Filme sehr grosse Verschiedenheiten. Eine Übereinstimmung der Präparate an Struktur scheint deshalb ausgeschlossen.

Das bei 40° durch fraktionierte Kristallisation erhaltene, nadelförmige Hydroxyd weist durchgehend andere Reflexe auf, als die obigen Hydroxyde (vgl. Tab. 25, Präp. IV und Fig. 10 S. 86).

Discussion der Ergebnisse.

Die Eigenschaften des aus Ca-Aluminatlösungen zwischen 5° und 90° kristallisierenden Hydroxyds können folgenderweise zusammengefasst werden.

Aus den Lösungen bildet sich das Hydroxyd mit einem Wassergehalt von

zwischen 3 und 4 Molekülen H_2O ; die grösseren Wassergehalte hängen vorzugsweise mit niedrigerer Temperatur oder mit späteren Kristallisationsstufen zusammen.

Die Lichtbrechung des Hydroxyds folgt der Zusammensetzung derart, dass der grössere Wassergehalt einer schwächeren Lichtbrechung entspricht. Nur bei sehr speziellen Bedingungen bildet sich ein nadelförmiges, sehr schwach doppelbrechendes Hydroxyd sowie ein tafelförmiges, nicht merkbar doppelbrechendes Hydroxyd. Bei höherer Temperatur kristallisiert gewöhnlich ein Hydroxyd als doppelbrechende Tafeln.

Die Pulveraufnahmen zeigen, dass die Glanzwinkel der meisten Präparate dieselben Werte besitzen. Die Präparate, die das nadelförmige oder das nicht merkbar doppelbrechende tafelförmige Hydroxyd enthalten, geben jedoch andere Reflexe.

Zuerst fragt es sich, ob es eine bestimmte chemische Verbindung der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 4 H_2O$ gibt. Für eine solche Annahme spricht folgendes. Die Partikeln sind gewöhnlich so gross, dass ein kapillares oder adsorptives Festhalten nicht als Erklärung des überschüssigen Wassers gelten kann. Die Partikeln haben einen Durchmesser von etwa 0.05 mm oder mehr; sie sind auch innerhalb ihrer selbst optisch homogen. Auch ist daran zu erinnern, dass die als Schuppen kristallisierenden mit Säuren nicht behandelten Al-Hydroxydpräparate einen Wassergehalt besitzen, der zwischen 3.5 und 4 Mol H_2O liegt wenn die Bildungstemperatur niedriger als etwa 40° ist.

Dazu kommt, dass eine Korrelation zwischen dem Wassergehalt und der durchschnittlichen Lichtbrechung immer nachgewiesen werden kann und zwar derart, dass ein Minimum der Lichtbrechung einem maximalen Wassergehalt entspricht.

Gegen die Existenz eines wahren Tetrahydrats spricht, dass dasselbe noch nicht kristallin nachgewiesen werden kann. Es gibt also keinen sicheren Zusammenhang zwischen mikro- oder makrokristallinen Aggregaten und dem durch Überschuss an Wasser entstandenen Hydroxyd. Es ist sogar nicht möglich, mit Röntgenstrahlen eine dem Tetrahydrat sicher zukommende Struktur zu entdecken. Die fragliche Tetrahydratverbindung wäre demnach röntgenographisch amorph.

Die Möglichkeit liegt auch vor, dass das vierte Wassermolekül kolloidal oder adsorptiv gebunden ist; das fragliche Hydrat sollte demgemäss aus Hydratgillit bestehen.

Ein Tetrahydrat des Aluminiums ist früher von Neogi und Mitra (1927) kurz beschrieben worden.

Die Frage entsteht nun, ob es möglich sein könnte, die Art der Wasserbindung auf chemisch-physikalischem Wege nachzuweisen.

Die Frage, ob in einer wasserhaltigen, mikroskopisch strukturlosen Verbindung — überwiegend in den Gelen der Metallhydroxyde — bestimmte Verbindungen vorhanden sein können, ist oft eingehend behandelt worden. Die sehr umfassende Literatur ist u. a. von Fricke (1929b, 1934) und von Hüttig (1932) übersichtlich und kritisch dargelegt worden. Aus allen Untersuchungen

geht hervor, dass die chemischen Veränderungen, die man durch Wasserabbau der hydratisierten Hydroxydkomplexe erreichen kann, zum Zweck des Definierens der Hydrate nur mit sehr kritischen Blicken betrachtet werden sollten.

Für das Identifizieren der fraglichen Hydratstufen sind alle Mittel angewendet worden: Messung der Wasserdampfspannung in mehreren Weisen, thermischer Abbau, Bestimmung des Energieinhalts, Zusammensetzung und andere Eigenschaften nach geeigneter Abtrennung des Wassers, optische und röntgenographische Methoden. Um den Charakter als definite chemische Verbindung des fraglichen Tetrahydrats einigermassen entscheidend nachzuweisen, sind eingehendere Studien der Eigenschaften erforderlich, welche in diesem Zusammenhang nicht ausgeführt werden konnten.

Wenn die Überlegungen über die chemischen Eigenschaften die Frage des Tetrahydrats nicht einleuchtend erklären können, so müssen die kristallographischen Voraussetzungen für die Entstehung eines Tetrahydrats in Erwägung gezogen werden.

Die Pulveraufnahmen der oben beschriebenen Präparate zeigen, dass die Strukturen der Kristallite fast sämtlicher Al-Hydroxydpräparate dieselben sind. Die Ausnahmen hiervon bilden das nadelförmige Hydroxyd und das Hydroxyd, das als nicht merkbar doppelbrechende Tafeln aus verdünnten Lösungen erhalten wurde. Die Übereinstimmung würde also zeigen, dass in kristallographischer Hinsicht keine Verschiedenheit zwischen dem Hydroxyd mit 4 oder mit 3 Gesamt-H₂O vorhanden wäre; die Präparate sollten demnach unabhängig von dem Wassergehalt denselben Aufbau besitzen.

Fricke (1928) hat gezeigt, dass aus Alkalialuminat nach Bonsdorff (1833) erhaltenes Al-Hydroxyd Hydrargillitstruktur besitzt; weil die hier beschriebenen Al-Hydroxydpräparate unter ähnlichen Bildungsbedingungen entstanden sind, dürfte angenommen werden können, dass auch ihnen die Hydrargillitstruktur zugekommen wäre. In Tab. 25 sind die Messungsreihen einiger von meinen Präparaten angeführt worden. Zum Vergleich wurde eine Pulveraufnahme an Hydrargillit aus Brevig, Norwegen, ausgeführt.

Das Ergebnis der an den Linien der Präparate ausgeführten Messungen ist in Fig. 9 graphisch wiedergegeben. Die Linien der bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Präparate (Präp. 1 und 2) zeigen eine fast vollständige Übereinstimmung nicht nur unter einander sondern auch mit den Linien des Hydrargillits. Wenn die Präparate nicht unter ganz besonderen Bedingungen hergestellt sind, zeigen fast sämtliche dieselben Reflexe. Die meisten aus den Moaluminatlösungen erhaltenen Al-Hydroxydpräparate geben also Reflexe, die mit denjenigen des Hydrargillits übereinstimmen. Die Messungsreihe des nadelförmigen Hydroxyds (Präp. 4) und die des nicht merkbar doppelbrechenden Hydroxyds (Präp. 5) bilden Ausnahmen und zeigen dagegen ganz andere Linien, die erkennen lassen, dass in diesen beiden Fällen eine andere Struktur mit Sicherheit vorhanden sein muss.

Nach der Strukturbestimmung des Hydrargillits von Megaw (1934) ist dieses Mineral monoklin, aber pseudohexagonal, hat Schichtenstruktur und enthält in der Elementarzelle acht Moleküle Al(OH)₃. Die OH-Ionen sind auf vier,

Tabelle 25.

Die Reflexe der Al-Hydroxyde; Cu-K α -Strahlung.

- I. Al-Hydroxyd, 90°, Al₂O₃:H₂O = 1:3.32 (Präp. Nr. 14, Tabelle 24).
 II. Al-Hydroxyd, 50°, Al₂O₃:H₂O = 1:3.72 (Präp. Nr. 10, Tabelle 24).
 III. Hydrargillit, aus Brevig, Norwegen.
 IV. Al-Hydroxyd, nadelförmiges, 40°.
 V. Al-Hydroxyd, Bayerit, 20°, Al₂O₃:H₂O = 1:3.2 (Präp. Nr. 18, Tabelle 24).

I		II		III		IV		V	
Rel. Intensität	sin ² θ /2	Rel. Intensität	sin ² θ /2	Rel. Intensität	sin ² θ /2	Rel. Intensität	sin ² θ /2	Rel. Intensität	sin ² θ /2
sst	0.026	sst	0.025	sst	0.026	st	0.026	sst	0.027
sst	0.032	sst	0.032	st	0.033	sst	0.029	st	0.032
ss	0.039	ss	0.041	m	0.034	s	0.032	st	0.058
s	0.053	ss	0.052	m	0.061	st	0.046	ss	0.082
s	0.058	st	0.098	s	0.063	sst	0.068	s	0.098
st	0.098	st	0.103	s	0.075	m	0.082	s	0.104
st	0.104	ss	0.115	ss	0.091	m	0.093	s	0.109
s	0.115	s	0.118	st	0.100	ss	0.099	ss	0.114
m	0.119	ss	0.126	m	0.105	m	0.104	sst	0.122
m	0.126	m	0.141	s	0.115	s	0.110	ss	0.128
m	0.141	m	0.148	m	0.120	m	0.114	s	0.138
m	0.148	m	0.161	m	0.128	m	0.121	s	0.152
m	0.160	s	0.181	m	0.144	s	0.144	ss	0.164
s	0.181	s	0.191	m	0.151	st	0.153	sst	0.201
s	0.191	ss	0.204	m	0.164	ss	0.157	ss	0.208
ss	0.198	s	0.216	ss	0.175	m	0.179	ss	0.218
s	0.208	s	0.239	m	0.185	m	0.184	ss	0.221
s	0.215	st	0.285	m	0.197	s	0.199	s	0.232
ss	0.234	m	0.292	m	0.212	m	0.209	s	0.246
ss	0.243	m	0.304	ss	0.216	m	0.239	m	0.280
st	0.285	ss	0.338	ss	0.224	m	0.252	m	0.285
m	0.292	s	0.378	ss	0.238	m	0.264	s	0.306
m	0.306	s	0.404	ss	0.250	m	0.281	s	0.311
ss	0.326	ss	0.404	ss	0.257	st	0.336	st	0.336
s	0.338	ss	0.338	ss	0.257	ss	0.367	ss	0.367
s	0.403	m	0.283	m	0.283	ss	0.379	ss	0.379
		s	0.290	s	0.290	m	0.404	m	0.404
		m	0.301	m	0.301	s	0.428	s	0.428
		m	0.306	m	0.306	s	0.461	s	0.461
		s	0.325	s	0.325	s	0.485	s	0.485
		ss	0.338	ss	0.338	ss	0.525	s	0.525

die Al-Ionen auf zwei Schichten in der Zelle verteilt. Die zwei OH-Ionschichten, welche die Al-Ionen umschliessen, liegen 2.12 \AA , die zwei anderen OH-Ionschichten dagegen 2.71 \AA von einander entfernt. Die OH-Ionschichten sind jedoch nicht dicht gepackt; die grössten Abstände unter den OH-Ionen sind 3.20 \AA . Wenn man sich vorstellt, dass ein viertes O-Atom in die geeigneten Lagen, wo die grössten Lücken in dem Gitter vorkommen, einzulagern wäre, so ist ein Durchmesser von nur 1.8 \AA für die betreffenden ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z/2$) oder ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z/2$) und die korrespondierenden Lagen disponibel; das O-Ion beansprucht dagegen 2.8 \AA .

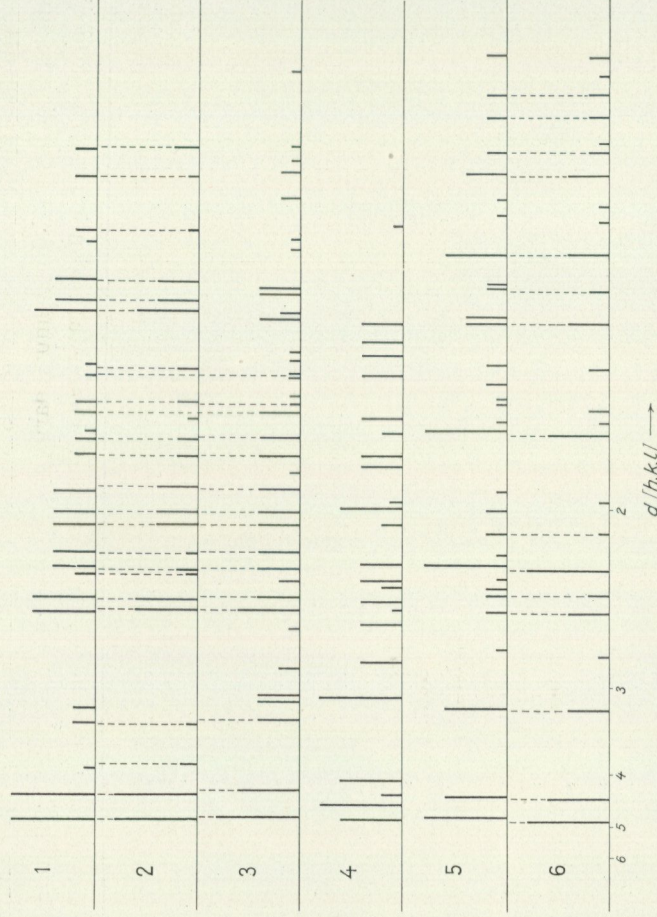


Fig. 10. Graphische Darstellung der Pulverphotogramme einiger Al-Hydroxydpräparate. 1 und 2 Al-Hydroxyd, bei 90° und 50° kristallisiert, 3 Hydrargillit aus Breivig, Norwegen; 4 nadelförmiges Al-Hydroxyd; 5 tafelförmiges Al-Hydroxyd aus sehr verdünnten Lösungen bei 20° (vgl. Tab. 24, Präp. I—V); 6 Bayerit nach Fricke (1929 S. 290).

Die Einlagerung eines vierten Wassermoleküls in das Gitter wäre deshalb — ohne Veränderung der Abstände der Atome des Hydrargillits unter sich — nicht möglich.

Neben der eventuellen Annahme, dass dieselbe Struktur für sämtliche Hydroxyde mit drei bis vier Mol Wasser vorliegen kann, steht die Möglichkeit, die Erklärung in dem Wegfallen einer gewissen Anzahl Al-Ionen bei der Kristallisation des Hydroxyds zu suchen.

Wenn es in dem Hydroxydgitter an Al_2O_3 fehlt, so dürfte das entstehende Produkt schwächer lichtbrechend sein, als wenn die Ionen sich auf ihrem Platz befinden. Ein Mangel an Al_2O_3 könnte bis zu einem gewissen Grade möglich sein; analytisch wurde der grösste Wassergehalt als etwa $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ge-

funden. Wenn die acht Hydrargillitmoleküle in der Elementarzelle ein Al_2O_3 verlieren, so entsteht ein Tetrahydrat, d. h. zwei Stellen der Al-Ionen und drei der O-Ionen werden demgemäss frei.

Die oben angeführten Überlegungen betreffs des vierten Wassermoleküls können nicht auf die Struktur der zwei anderen Hydroxydformen angewendet werden, da die Lage der Ionen in diesen Hydroxydformen nicht bekannt ist. Es besteht also die Möglichkeit, dass die zwei Hydroxyde, deren Struktur sich von derjenigen des Hydrargillits wesentlich unterscheidet, das fragile Wassermolekül in ihre Gitter aufnehmen oder dasselbe darin enthalten können.

Hydrargillitstruktur kommt in fast allen übrigen Produkten vor; man kann die Erklärung dieser Erscheinung darin suchen, dass die Bodenkörper aus stark konzentrierten Lösungen entstanden sind; aus diesen Lösungen bilden sich fast niemals nur eine Kristallart sondern man erhält meistens Mischungen mehrerer Produkte. Sowohl die früheren als die späteren Kristallisationsstufen des Al-Hydroxyds liefern Präparate, die gewöhnlich eine deutliche Hydrargillitstruktur aufweisen und die Bildung des Hydroxyds kann sich derart abspielen, dass Kristallaggregate von Hydrargillitstruktur schon von den frühesten Stufen zusammen mit dem fraglichen Tetrahydrat abgeschieden werden. Wenn nun kein anderes Gitter in dem Hydroxyd mit vier Molekülen Gesamtwasser sicher nachgewiesen werden kann, so ist dieses Hydroxyd, wenn es als eine stöchiometrische Verbindung aufgefasst wird, als röntgenographisch amorph anzusehen. Dieser amorphe Zustand eines fraglichen Tetrahydrats wird also durch eine rasche Kristallisation bedingt, wodurch die Bodenkörper nicht in der Lage sind, röntgenographisch gut reflektierende Kristallite ausbilden zu können.

Ein sicherer Grund für die Auffassung, dass eine bestimmte stöchiometrische Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vorhanden ist, kann also nicht hervorgebracht werden.

Es bleibt noch eine Frage übrig, nämlich ob die hier beschriebenen Hydroxydformen mit anderen, früher beschriebenen identisch sein können.

Das Al-Hydroxyd, das aus ruhig stehenden Alkalialuminatlösungen nach dem Verfahren von Bonsdorff (1833) kristallisiert, besteht aus $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; es wird nur Hydrargillit enthalten, wenn die Ausscheidung langsam vor sich geht (von Fricke 1928, 1929a zuerst gezeigt). Die Hydroxydformen, die Böhm, Bayerit und Hydrargillit genannt werden, sind nach Fricke (1934, S. 314) γ -Verbindungen, weil sie beim Glühen kubisches γ -Oxyd liefern. Das Hydrargillit ist dagegen von Edwards u. Tosterud (1933, S. 485) als α -Form bezeichnet worden.

Die Entstehungsbedingungen dieser Formen stimmen mit denjenigen überein, bei welchen sich Al-Hydroxyd aus Kalziumaluminatlösungen ausscheidet; eine Beschränkung ist jedoch hinzuzufügen: die Konzentration der Lösungen spielt eine gewisse Rolle für den Charakter des entstehenden Hydroxyds.

Die Übereinstimmung zwischen den Röntgenreflexen des Minerals Hydrargillit und denen der verschiedenen Präparate wurde oben besprochen. Auch die Lichtbrechung soll an der Übereinstimmung geprüft werden. Indessen sind die

Kristalle des synthetischen, künstlichen Hydrargillits gewöhnlich zu klein, so dass auch die besten Präparate keine sichere Bestimmung erlauben. Die optischen Konstanten des Minerals (Mittelwerte der Bestimmungen von Larsen 1921) sind $\alpha = \beta = 1,567$ und $\gamma = 1,59$; die mittlere Lichtbrechung beträgt deshalb etwa 1.57—1.58. Andererseits war es möglich, die Lichtbrechung der stärker doppelbrechenden, aus sehr verdünnten Lösungen bei 20° kristallisierenden Tafeln annähernd zu bestimmen; diese Werte (α und γ etwa 1.56 bzw. 1.58) deuten darauf hin, dass diese Kristalle mit Hydrargillit identisch sein können.

Bei schnellerer Ausscheidung des Al-Hydroxyds aus den alkalischen Lösungen (Fricke 1929), »by other precipitation methods« (Edwards u. Tostrud 1933), erhält man eine andere Modifikation, die nach dem Bayer-Prozesse, wobei es sich bildet, Bayerit genannt wird (β -Hydroxyd, nach Edwards u. Tostrud 1933). Der Unterschied zwischen den zwei γ -Hydroxyden tritt besonders in ihren Pulverphotogrammen hervor. Bezifferte Messungen des Bayerits findet man nur bei Fricke (1929a). Es wurden von verschiedenen Forschern auch Al-Hydroxyde durch Ausscheiden von Al-Hydroxydgel aus Aluminiumsalz hergestellt (Haber 1925, Böhm 1925 u. a. Zusammenfassung, siehe z. B. Hüttig 1932, Weiser u. Milligan 1933).

In Tab. 25 werden die Messungen an dem nadelförmigen Hydroxyd (Spalte 4) und die Messungen an einem aus sehr verdünnten Monoaluminatlösungen bei 20° erhaltenen Al-Hydroxyd (Spalte 5) angeführt. In Fig. 10 sind diese Reflexe mit denjenigen eines Bayerit-Präparats (nach Fricke 1929a, S. 290) graphisch dargestellt worden. Es geht aus den Ergebnissen hervor, dass das nadelförmige Al-Hydroxyd nicht mit den anderen Hydroxydpräparaten übereinstimmt. Dagegen liegt eine grosse Übereinstimmung vor, zwischen den Messungsreihen des Präparats Nr. 5 und denen des Präparats Nr. 6 von Fricke. Die Übereinstimmung ist so gross, dass diese Präparate als identisch bezeichnet werden können. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die nicht merkbar doppelbrechenden Kristalltafeln von der Lichtbrechung 1.577 Bayerit sind

Dritter Abschnitt.

Über die Stabilität der hydratischen Ca-Al-Verbindungen gegenüber den Lösungen des Systems $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$.

Fragestellung und Methodisches.

Die im zweiten Abschnitt beschriebenen Kristallisationsvorgänge geben zu der Frage Anlass, unter welchen Bedingungen die Bodenkörper sich mit ihren Mutterlaugen in wahren Gleichgewicht befinden. Wie aus den vielen Kristallisationsversuchen hervorgeht, kommt es oft vor, dass sich ein derartiges Gleichgewicht nur sehr langsam einstellen kann. Da nun die Möglichkeit vorliegt, durch eine Prüfung der Stabilität der Lösungen eine bessere Einsicht in die kompliziert erscheinenden Kristallisationsvorgänge der Ca-Aluminatlösungen zu erwerben, soll die Stabilitätsfrage hier zur Behandlung aufgenommen werden.

Um zu einer Meinung von der Stabilität der Verbindungen gegen die Lösungen des Systems zu gelangen, ist es zweckmässig, die genannte Eigenschaft zunächst vom einfachsten Gesichtspunkte aus in Betracht zu ziehen. Die Einwirkung der Kalziumhydroxydlösungen auf die in reiner Form gewonnenen Verbindungen ist deswegen in erster Linie zu untersuchen.

Da die Kristallisation der Lösungen bisweilen sehr langsam verläuft, dürfte auch erwartet werden, dass die sich neubildenden, stabileren Verbindungen eines auf die Stabilität zu prüfenden Systems — besonders bei niedriger Temperatur — nur langsam entstehen. Eine vollständige Umwandlung der instabilen Komponenten in stabilere lässt sich besonders bei niedriger Temperatur oft nicht gut praktisch durchführen. Solche Versuche müssen deshalb nur als indizierend angesehen werden. In den Fällen, wo sich die Umwandlung der Verbindungen verhältnismässig rasch abspielt, soll man dieselbe durch Analyse und mikroskopische Untersuchung gut verfolgen können.

Zu den Aufgaben bezüglich der Stabilität der Verbindungen gehört auch die Löslichkeit unter verschiedenen Bedingungen. Es ist jedoch klar, dass eine eindeutige Löslichkeit der Verbindungen in einfachen gut definierten Lösungen in den meisten Fällen durch die Kristallisationserscheinungen in Abrede gestellt werden dürfte, wenn man die Löslichkeit als ein erreichtes Gleichgewicht zwischen den Bodenkörpern und den sie umgebenden Flüssigkeiten definiert. Der Auflösungsprozess der Verbindungen in Flüssigkeiten, die zu

dem System gehören, kann auch von anderen, rein sekundären Bedingungen (z. B. Korngrösse der Verbindung, Anwesenheit anderer Verbindungen als Verunreinigungen) beeinflusst werden, was besonders hervortritt, wenn die einwirkende Flüssigkeit eine grössere Menge der betreffenden Verbindung aufzulösen vermag.

Über die Stabilität der hydratischen Kalziumaluminat sind in der Literatur nur verhältnismässig wenige Angaben zu finden. In einer Mitteilung von Building Board Research (1928) ist eine Zusammenstellung über das Gleichgewicht des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ in Form eines Dreistoffdiagramms veröffentlicht worden; die Ergebnisse unterscheiden sich wesentlich von den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten. Auf eine Besprechung genannter Zusammenstellung wird hier verzichtet. Lafuma (1925), Kühl, Thilo und Chi (1934), Polheim (1935) wie schliesslich Nacken und Mosebach (1935) haben gewisse Aluminat auf ihre Stabilität gegen Lösungen geprüft; die Ergebnisse dieser Forscher werden unten (S. 110) in einem anderen Zusammenhange besprochen. Einige Angaben über die Löslichkeit findet man bei Mylius (1933). Thorvaldson, Grace und Vigfusson (1929) bestimmten die Löslichkeit des regulären Trisaluminats bei 20° und 40°; dieselbe Verbindung haben auch Lea und Bessey (Lea u. Desch 1935, S. 153) bei 25° untersucht. In einer früheren Arbeit hat Verf. (1931) über Untersuchungen der Löslichkeit der Verbindungen bei 20° und wechselndem Kalkgehalt der Mutterlaugen berichtet. Zwischen den Endkonzentrationen der kristallisierenden Lösungen und den Konzentrationen der durch Behandeln der Verbindungen mit Ca-Hydroxydösungen erhaltenen Lösungen ist ein grosser Unterschied vorhanden, und die erwähnter Versuche beabsichtigten nur diesen Unterschied hervorzuheben.

Bei Prüfungen der Stabilität der Aluminat können sich sichere Schlussfolgerungen nur auf die Umwandlung eines Aluminats beziehen, durch welche ein grosser Teil des betreffenden Aluminats in ein anderes überführt wird. Man darf nicht den Umstand ausser acht lassen, dass kein Aluminat vollständig rein zu erhalten ist; auch die besten Präparate können kleine Mengen nicht gewünschter Beimengungen enthalten, die andere Endprodukte als die Hauptsubstanz liefern können.

Praktisch wurde die Prüfung der Stabilität der Verbindungen einfach so ausgeführt, dass die betreffende Verbindung mit Flüssigkeitsproben gewünschter Zusammensetzung bei passender Temperatur geschüttelt wurde. Da man infolge der Anwendung eines mikroanalytischen Arbeitsverfahrens keine grosse Menge Präparate nötig hatte, wurde gewöhnlich etwa 25—50 mg Substanz und 100 cm³ der betreffenden Lösung verwendet.

Die Prüfung des Auflösungs Vorgangs wurde so ausgeführt, dass das betreffende reine Aluminat mit Kalkwasser verschiedener Verdünnung behandelt wurde. Da nur die verdünnten Kalkwasserlösungen die Aluminat in analytisch nachweisbarem Grade auflösen, so wurden nur solche Lösungen verwendet, die 0 bis 40 mg CaO in 100 cm³ enthielten. Das betreffende Aluminat wurde so reichlich abgewogen, dass wenigstens die doppelte Menge, die aus den maximal gelösten Mengen berechnet wurde, verwendet wurde. Die

Proben wurden in Flaschen aus Jenaer Geräteglas mit den Flüssigkeitsmengen der betreffenden Kalkwasserverdünnungen geschüttelt. Obgleich die genauesten Vorsichtsmassregeln für die Beseitigung des Kohlendioxyds der Luft getroffen wurden, war es nicht immer möglich, die Bodenkörper nach mehrmaligen Probenahmen ganz frei von Kalziumkarbonat zu halten. Deshalb wurden auch solche Versuche angestellt, bei welchen während der Reaktion zwischen den Bodenkörpern und den Lösungen keine Flüssigkeitsproben für die Analyse genommen wurden; einige dieser Versuche wurden auch durch Einschmelzen in Jenaer Glasröhren ausgeführt.

Es kommt jedoch noch eine Versuchsbedingung hinzu, die zwar von sekundären Einflüssen herrührt, aber aus praktischen Gründen nicht übersehen werden kann; diese Bedingung ist die Einwirkung des Materials der Gefässe, worin die betreffenden Versuche angestellt werden. Glasgefässe eignen sich nicht gut für dauernde Versuche; sie besitzen den Nachteil, Kieselsäure an die basischen Kalklösungen abzugeben und hydratische, schwerlösliche Kalziumsilikate zu bilden. Solche treten fast immer als Verunreinigungen in den während sehr langer Zeit verlaufenden Versuchen auf, wenn auch die Kalkkonzentration der Lösungen ziemlich gering ist. Einwandfrei widerstandsfähige Gefässe anderer Art, z. B. Metallgefässe, habe ich auf Grund ihrer Kostspieligkeit nicht verwenden können; bei sämtlichen Versuchen mussten daher Glasgefässe verwendet werden.

Die Versuchsordnung beschränkte die Versuche, die anzustellen war, auf die folgenden: Die reinen Verbindungen wurden auf ihre Auflösung in verdünnten Kalziumhydroxydlösungen und reinem Wasser bei 20° geprüft. Auch wurden die Verbindungen lange Zeit in Kalziumhydroxyd verschiedener Verdünnung aufbewahrt. Dieselben Versuche wurden bei 40° in Hinsicht auf die Stabilität der Verbindungen gegen Kalziumhydroxydlösungen angestellt, jedoch ohne Bestimmungen der Auflösung der Verbindungen. Bei 90° wurden keine systematischen Versuchsreihen ausgeführt, da die Gefässe von den Kalziumhydroxydlösungen sehr stark angegriffen werden. Es wurde nur das Verhalten der Verbindungen gegenüber Wasser geprüft. Bei diesen Versuchen wurden nur diejenigen Verbindungen verwendet, die dem Systeme der entsprechenden Temperatur angehören. Bei 20° wurden geprüft: Tetra-, Tri-, Di- und Monoaluminat und auch Al-Hydroxyd gegenüber Kalziumhydroxydlösungen verschiedener Verdünnungen. Bei 40° wurden dieselben Verbindungen, das Monoaluminat ausgenommen, gegenüber Kalziumhydroxydlösungen geprüft.

Die Stabilität der Verbindungen bei 5° liess sich nicht prüfen, da keine Kühlanlage für solche anhaltenden Versuche zur Verfügung stand.

Aus den oben angeführten Gründen kann nicht allen Ergebnissen eine quantitative Bedeutung zugeschrieben werden. Die Resultate werden deshalb oft nur indizierend. Das recht grosse Zahlenmaterial kann nur teilweise unten angeführt werden.

Experimentelles.

Kalziumhydroxyd.

Versuche über die Löslichkeit des grobkristallinen Kalziumhydroxyds können nur in geeigneten Reaktionsgefässen gemacht werden; da keine solchen zur Verfügung standen, wurden keine derartigen Versuche angestellt. Das Kalziumhydroxyd, das durch Löschung von Kalziumoxyd hergestellt wird, löst sich in etwas schwankenden Mengen; die zu erhaltende Konzentration hängt von sekundären Bedingungen ab, wie der Herkunft des Kalziumoxyds, dem Löschungsvorgang u. a.; die Grösse der Hydroxydkörner dürfte für die erreichte maximale Konzentration die grösste Rolle spielen. Für die vorliegende Untersuchung genügen jedoch die Angaben der maximalen Konzentration, die in der Literatur wiedergegeben werden.

Tetrakalziumaluminat.

Die Tetrakalziumaluminat lassen sich nur selten ganz rein herstellen. Den nach üblichem Verfahren hergestellten Preparaten sind fast immer andere Aluminat beigemischt. Recht rein und in Mengen, die für die mikroanalytische Arbeitsweise hinreichend gross sind, kann das pseudohexagonale Tetraaluminat in charakteristischen Kompositenkristallen erhalten werden. Das β -Tetraaluminat, das nur in kleinen Mengen ganz rein erhalten wurde, konnte in dieser Weise nicht geprüft werden; es wurden nur kleine Proben dieser Verbindung auf die Stabilität hin geprüft.

α -Tetrakalziumaluminat, $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$. 20° . Das α -Tetraaluminat wurde durch Kristallisieren verdünnter, frisch bereiteter Kalziumaluminatlösungen bei 20° erhalten. Die Anfangslösungen der Mutterlaugen enthielten etwa 5–10 mg Al_2O_3 und 40–45 mg CaO in 100 cm³. Die Kristalle zeigen das charakteristische Aussehen von Kompositenkristallen. Analytisch: Al_2O_3 : $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3.95 : 13.9$.

Das Tetraaluminat löst sich langsam in reinem Wasser auf und nach einem Monat beträgt die Konzentration der Lösung 7.2 mg Al_2O_3 und 15.2 mg CaO in 100 cm³ (Tab. 26). Die Kristalle verändern sich nicht merkbar. Die verdünnten Kalziumhydroxydlösungen lösen Mengen des Aluminats auf, die desto kleiner sind, je grösser der CaO-Gehalt der Lösungen ist.

Beim Aufbewahren während längerer Zeit (vier Monate) in Kalziumhydroxydlösungen verschiedener Verdünnung (etwa 40 bis 120 mg CaO in 100 cm³) werden die Kristalle mit sehr kleinen, optisch isotropen Kügelchen überstreut. Die Lichtbrechung dieser Kügelchen ist schwächer als diejenige des Tetraaluminats (etwa 1.45); es war jedoch nicht möglich, eine genaue Bestimmung zu ermitteln, da die betreffenden Kristallite zu klein waren. Die Analysen zeigten, dass das Tetraaluminat etwas CaO aus den Lösungen aufgenommen hatte. Die röntgenographische Prüfung nach der Pulvermethode lieferte jedoch keine anderen sicheren Reflexe als die des α -Tetraaluminats. Dieses Umwandlungsprodukt bildet sich in geringerer Menge, je nachdem die Kalziumhydroxydlösungen mehr verdünnt werden; reines Wasser bringt keine solchen Kügel-

Tabelle 26.

Der Verlauf beim Auflösen des α -Tetraaluminats in Kalziumhydroxydlösungen verschiedener Verdünnungen bei 20°; mg in 100 cm³.

Zeit	Reines Wasser				CaO 10 mg		CaO 20 mg		CaO 40 mg	
	Al ₂ O ₃	CaO	Molares Al ₂ O ₃ : CaO		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO
			Al ₂ O ₃	CaO						
1 St.	2.6	5.9	1 : 4.1	0.5	10.9	0	21.5	0	40.0	
4 „	3.3	7.1	1 : 3.9	0.7	10.8	0	19.1	0	38.8	
2 Tage	5.7	11.8	1 : 3.8	1.8	13.2	0.2	21.0	0	39.1	
4 „	6.0	12.9	1 : 3.9	2.1	13.2	0.2	21.0	0	39.1	
30 „	7.2	15.2	1 : 3.8	3.2	14.8	0.3	21.0	0	39.1	

chen hervor. Nach längerem Aufbewahren (ein Jahr) wurden die Bodenkörper durch die Kalziumsilikathydratbildung an den Glaswänden stark verunreinigt.

40°. Da die Kalziumhydroxydlösungen die Glasgefäße bei 40° recht stark angreifen, können hier nur einige mikroskopische Beobachtungen angeführt werden. Die betreffenden Proben wurden einen Monat mit Kalziumhydroxydlösungen (CaO 100, 66, 33 und 0 mg in 100 cm³) geschüttelt. Die Kristalle des α -Tetraaluminats wurden mit kleinen, schwach lichtbrechenden Punkten überstreut, wie schon bei den Versuchen bei 20° dargelegt wurde. Wenn verdünnere Kalziumhydroxydlösungen verwendet werden, bildet sich dieses Umwandlungsprodukt in geringerer Menge; reines Wasser bringt keine solchen Kügelchen hervor. Die Lichtbrechung eines geringen Teiles des Bodenkörpers wird bei der Behandlung bei 40° etwas verändert; für ω beträgt sie etwa 1.545—1.559; der ε -Wert konnte nicht sicher festgestellt werden; er beträgt etwa 1.530. Diese Lichtbrechung könnte darauf hindeuten, dass das Aluminat bei der Behandlung bei 20° entwässert wird und dass sich das α -Tetraaluminat-12-Hydrat wahrscheinlich gebildet hat. Zum grössten Teil sind jedoch die α -Tetraaluminatkristalle unverändert (ω 1.537).

90°. Im reinen Wasser bei 90° war die Verbindung, wie oben für die Versuche bei 40° beschrieben wurde, unverändert.

β -Tetraaluminat. Da das betreffende Tetraaluminat nicht in hinreichenden Mengen rein hergestellt werden konnte, wurden nur Versuche über die Stabilität der Verbindungen gegenüber Ca-Hydroxydlösungen ausgeführt. Bei 20°, 40° und 90° wurde keine sichere Einwirkung mikroskopisch beobachtet; es kommen nur die kleinen schwach lichtbrechenden Kügelchen auf den Kristallen vor, die schon bei den Versuchen mit dem α -Aluminat erwähnt wurden.

Reguläres Trialuminat, 3 CaO · Al₂O₃ · 6 H₂O.

Das Trialuminat wurde durch Auflösen von Al-Metall in Kalkwasser bei 90° hergestellt. Analytisch: Al₂O₃ : CaO : H₂O = 1 : 2.98 : 5.96.

20°. Das Trialuminat löst sich recht rasch in reinem Wasser, und die auf-

Tabelle 27.

Der Verlauf beim Auflösen des regulären Trialuminats in Kalziumhydroxylösungen verschiedener Verdünnungen bei 20°; mg in 100 cm³.

Zeit	Reines Wasser				CaO 10 mg		CaO 20 mg	
	Al ₂ O ₃	CaO	Molares Al ₂ O ₃ : CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	
1 St.	7.7	13.0	1 : 3.1	2.5	13.8	0.6	20.5	
2 „	8.4	13.6	1 : 3.0	3.3	15.8	0.7	19.8	
1 Tage	9.2	15.4	1 : 3.0	4.9	18.1	0.8	20.7	
4 „	9.2	14.4	1 : 2.8	4.9	17.7	0.8	19.7	
60 „	9.2	14.5	1 : 2.9	4.9	17.4	0.8	19.5	

gelösten Mengen sind nach einigen Tagen oder nach zwei Monaten etwa dieselben; die CaO- und Al₂O₃-Mengen der Lösung haben unter sich immer eine trialuminatische Proportion (Tab. 27). Wenn verdünntes Kalkwasser für das Auflösen verwendet wird, nehmen die sich auflösenden Mengen ab, je nachdem der Kalkgehalt zunimmt.

Bei andauerndem Einwirken von Kalziumhydroxylösungen verschiedener Konzentration (40—120 mg CaO in 100 cm³) bildet sich um die Körner des Trialuminats ein Gel aus Kalziumsilikathydrat; die Bodenkörper enthalten jedoch sehr kleine Mengen α - und β -Tetraaluminat. Das reguläre Trialuminat aber bleibt grösstenteils nach 14 Monaten unverändert.

40°. Bei dieser Temperatur wird das Trialuminat nicht verändert; die geprüften CaO-Konzentrationen betragen 100 mg bis 0 mg CaO in 100 cm³, und die Zeit der Einwirkung war zwei Monate.

Auch soll hinzugefügt werden, dass sich die Lichtbrechung des regulären Trialuminats durch die obige Behandlung nicht verändert, sondern dass der anfängliche Wert (n 1.605) immer wiederzufinden ist.

90°. Das reguläre Trialuminat wird bei 90° nicht merkbar durch Wasser verändert.

Hexagonales Trikalziumaluminat, 3 CaO · Al₂O₃ · 12 H₂O?

Für die Herstellung des hexagonalen Trikalziumaluminats sind zwei verschiedene Methoden beschrieben worden. Die eine gründet sich auf das Hydratisieren des Anhydro-Trialuminats bei 0° (Thorvaldson u. Mitarb. 1929). Dabei entstehen sehr kleine Kristalle; die meisten von diesen haben eine Lichtbrechung ω 1.529, ϵ 1.505. Indessen scheint es jedoch sehr schwer zu sein, Beimengungen von Gel und Dialuminat bei der Herstellung des Trialuminats nach dieser Methode zu vermeiden.

Die zweite Methode (Mylius 1933) wurde auch versucht. Durch Mischung von Na-Aluminat und Ca-Hydroxyd wurden Präparate des Trialuminats hergestellt. Diese Präparate schwankten jedoch recht stark hinsichtlich ihrer Eigenschaften (z. B. Löslichkeit), obgleich sie mikroskopisch recht homogen

zu sein schienen. Teils dürften diese Schwankungen auf die für ihre Entstehung notwendige, recht starke Alkalität der Mutterlauge, teils auf die Beimischungen anderer Aluminate zurückzuführen sein.

Bei der Einwirkung von Ca-Hydroxydlösungen wandeln sich die Präparate nach Thorvaldson u. Mitarb. rasch um; die nach Mylius bereiteten reagieren dagegen verschieden rasch, gewöhnlich jedoch sehr langsam. Die mikroskopischen Beobachtungen zeigen jedoch, dass das Aluminat von den konzentrierten und verdünnten Ca-Hydroxydlösungen bei 20° und 40° in Tetraaluminat umgewandelt wird. Dies dürfte das einzige sicher reproduzierbare Ergebnis sein. Übrigens muss hier auf jede quantitative Angabe verzichtet werden.

Dikalziumaluminat, 2 CaO · Al₂O₃ · 9 H₂O.

Für die Herstellung des Dikalziumaluminats wurde sowohl die früher erwähnte Methode von Salmoni (1934), als auch das Kristallisieren von Kalziumaluminatlösungen geeigneter Konzentration bei 20° verwendet. Präparate, nach diesen Methoden hergestellt, zeigen jedoch in gewissen Hinsichten verschiedene Eigenschaften. Die Kristallisation der Kalziumaluminatlösungen gibt fast immer Produkte, die ein wenig Tetraaluminat enthalten; sie wurden als sehr feinkörnigen oder als recht grob kristalline Präparate hergestellt. Nach der Methode von Salmoni bereitete Präparate zeigen fast genau die richtige Zusammensetzung des Dialuminats; sie enthalten jedoch oft kleine Mengen von Gelflocken.

Das Dikalziumaluminat wurde durch Kristallisation von Kalziumaluminatlösungen bei 20° erhalten. Das Präparat besteht aus verhältnismässig grossen Kristallen. Die geeignete Anfangskonzentration der Lösungen für die Kristallisation des Dialuminats beträgt 80 mg Al₂O₃ und 70 mg CaO in 100 cm³; die Bodenkörper besitzen dann die Zusammensetzung von etwa Al₂O₃ : CaO : H₂O = 1 : 2.2 : 9.2. Die Substanzen wurden mikroskopisch untersucht; die verwendeten Präparate waren ganz frei von Alhydroxyd jeder Art.

Der Verlauf der Auflösung des Dialuminats ist von den Eigenschaften der verschiedenen Präparate abhängig. Den Typus der Konzentrationsänderungen kann man jedoch immer bei allen Versuchen wiederfinden. Von den Versuchsreihen möge hier eine als Beispiel angeführt werden (Tab. 28). Das dabei verwendete Präparat war jedoch ziemlich feinkörnig. Anfangs löst sich das Dialuminat in reinem Wasser in dialuminatischer Proportion auf; nach einiger Zeit nimmt die Konzentration wieder ab, für Al jedoch rascher als für Ca; gleichzeitig beginnt ein Gel zu entstehen. Die verdünnten Ca-Hydroxydlösungen dagegen zeigen keine grössere Veränderungen während der Versuchsdauer. — Die Verschiedenheit der Präparate kommt als eine offenbar mit der Korngrösse sich verändernde Auflösungsgeschwindigkeit zu Tage.

Bei der Einwirkung der Kalziumhydroxydlösungen während längerer Zeit werden die grobkristallinen Dialuminatpräparate folgenderweise umgewandelt. Die nicht zu sehr verdünnten Kalziumhydroxydlösungen (80—120 mg CaO in 100 cm³) verwandeln das Dialuminat in β -Tetraaluminat (Tab. 29).

Tabelle 28.

Der Verlauf beim Auflösen des Dialuminats (grosse Kristalle aus Kalziumaluminatlösungen erhalten) in Kalziumhydroxyd verschiedener Verdünnungen bei 20°; mg in 100 cm³.

Zeit	Reines Wasser										
	CaO		Molares Al ₂ O ₃ : CaO		CaO 10 mg		CaO 20 mg		CaO 40 mg		
	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃ : CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO
1 St	21.4	22.3	1 : 1.9	14.5	19.9	5.7	18.7	0.7	35.8		
4 »	27.2	27.8	1 : 1.9	15.2	18.1	6.7	18.6	1.4	31.6		
1 Tage	33.6	32.6	1 : 1.8	15.1	18.0	6.8	19.1	1.6	32.2		
4 »	25.0	25.5	1 : 1.9	15.0	17.8	6.3	19.8	1.8	33.2		
10 »	18.0	19.6	1 : 2.0	15.0	17.7	6.1	19.8	1.5	34.2		
30 »	14.6	19.0	1 : 2.4	—	—	—	—	1.4	34.2		

Es bilden sich dagegen nur sehr geringen Mengen α -Tetraaluminat. Bei Verdünnung des Kalziumhydroxyds auf etwa 50 mg CaO in 100 cm³ entstehen sowohl α -als β -Tetraaluminat. In den verdünnten Lösungen (50 mg CaO in 100 cm³) und im reinen Wasser wird das Dialuminat in α -Tetraaluminat umgewandelt; im reinen Wasser entsteht daneben Al-Hydroxyd. Die Analyse der Tabelle 29 zeigen, dass das Dialuminat nach der obigen Behandlung hauptsächlich in Tetraaluminat übergeführt wird. Ein Teil des Dialuminats steht nach der Versuchszeit noch unverändert zurück. Die Analyse der Bodenkörper nach Behandlung mit reinem Wasser (Tab. 29 Vers. Nr. 5) zeigt einen grossen Überschuss an Al-Hydroxyd.

Das Dialuminat wurde als sehr feinkörniges Präparat verwendet. Es wurde durch Kristallisieren stark übersättigter Lösungen (Anfangskonzentration 70 mg Al₂O₃ und 90 mg CaO in 100 cm³) erhalten; das Präparat bestand fast ausschliesslich aus kleinen, gut erkennbaren Dialuminatkristallen; die Analyse zeigte Al₂O₃ : CaO : H₂O = 1 : 2.04 : 8.8. Gelflocken konnten nicht nachgewiesen werden.

Der Verlauf beim Auflösen des feinkörnigen Dialuminats in Kalziumhydroxydlösungen und Wasser ist im wesentlichen derselbe wie der bei der Besprechung der grobkristallinen Dialuminats angegebene. Die feinkristallinen Präparate neigen — insbesondere bei der Einwirkung sehr verdünnter Ca-Hydroxydlösungen — zur Lieferung von Lösungen grösserer Al- und Ca-Konzentration. Nach einigen Tagen verringert sich jedoch diese Konzentration.

Die Kalziumhydroxydlösungen, deren Ca-Konzentration grösser als etwa 70 mg CaO in 100 cm³ ist, wandeln das Dialuminat in reguläres Trialuminat um (Tab. 30). Neben dem regulären Trialuminat kommen auch sehr spärlich hexagonale Kristalle vor, die jedoch sehr schwerlich optisch sicher bestimmt werden können.

Die etwas verdünnten Lösungen (66 mg CaO in 100 cm³) wandeln das Dialuminat teilweise in reguläres Trialuminat um; diese Menge ist jedoch recht unbedeutlich. Das Hauptprodukt ist in diesem Falle das β -Tetraaluminat;

Tabelle 29.

Die Veränderung des Dikalziumaluminats (grosse Kristalle aus Kalziumaluminatlösung erhalten) beim Aufbewahren in Kalziumhydroxylösungen bei 20° während 2 Monate.

Vers. Nr.	Anfangs- konzentra- tion CaO mg in 100 cm ³	Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.				Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Molare Prop. Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O	
1	120	0	112.4	18.4	38.0	43.6	1 : 3.75 : 13.4	β 4 + 2
2	80	0	73.6	18.3	37.3	44.4	1 : 3.70 : 13.7	β 4 + 2
3	50	8.0	54.4	19.8	40.1	40.1	1 : 3.68 : 11.5	α 4 + β 4 + 2
4	30	8.0	37.4	19.4	37.4	43.2	1 : 3.50 : 12.6	α 4 + 2
5	0	2.3	38.1	30.2	28.9	40.9	1 : 1.74 : 7.7	α 4 + Al-Hydr.

α 4 = α -Tetraaluminat, β 4 = β -Tetraaluminat, 2 = Dialuminat.

es kommen auch kleine Mengen nicht umgewandeltes Dialuminat vor. Die verdünnten Hydroxylösungen (33 mg CaO in 100 cm³) und das Wasser liefern α -Tetraaluminat mit Al-Hydroxyd gemischt.

Es wurden auch Versuche ausgeführt, die beleuchten, wie schwer es ist, zu eindeutigen Untersuchungsergebnissen bezgl. der Stabilität der Lösungen zu gelangen. Die Mutterlauge, aus welcher ein feinkörniges Dialuminat von der Zusammensetzung 26.40 % Al₂O₃ und 31.66 % CaO (Al₂O₃ : CaO : H₂O = 1 : 2, 18 : 9.0) auskristallisiert war, wurde mit einer kleinen Probe des Bodenkörpers (50 mg Dialuminat und 100 cm³ Mutterlauge von der Konzentration 24.2 mg Al₂O₃ und 42.8 mg CaO in 100 cm³) während zwei Monate bei 20° geschüttelt. Durch den Versuch sollte festgestellt werden, ob das Dialuminat im Beisein der Mutterlauge eine Umwandlung erleidet. Nach Ablauf der Schüttelzeit wurden Lösung und Bodenkörper aufs neue analysiert. Das Ergebnis war: Konzentration der Mutterlauge 23.0 mg Al₂O₃ und 41.0 mg CaO; Zusammensetzung des Bodenkörpers 25.0 % Al₂O₃ und 33.0 % CaO (Al₂O₃ : CaO : H₂O = 1 : 2.41 : 9.5). Der in seiner Mutterlauge aufbewahrte Bodenkörper hatte sich also nur unbedeutend verändert; die Verschiebung der Molarproportion deutet nur auf eine Neigung zur Umwandlung in der Richtung Dialuminat \rightarrow Tetraaluminat. Bei mikroskopischer Untersuchung des behandelten Bodenkörpers wurden nur Dialuminat und etwas α -Tetraaluminat nachgewiesen. Mehrere Versuche dieser Art ergaben immer dasselbe Verhalten.

40°. Beim Aufbewahren des Dialuminats in Kalziumhydroxylösungen verschiedener Verdünnungen (60—100 mg CaO in 100 cm³) bei 40° bildet sich grösstenteils aus dem Dialuminat reguläres Trialuminat. Daneben kommen auch hexagonale Kristalle in kleinen Mengen vor. Die Lichtbrechung (ω 1.537, ϵ 1.507), die diese Kristalle grösstenteils besitzen, weist darauf hin, dass das β -Tetraaluminat anwesend ist. Wenn das Dialuminat mit reinem Wasser behandelt wird, verwandelt es sich in α -Tetraaluminat und Al-Hydroxyd.

Tabelle 30.

Die Veränderung des Dikalziumaluminats (sehr kleine Kristalle aus Kalziumaluminatlösungen erhalten) beim Aufbewahren in Kalziumhydroxydlösungen bei 20° während 2 Monate.

Vers. Nr.	Anfangs- konz. CaO mg in 100 cm ³	Endkonzentra- tion mg in 100 cm ³		Zusammensetz. d. Bodenkörper in Proz.			Mikroskop. Best. d. Bodenkörper	
		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O		Molare Prop. Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O
1	120	0	102	18.3	38.3	43.4	1 : 3.81 : 13.4	r ₃ + β ₄
2	80	0	64.4	18.3	38.6	43.1	1 : 3.83 : 13.3	r ₃ + β ₄
3	50	2.8	41.0	18.3	38.5	43.2	1 : 3.82 : 13.3	r ₃ + β ₄ + α ₄
4	20	8.0	27.2	21.6	33.6	44.8	1 : 2.83 : 11.7	α ₄ + Al-Hydr.
5	0	10.7	28.6	38.3	20.5	41.2	1 : 0.97 : 6.1	α ₄ + Al-Hydr.

α₄ = α-Tetraaluminat, β₄ = β-Tetraaluminat, r₃ = reguläres Trialuminat.

90°. Unter der Einwirkung von Wasser bei 90° wandelt sich das Dialuminat in reguläres Trialuminat und Al-Hydroxyd um.

Das nach Salmoni bereitete Dialuminat reagiert mit den Lösungen genau in derselben Weise, wie in Bezug auf das sehr feinkörnige Dialuminat gefunden wurde.

Monokalziumaluminat, CaO · Al₂O₃ · 10 H₂O.

Das Monoaluminat wurde durch Kristallisieren von Monoaluminatlösungen bei 5° hergestellt. Das erhaltene Produkt wurde mit sehr verdünnter Essigsäure und dann mit den üblichen Waschflüssigkeiten rasch gewaschen. Analytisch: Al₂O₃ : CaO : H₂O = 1 : 0.98 : 9.8.

Versuche mit dieser Verbindung wurden nur bei 20° angestellt.

20°. Bei der Behandlung mit Wasser oder verdünnten Kalziumhydroxydlösungen löst sich das Monoaluminat in stark schwankenden Mengen. So wurden einige Präparate von reinem Wasser nur sehr wenig gelöst, während andere dagegen Lösungen lieferten, die etwa dieselbe Konzentration aufzuweisen hatten wie die Lösungen des Dialuminats. Diese Eigenschaftsschwankungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf ungleichartige Vorgeschichte der Präparate (wie in Bezug auf Reinigungs- und Trocknungsmethoden) zurückzuführen. Wegen der genannten Unregelmäßigkeiten lassen sich keine diesbezüglichen Versuche hier angeführt werden.

Das Aufbewahren des Monoaluminats in Kalziumhydroxydlösungen verschiedener Verdünnung während längerer Zeit (zwei Monate) führt eine vollständige Umwandlung des Monoaluminats mit sich.

Bezüglich der Lösungen von grosser Konzentration (70—120 mg CaO in 100 cm³) wurde gefunden, dass sich das Monoaluminat so umwandeln kann, dass entweder nur hexagonale Aluminate, oder reguläres Trialuminat und hexagonale Aluminate entstehen, in derselben Weise wie es schon bei dem Dialuminat gefunden wurde, wenn es nach verschiedenen Herstellungsverfahren bereitet

Tabelle 31.

Die Veränderung des Monokalziumaluminats beim Aufbewahren in Kalziumhydroxydlösungen bei 20° während eines Monats.

Vers. Nr.	Anfangskonz. mg in 100 cm ³		Endkonzentra- tion mg in 100 cm ³			Zusammensetz. d. Bodenkörper in Proz.			Mikroskop. Best. d. Bodenkörper
	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Molare Prop.			
						Al ₂ O ₃	CaO : H ₂ O		
1	117	0	100	22.4	41.6	36.0	1 : 3.38 : 9.1	r3 + β4	
2	100	0	88.0	18.5	37.5	44.0	1 : 3.69 : 13.4	r3 + β4	
3	80	2.5	57.5	18.1	37.9	44.0	1 : 3.81 : 13.8	r3 + β4	
4	66	3.3	50.5	18.8	38.0	43.2	1 : 3.67 : 13.0	α4 + β4 + h3?	
5	40	6.0	26.5	19.0	37.0	44.0	1 : 3.54 : 13.1	α4 + Al-Hydr.	
6	33	6.0	23.0	29.1	24.9	46.0	1 : 1.55 : 9.0	α4 + Al-Hydr.	
7	0							α4 + Al-Hydr. + CaCO ₃	
8	117	0	92.5	18.2	39.3	42.5	1 : 3.94 : 13.2	β4 + h3?	
9	80	2.6	55.4	19.1	35.8	45.1	1 : 3.41 : 13.3	β4 + h3?	

α4 = α-Tetraaluminat, β4 = β-Tetraaluminat, r3 = regul. Trialuminat, h3 = hexag. Trialuminat.

wird. Wenn aus dem Monoaluminat nur hexagonale Aluminate entstehen (Tab. 31, Vers. 8, 9), so bildet das β-Tetraaluminat das Hauptprodukt. Das molare Verhältnis der Bodenkörper erreicht beinahe das tetraaluminatische; ein geringer Teil der Umwandlungsprodukte ist wahrscheinlich auch, der Lichtbrechung (ω 1.529) nach, hexagonales Trialuminat.

Wenn reguläres Trialuminat entsteht, so ist auch α-Tetraaluminat in geringer Menge unter den Umwandlungsprodukten anwesend. Die nicht zu verdünnten Kalziumhydroxydlösungen (etwa 50—70 mg CaO in 100 cm³) liefern hauptsächlich β-Tetraaluminat, mit kleinen Mengen von α-Tetraaluminat und wahrscheinlich auch von hexagonalem Trialuminat gemischt. Verdünntere Hydroxydlösungen und Wasser geben α-Tetraaluminat und Al-Hydroxyd.

Durch reines Wasser wird das Monoaluminat vollständig gespalten; dabei entsteht Al-Hydroxyd und α-Tetraaluminat.

Aluminiumhydroxyd.

Da sich das Al-Hydroxyd bei niedriger Temperatur (0°—50°) hauptsächlich als Tetrahydrat aus den reinen Kalziumaluminatlösungen ausscheidet, wurde nur dieses Hydroxyd bei den angestellten Versuchen verwendet. Auch kommt dazu, dass es nicht möglich ist, ein Trihydrat aus Kalziumaluminatlösungen herzustellen, das vollkommen frei von Tetrahydrat ist, denn auch bei hoher Temperatur kristallisieren die beiden Hydroxyde aus Kalziumaluminatlösungen gemischt. Es wurden nur solche Hydroxydpräparate verwendet, die aus Kalziumaluminatlösungen entstanden waren, also keine gelförmigen, aus Aluminatsalzen durch Ausfällen mit Alkalien hergestellten Hydroxyde, da man diese hinsichtlich ihrer Eigenschaften nicht hinreichend gut definieren kann.

Tabelle 32.

Die Veränderung des Al-Hydroxyds beim Aufbewahren in Kalziumhydroxydlösungen bei 20° während 2 Monate.

Anfangskonz. CaO mg in 100 cm ³	Endkonzentration mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.				Mikroskop. Best. d. Bodenkörper
	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Molare Prop. Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O	
117	0	65.8	21.7	40.2	38.1	1 : 3.37 : 9.9	γ 3 + β 4 + Al-Hydr.
80	3.9	35.4	22.0	41.0	37.0	1 : 3.39 : 9.5	γ 3 + α 4 + Al-Hydr.
40	6.2	32.5	47.9	12.1	40.0	1 : 0.48 : 4.7	α 4 + Al-Hydr.
20	4.0	16.0	—	—	—	—	α 4 + Al-Hydr. + CaCO ₃

Das Hydroxyd wurde durch Kristallisieren von Monoaluminatlösungen bei 20° hergestellt; die beigemischten Aluminate wurden mit verdünnter Essigsäure entfernt. Analytisch: Al₂O₃ : CaO : H₂O = 1 : 0.06 : 3.95.

20°. Das Al-Hydroxyd verwandelt sich langsam in andere Verbindungen, wenn es in Kalziumhydroxydlösungen aufbewahrt wird (Tab. 32). Konzentrierte Ca-Hydroxydlösung (120 mg CaO in 100 cm³) verursacht eine reichliche Bildung regulärer Trialuminats; accessorisch bildet sich gleichfalls eine nicht unbedeutliche Menge hexagonales β -Tetraaluminat. Auch bei verdünnteren Kalziumhydroxydlösungen (80 mg CaO in 100 cm³) kommen dieselben Verhältnisse vor. Verdünnte Lösungen (40 und 20 mg CaO) wirken sehr langsam auf das Al-Hydroxyd ein. Hexagonale Kristalle entstehen, die oft zonal gebaute Kristallaggregate bilden. Da die Bestimmung der Lichtbrechung solcher Aggregate sehr schwierig ist, so konnte nur sicher nachgewiesen werden, dass α -Tetraaluminat unter den Produkten vorkommen.

40°. Die Reaktion zwischen Kalziumhydroxydlösungen und Al-Hydroxyd bei 40° spielt sich rasch ab. Die konzentrierte Kalziumhydroxydlösung (100 mg CaO in 100 cm³) verwandelt das Hydroxyd in reguläres Trialuminat und hexagonales Aluminat, dessen Lichtbrechung darauf hinweist, dass es β -Tetraaluminat sein dürfte. Eine etwas verdünntere Kalziumhydroxydlösung (60 mg CaO in 100 cm³) liefert dieselben Produkte regulärer Tri- und β -Tetraaluminat; neben diesen kommen jedoch auch Kristalle vor, deren ω - und ε -Lichtbrechung 1.548, bzw. 1.527 ist, was auf die Anwesenheit von α -Tetraaluminat-12-Hydrat deutet. Verdünnte Kalziumhydroxydlösungen (35 mg und 10 mg CaO in 100 cm³) lösen das Al-Hydroxyd nur auf; bei diesem Versuch wurden keine kristallinen Aluminate erhalten.

Diskussion über die Ergebnisse.

Bei der Kristallisation der übersättigten Kalziumaluminatlösungen müssen sich solche Bodenkörper ausscheiden, welche die aktuelle Beschaffenheit der Mutterlauge repräsentieren. Die Kristallisation führt eine Beseitigung gewis-

ser Komponenten und eine Konzentrationsveränderung des Systems mit sich, wodurch sich die Bedingungen der ersten Kristallisation verändern können. Demgemäss ist es möglich, dass die so erhaltenen Bodenkörper nicht immer einer wahren Stabilität gegenüber den betreffenden Lösungen entsprechen können. Die Bodenkörper sollten beim hinreichend langen Aufbewahren in der Mutterlauge sich derart ändern, dass die für die betreffende Konzentration charakteristischen Komponenten sich allmählich bilden. Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet sollen die Kristallisationserscheinungen die besten Belege für die Stabilität der sich dabei bildenden Bodenkörper liefern.

Es kann jedoch der Fall vorliegen, dass ein Bodenkörper, der sich während einer früheren Kristallisationsstufe bildet, nur sehr langsam von der Mutterlauge angegriffen wird; diese Reaktionsträgheit der Verbindung könnte, wenn nicht alle Bedingungen beachtet werden, als eine wirkliche Stabilität aufgefasst werden.

Die Bodenkörper, welche frisch bereiteten, stabilen oder metastabilen Lösungen bekannter Zusammensetzung zugesetzt werden, können auch anfangs mit diesen Lösungen rasch reagieren, und eine verhältnismässig starke Steigerung der Konzentration hervorrufen; nach dieser ersten Reaktion dagegen sollen diejenigen Umwandlungs- und Kristallisationsbedingungen hervortreten, die bei der Kristallisation der übersättigten, frisch hergestellten Lösungen zum Vorschein kommen.

In diesen beiden Fällen sollen sich die Bodenkörper ändern, oder solche sich neubildende Komponenten abscheiden, wodurch die weniger stabilen Verbindungen, den Forderungen der Phasenlehre gemäss, in mehr stabile dergleichen übergehen.

Nach der Phasenlehre gilt für ein System verschiedener Phasen, die sich im Gleichgewicht befinden, dass das thermodynamische Potential für jede der Phasen im System ein Minimum betragen muss.

Wenn die obigen Gesichtspunkte auf die Ergebnisse der Stabilität angewendet werden, so ist die Deutung der Erscheinungen nicht so einfach, dass man die Schlussfolgerungen nur mit Berücksichtigung aller präparativen Ergebnisse ziehen kann; vielmehr fordern die Angaben der Stabilität eine genauere Kenntnis der Eigenschaften des heterogenen Systems. Zum Teil dürften die Aufgaben nur durch Bestimmungen des Energieinhalts gewisser Teile des Systems gelöst werden können. Dieses Problem habe ich jedoch nicht zur Behandlung aufnehmen können. Bei der allgemeinen Diskussion können nur die obigen analytischen Ergebnisse in Betracht gezogen werden.

5°. Die Versuche bei 5° beschränken sich auf die Kristallisation der Lösungen. Aus diesen Versuchen dürften etwa dieselben Folgerungen gezogen werden, die bezüglich der Stabilität der Kristallisationsprodukte für 20° unten dargelegt werden. In einem Falle besteht ein Unterschied: die Lösungen des Gebietes G scheiden Monokalziumaluminat (5°) anstatt Al-Hydroxyd (20°) ab. Dieses Monoaluminat ist lange Zeit (zwei Monate) in seiner Mutterlauge aufbewahrt worden, ohne die Zusammensetzung zu verändern. Eine Bildung von Al-Hydroxyd auf Kosten des Monoaluminats, wie es bei den Lösungen bei

Tabelle 33.

Zusammenstellung der Ergebnisse über die Stabilität der Verbindungen gegenüber Kalziumaluminatlösungen bei 20°.

Aluminat	Konzentrations- gebiet mg CaO in 100 cm ³	Nachgewiesene Umwandlungsprodukte
<i>α</i> -Tetraaluminat	0—120	keine?
<i>β</i> -Tetraaluminat	0—120	keine?
hex. Trialuminat	33—120	{ <i>β</i> -Tetraaluminat, daneben etwas <i>α</i> -Aluminat
reg. Trialuminat	0—33	<i>α</i> -Tetraaluminat
Dialuminat, Monoaluminat u. Al-Hydroxyd	0—120 70—120 50—60 0—40	? { <i>β</i> -Tetraaluminat, daneben etwas <i>α</i> -Alu- minat bisweilen auch reg. Trialuminat <i>α</i> - und <i>β</i> -Tetraaluminat Al-Hydroxyd u. <i>α</i> -Tetraaluminat

20° vorkommt, kann in den Mutterlaugen des Monoaluminats bei 5° wahrscheinlich nur sehr langsam stattfinden. Das wichtigste Ergebnis ist das Feststellen der Existenz eines Monoaluminathydrats und die Kristallisation desjenigen bei 5°, was für die Kenntnis der Eigenschaften der Kalziumaluminatlösungen von gewisser Bedeutung ist.

20°. Die Stabilitätsverhältnisse der Verbindungen gegenüber Kalziumhydroxylösungen verschiedener Verdünnungen sind in Tab. 33 schematisch zusammengestellt worden.

Aus dieser Übersicht geht hervor, dass die kalkarmen Verbindungen durch Einwirkung von sowohl Kalziumhydroxylösungen als auch reinem Wasser zum Teil in *Tetraaluminat* übergeführt werden. Auffallend ist, dass die kalkreichste bekannte Verbindung, das Pentaaluminat (5 CaO · Al₂O₃ · 34 H₂O), nicht entsteht, sondern nur Verbindungen, die ein CaO weniger enthalten. Die Entstehungsbedingungen des Pentaaluminats deuten darauf hin, dass sich das Aluminat nur unter ganz besonderen Voraussetzungen, wahrscheinlich auch bei Anwesenheit von kleinen Mengen von Verunreinigungen (SO₃) zu bilden vermag. Ein solches Aluminat schon seit einiger Zeit bekannt (das rhombische Trialuminat, nach Travers u. Sehnoutka 1930). Man darf deshalb der Ansicht sein, dass das Tetraaluminat die kalkreichste Verbindung ist, die durch Behandlung von Ca-Al-Verbindungen mit Kalziumhydroxylösungen bei 20° entstehen kann.

Die zweite Frage betreffs des Tetraaluminats ist, welches von den beiden Tetraaluminaten die stabilste Verbindung gegenüber Kalziumhydroxylösungen bei 20° repräsentiert. Versuche wurden sowohl mit dem *α*-Tetraaluminat, als auch mit kleinen Mengen von *β*-Tetraaluminat angestellt. Eine sichere Umwandlung des einen Aluminats in das andere wurde nicht nachgewiesen. Aus diesen Ergebnissen dürfte hervorgehen, entweder dass das thermodynamische

Folgende Möglichkeiten zur Erklärung der verschiedenartig verlaufenden Kristallisation dürften in Betracht kommen:

die verschiedenartige Löslichkeit der Verbindungen; sie wird durch die chemische Natur der Verbindungen oder sekundäre Eigenschaften (Korngrösse, Beschaffenheit der Oberflächen der Substanzkörner u. dergl.) bedingt; das eventuelle Vorkommen von Kristallisationskeimen.

Die fraglichen Ausgangsverbindungen können Ionen verschiedener Art liefern; dadurch kann das Verhalten verschiedener Verbindungen erklärt werden. Für das Verhalten des Monoaluminats oder des Dialuminats, wenn diese von verschiedenen Präparaten herrühren, ist diese Erklärung ungenügend, da ein Unterscheiden entweder auf mikroskopisch-optischem oder auf röntgenographischem Wege möglich ist. Die Korngrösse spielt eine wesentliche Rolle, wenn, wie im vorliegenden Falle, eine feste und eine flüssige Phase langsam reagieren. Rings um die Körner bilden sich dabei konzentrierte Lösungsschichten, wo die betreffende Reaktion stattfindet. Bezüglich des Kristallisationsdiagramms der Lösungen bei 20° könnte erwartet werden, dass die Lösungsschichten der nicht zu sehr verdünnten Lösungen um die Körner eine den Lösungen des Gebietes C entsprechende Konzentration haben sollen; dadurch wird die Entstehungsbedingung des regulären Trialuminats erklärt. Indessen dürften die Lösungsschichten, die sich um die viel grösseren Körner des grobkristallinen Präparats des Dialuminats bilden, die Umwandlung in reguläres Trialuminat nicht befördern.

Wenn sich die Reaktion zwischen den kalkarmen Verbindungen und der Kalziumhydroxyldlösung abspielt, so sollte man erwarten können, dass nur die Verbindung, die dem kleinsten thermodynamischen Potential in dem System entspricht, entstehen würde. Da die Bodenkörper nicht nur α - und β -Trialuminate, sondern auch Trialuminat enthalten, dürfte die Erklärung für die Mischung so vieler Verbindungen in der Beschaffenheit der Lösungen zu suchen sein. Es ist offenbar, dass sich die kalkarmen Verbindungen verhältnismässig reichlicher in den Flüssigkeiten auflösen müssen, als die Tetra- und Trialuminate, wie es auch bei verdünnteren Kalziumhydroxydlösungen nachgewiesen wurde. Demgemäss entstehen Lösungen, die als übersättigt aufzufassen sind, und diese scheiden dann aus mehreren Verbindungen bestehende Bodenkörper derart ab, wie betreffs der Kristallisation der reinen Lösungen beschrieben wurde.

Wie oben hervorgehoben wurde, können die Aluminate nur selten ganz rein erhalten werden. Besonders gilt dies für sehr feinkörnige Präparate, die aus stark übersättigten Lösungen kristallisieren; diese enthalten fast immer Al-Hydroxyd als Gel oder sehr kleine Körner. Da aus dem Al-Hydroxyd bei Einwirkung nicht zu sehr verdünnter Kalziumhydroxydlösungen immer reguläres Trialuminat gebildet wurde, so liegt die Möglichkeit vor, dass eine Beimengung von Al-Hydroxyd in dem Monoaluminat und den Dialuminatpräparaten die Trialuminatbildung derart befördern würde, dass die aus dem Hydroxyd eventuell entstandenen Trialuminatkristalle als Keime fortgesetzter Kristallisation dieses Aluminats dienen könnten. Direkte Versuche diese Überlegung

zu bestätigen, versagen, da geeignete Versuchssubstanzen nicht hergestellt werden konnten.

Bezüglich der Umwandlung der Verbindungen bei Einwirkung nicht zu verdünnter Kalziumhydroxydlösungen auf die Aluminate können die Ergebnisse so zusammengefasst werden, dass die sich neubildenden Verbindungen immer nach den in dem Kristallisationsdiagramm dargelegten Kristallisationsbedingungen entstehen. Der Dualismus, der in zwei möglichen Wegen der Kristallisation zum Ausdruck kommt, dürfte am wahrscheinlichsten auf geringen Schwankungen der Eigenschaften der Präparate beruhen. Die Entstehung des regulären Trialuminats erklärt sich aus einer Konzentrationsüberschreitung von dem Kristallisationsgebiete A bis zu dem Gebiete C.

Die kalkarmen Verbindungen reagieren mit verdünnten Kalziumhydroxydlösungen und reinem Wasser derart, dass eine Spaltung hervorgerufen wird. Al-Hydroxyd schlägt sich immer nieder, und als kristallines Produkt bildet sich α -Tetraaluminat. Bei näherer Betrachtung kann man die Entstehungsbedingungen der sich neubildenden Produkte am besten durch die Ergebnisse der Kristallisation der reinen Aluminatlösungen klarlegen. Für das Dialuminat gilt, dass die Flüssigkeitsschichten um die Körner Aluminatlösungen einer solchen Konzentration enthalten, die grösser ist als die kleinste, bei welcher sich Bodenkörper abscheiden können. Diese Lösungen entstehen rasch und besitzen eine Konzentration, die einer Lösung des Gebietes A entspricht. Es liegt deshalb eine Neigung vor, neue Bodenkörper abzuschneiden. Für das Dialuminat ist dieses neukristallisierende Produkt Tetraaluminat, und der Überschuss an Al_2O_3 schlägt als Al-Hydroxyd nieder. Bei der Auflösung des Monoaluminats in Wasser sollen auch diese Verhältnisse herrschen; es ist jedoch nicht praktisch ausführbar, eine solche Konzentration der Lösungen nachzuweisen, da die Lösungen von den individuellen Eigenschaften der Präparate stark abhängig sind. Die Erklärung dürfte darin gesucht werden, dass die oben erwähnte Spaltung beim Monoaluminat schon beim ersten Berühren mit dem Wasser eintritt. Dabei werden die Körner des Aluminat von einem hindernden Schicht umhüllt, welche die spaltende Wirkung des Wassers mehr oder weniger abschwächt.

Die Untersuchung über die *Lösungsvorgänge* der Aluminate in reinem Wasser und verdünnten Kalziumhydroxydlösungen zeigt, dass die Konzentrationen, die bei der Auflösung erreicht werden, ganz andere Werte haben, als diejenigen, die durch Kristallisation der Aluminatlösungen als Endkonzentration anzusehen sind. Wenn die Aluminate eine geringere Menge Kalk enthalten (Di- und Monoaluminat), so werden die Bodenkörper unter Bildung von Al-Hydroxyd und dem für diese Lösung stabilsten Aluminat, dem α -Tetraaluminat, allmählich weitgehend gespalten. Die Endkonzentration ist deshalb von den relativen Mengen Aluminat-Wasser abhängig. Bei dem regulären Trialuminat kommt eine derartige Spaltung nicht vor; das Trialuminat bleibt unzerlegt zurück. Wenn die Lösungen der Tetra- und Trialuminat mit den Kristallisationslösungen bei 20° verglichen werden, zeigt es sich, dass bei der maximalen Konzentration der Tetra- und Trialuminatlösungen keine

Kristallisationsbedingungen vorhanden sein können, da die gelösten Mengen der fraglichen Aluminat e nicht die Konzentration erreichen, bei welcher sich neue Bodenkörper abscheiden können.

Aus den Versuchen lässt sich den Schluss ziehen, dass das reguläre Tri- und die Tetraaluminat e ein stabiles oder metastabiles Gleichgewicht mit verdünnten Kalziumhydroxydlösungen und dem reinen Wasser erreichen können, sodass die erreichte maximale Konzentration der einwirkenden Lösungen als konstant aufzufassen ist. Für die Di- und Monoaluminat e kann eine solche Löslichkeit nicht definiert werden; diese Bodenkörper ändern ihren Charakter durch die Spaltung, und infolgedessen besteht hier keine Voraussetzung für eine wirkliche Löslichkeit.

Die zweite Hauptfrage ist, welche *Schlussfolgerungen* hinsichtlich der Stabilität der Lösungen und der Bodenkörper *aus den Ergebnissen der Kristallisation der Lösungen bei 20°* zu ziehen sind.

Die im zweiten Abschnitt erwähnten Verhältnisse bei der Kristallisation der Lösungen zeigen, dass man auf Grund der Kenntnis der Art der kristallisierenden Verbindungen und der durch einfache Analysen festgestellten Konzentration der Lösungen allein, nicht sicher schliessen kann, ob der betreffende Bodenkörper einem wahren Gleichgewicht entsprechen kann; vielmehr ist wie oben mehrmals hervorgehoben wurde die Frage entscheidend, in welcher Weise der Bodenkörper entstanden ist.

Die Lösungen des Gebietes A scheiden fast reines Tetraaluminat aus. Die konzentrierten und die verdünnten Lösungen scheiden β -bzw. α -Tetraaluminat aus. Wenn die zuerst sich bildenden Bodenkörper aus den Lösungen entfernt werden, kristallisieren aufs neue kleine Mengen derselben Kristallart. Diese konnten mehrere Monate in ihrer Mutterlauge aufbewahrt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Die Mutterlauge besitzen immer eine verhältnismässig geringe Anfangskonzentration von Al. Es bestehen dann dieselben Bedingungen für die wahrscheinliche Stabilität der Bodenkörper, die schon bei der Entstehung der α - und β -Tetraaluminat e aus kalkärmeren Aluminat en und Kalziumhydroxydlösungen gefunden wurden; vorzugsweise entsteht also aus konzentrierten Kalziumhydroxydlösungen β -Aluminat und aus verdünnten Lösungen α -Aluminat. Bei diesen Lösungen liegt ein wahrscheinliches Gleichgewicht vor.

Die Verhältnisse werden andersartig, wenn die Anfangslösungen grössere Al-Mengen enthalten. Dabei bilden sich Bodenkörper, die auch andere Aluminat e als Tetraaluminat enthalten. Das prozentuell überwiegende Aluminat neben dem Tetraaluminat ist im allgemeinen das Dialuminat. Die Kristallisation der Bodenkörper hört auf, ehe die geringste Konzentration, bei der sich Bodenkörper überhaupt bilden können, erreicht ist. In den meisten Fällen lässt sich eine geringere neue Menge Bodenkörper, die durchschnittlich etwa denselben oder einen noch geringeren Kalkgehalt besitzen, beim Aufbewahren der abgeheberten Lösungen erhalten. Auch andere Versuche — Schütteln der Lösungen, wenn der grösste Teil der entstandenen Bodenkörper vorher beseitigt wurde — zeigen, dass sowohl die Zusammensetzung der Bodenkörper, als auch

Tabelle 34.

Zusammenstellung über die Ergebnisse der Stabilität der Verbindungen gegenüber Kalziumhydroxylösungen bei 40°.

Aluminat	Konzentrations- gebiet mg CaO in 100 cm ³	Nachgewiesene Umwandlungsprodukte
α -Tetraaluminat	0—100	keine?
β -Tetraaluminat	0—100	keine?
hex. Trialuminat	33—100	β -Tetraaluminat + etwas α -Aluminat
	0—33	α -Tetraaluminat
reg. Trialuminat	0—100	?
Dialuminat	33—100	{ reg. Trialuminat, etwas β -Tetraaluminat, α -Tetraaluminat-1,2-Hydrat
Al-Hydroxyd	0—33	{ α -Tetraaluminat, α -Aluminat- -1,2-Hydrat Al-Hydroxyd

die der Lösung eine solche Veränderung erleidet, die als ein sehr langsames Sterben nach wahren Gleichgewicht aufgefasst werden könnte. Ein typisches Beispiel für diese Verhältnisse wurde oben (S. 35) besprochen. Diese Eigenschaft ist sehr charakteristisch für die Lösungen bei 20°. Da nun die Endkonzentration nach beendeter Kristallisation in keiner Weise der geringsten erreichbaren Konzentration entsprechen kann, so müssen den Lösungen andere Eigenschaften zukommen als denjenigen, die aus eine einfache, präparative Prüfung geschlossen werden können. Hierbei kommt in Betracht, ob die Lösungen als eine metastabile oder eine rein kolloiddisperse Phase aufzufassen sind. Im fünften Abschnitt wird gezeigt, dass der kolloiddisperse Teil des anwesenden Al-Hydroxyds nur sehr unbedeutend sein kann; die Erklärung dürfte daher in einer Metastabilität zu suchen sein.

Den Lösungen, welche dem Konzentrationsgebiete G entsprechen, kommt die besondere Eigenschaft zu, Al-Hydroxyd abcheiden zu können. Die freiwillige Spaltung des gelösten Aluminats unter Bildung von Di- und Tetraaluminat dürfte kaum von der Kristallisation der übersättigten Lösungen der anderen Konzentrationsgebiete wesensverschieden sein. Die Endkonzentrationen derjenigen Lösungen, die nach langem Aufbewahren erhalten werden, sind innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes verteilt. Vom Gesichtspunkte der Stabilität aus betrachtet, hätte man erwarten können, dass alle Endlösungen dieselbe Konzentration erreichen würden. Die Bodenkörper bestehen aber aus mehreren Phasen, Dialuminat und mehreren Formen von Al-Hydroxyd, mitunter auch Tetraaluminat. Bei zwei festen Phasen könnte man erwarten, dass die Mutterlaugen und Bodenkörper einem invarianten System entsprechen. Das Vorhandensein noch weiterer Phasen kann dazu mitwirken, dass die Endkonzentrationen längs der Linie *b—e* (Fig. 3) gestreut werden; jene metastabilen Eigenschaften sollen jedoch auch bei den Endlösungen des Gebietes G überwiegen.

40°. Die Ergebnisse, die bezüglich der reinen *Aluminate beim Aufbewahren in Kalziumhydroxydlösungen* verschiedener Verdünnungen gefunden wurden, sind in Tab. 34 schematisch zusammengestellt.

Das α -Tetraaluminat wird beim Aufbewahren in den Lösungen nicht wesentlich verändert; eine Umwandlung eines geringen Teils der Bodenkörper in α -Tetraaluminat-12-Hydrat findet statt, andere neue Bodenkörper können aber nicht nachgewiesen werden. Das β -Tetraaluminat verändert sich dagegen gar nicht, auch nicht das reguläre Trialuminat; die Frage, welche von dieser Verbindungen die stabilste ist, können die Versuche nicht beantworten.

Das hexagonale Trialuminat scheint nicht stabil zu sein: es wandelt sich in α - und β -Tetraaluminat um.

Das Dialuminat und das Al-Hydroxyd liefern reguläres Trialuminat mit α - und β -Tetraaluminaten gemischt, wenn nicht zu sehr verdünnte Kalziumhydroxydlösungen verwendet werden. Das Dialuminat wird vom reinen Wasser gespalten, so dass Al-Hydroxyd und α -Tetraaluminat entstehen. Die Erklärung dieser Umwandlung der reinen Verbindungen in gemischte Produkte dürfte in denselben Verhältnissen gesucht werden, die bezüglich der Reaktion zwischen den Aluminaten und den Lösungen bei 20° angeführt wurden.

Die *Schlussfolgerungen* betreffs der Stabilität, die aus den *Kristallisationsversuchen* der Lösungen bei 40° zu ziehen sind, sind etwas eindeutiger als diejenigen bei 20°.

Die Lösungen des als A bezeichneten Gebiets geben Tetraaluminat, das später nicht umgewandelt wird.

Ob das Tetraaluminat als die stabile Verbindung aufzufassen sei, oder ob eine fragile Umwandlung durch die Resistenz der Kristalle nur sehr erschwert wird, ist nicht möglich zu entscheiden.

Aus den Lösungen der anderen Gebiete kristallisieren die Bodenkörper stufenweise. Da die erste Stufe immer hauptsächlich Tetraaluminat und die späteren Stufen immer kalkärmere Aluminate absetzen, so würden nach diesen Ergebnissen die später entstehenden, kalkärmeren Verbindungen als die gegenüber den so erhaltenen Lösungen stabileren Verbindungen aufzufassen sein.

Die Bodenkörper der späteren Kristallisationsstufen kennzeichnen sich dadurch, dass sie immer aus Produkten von durchschnittlich niedrigerem Kalkgehalt als demjenigen des Tetraaluminats bestehen; sie enthalten nur selten eine einzige Verbindung, sondern fast immer zwei oder mehrere. Von dem Gesichtspunkte der Stabilität aus betrachtet, sollen die Kristallisationserscheinungen der Bodenkörper hier in zwei Arten geteilt werden; die eine spielt sich rasch ab, während die andere sehr langsam verläuft. Die erstere repräsentiert eine Ausscheidung der Bodenkörper entweder auf Grund einer Übersättigung, die durch Mischung der Flüssigkeiten primär vorhanden ist, oder auch auf Grund einer Spaltung des gelösten Aluminats, wodurch neue Kristallisationsbedingungen hervorgerufen werden. Die letztere Art der Erscheinungen bezieht sich auf eine sehr langsam verlaufende Reaktion des gelösten Aluminats.

Es wurde oben hervorgehoben, dass alle Reaktionen, die eine Kristallisation

von regulärem Trialuminat mit sich führen, wahrscheinlich derart aufzufassen sind, als ob das Dialuminat primär entsteht und dann sekundär in reguläres Trialuminat umgewandelt wird. Sehr gut wird diese Reaktion durch die Analysen über die Kristallisationsstufen der Monoaluminatlösungen beleuchtet. Wenn das Dialuminat innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes mehr oder weniger rasch in reguläres Trialuminat umgewandelt wird, liegen nach beendigter Kristallisation des Trialuminats solche Lösungen vor, die scheinbar im Gleichgewicht mit dem Trialuminat sind. Wenn die entstandenen Bodenkörper beseitigt werden, bildet sich eine kleine Menge neuer Bodenkörper, falls die Al-Endkonzentration nicht zu gering ist. Dieser neue Bodenkörper enthält immer hexagonale Di- und Tetraaluminat, neben etwas regulärem Trialuminat. Die fraglichen Bodenkörper zeigen also, dass die Lösung nicht im wahren Gleichgewicht mit den Bodenkörpern der früheren Kristallisationsstufen sein kann.

Wenn die Bodenkörper von Zeit zu Zeit beseitigt werden, hört die Bildung des regulären Trialuminats schon früher auf, als bei der niedrigsten Konzentration der ungestörten Kristallisation; es bilden sich danach immer kleine Mengen hexagonaler Di- und Tetraaluminat, und die Konzentrationsverminderung schreitet viel langsamer fort, als wenn sich das reguläre Tetraaluminat bildet. Man könnte erwarten, dass die Kristalle des regulären Trialuminats als Kristallkeime auftreten sollten, sodass aus einer Lösung, welche die hexagonale Aluminat abscheidet, durch Zusatz von regulärem Trialuminat aufs neue eine Menge regulären Trialuminats kristallisieren könnte. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass trotz des Zusatzes von regulärem Trialuminat zu den fraglichen Lösungen die angefangene Bildung hexagonaler Di- und Tetraaluminat dadurch nicht verhindert wird. Die Lösung ist nach Beseitigung des einmal entstandenen regulären Trialuminats in eine andere Kristallisationsstufe gebracht worden.

Unter dem Gesichtspunkte der Stabilität betrachtet, können diese Lösungen, die hexagonale Aluminat als letzte Produkte abscheiden, nur so aufgefasst werden, dass bei der in der Lösung sich langsam abspielenden Reaktion diejenigen Bodenkörper abgeschieden werden, die für die betreffenden Bedingungen als die stabilsten anzusehen sind. Die sich abscheidenden Verbindungen sind fast immer zwei, Di- und Tetraaluminat, daneben oft Al-Hydroxyd; die letztere Verbindung gehört jedoch den späteren Kristallisationsstufen an. Da in dessen der Gehalt der Bodenkörper an Tetraaluminat in dem Masse zunimmt, wie die Kristallisation der letzten Stufe fortschreitet, und dazu kommt, dass das Dialuminat bei Einwirkung von reinem Wasser in Tetraaluminat umgewandelt wird, so dürfte das Tetraaluminat als die stabilere Verbindung betrachtet werden können.

Beim Vergleich der obigen Ergebnisse mit denjenigen, die durch Behandlung der kalkarmen Aluminiumverbindungen mit Kalziumhydroxydlösungen erhalten wurden, findet man also, dass die Hauptzüge der beiden Reaktionen gemeinsam sind.

90°. Die Stabilität der reinen Kalziumaluminat gegen Kalziumhydroxydlösungen bei 90° konnte nicht geprüft werden; die Schlussfolgerungen, die hier angeführt werden, sind diejenigen, die man aus den *Kristallisationserscheinungen* ziehen kann.

Aus den Lösungen verschiedener Konzentration wird immer das reguläre Trialuminat als Endkomponente der kristallinen Aluminat erhalten. Das α -Tetraaluminat-12-Hydrat kommt zwar auch spärlich vor; dieses Vorkommen dürfte auf besonderen Bildungsbedingungen beruhen, und das fragile Aluminat wandelt sich wahrscheinlich nur äusserst langsam in andere Verbindungen um; von dem Tetraaluminat kann hier abgesehen werden. Die Lösungen, welche grössere Al-Konzentration enthalten, liefern in den ersten Kristallisationsstufen oft Dialuminat. Dieses Dialuminat wandelt sich in reguläres Trialuminat um, ganz in derselben Weise, wie schon bezüglich der Kristallisation bei 40° beschrieben wurde.

Bei 90° treten jedoch als letztkristallisierende Komponenten keine hexagonalen Aluminat auf, sondern die Bodenkörper enthalten nur das reguläre Trialuminat. Die Lösungen der Gebiete D und G liefern auch Al-Hydroxyd als mikrokristalline Aggregate. Da aus den letzteren Lösungen sich zwei festen Phasen (Dialuminat bzw. reguläres Trialuminat und Al-Hydroxyd) immer als Bodenkörper ausscheiden, so besteht damit die Voraussetzung für ein invariantes System. Wenn sich der eine Bodenkörper nicht mehr bildet — im vorliegenden Falle gilt dies für dem Al-Hydroxyd — so erreichen die Lösungen einen Zustand, worin nur das reguläre Trialuminat kristallisiert. Man muss deshalb dieses als die Verbindung auffassen, die gegenüber den Lösungen, die den grössten Teil ihres Kristallisationsvermögens verloren haben, die stabilste Verbindung ist.

In welchem Grade sind die Regeln der Phasenlehre auf die Eigenschaften der Lösungen anwendbar?

Die komplizierten Verhältnisse der Bodenkörper zu den Lösungen haben mehrere Überlegungen veranlasst, wobei die Phasenlehre auf das System angewendet worden ist. Die einwandfreie Anwendung der Phasenregel kann nur durch Prüfung solcher Ergebnisse erreicht werden, die durch sorgfältige Ausschaltung ungewünschter Beeinflussung und genaue Wertschätzung der Resultate bei den Versuchen erhalten werden. Die eingehendere Diskussion über die Phasenregel wird hier durch die Umstände veranlasst, dass die Regel auf die chemischen oft vieldeutigen Eigenschaften der Ca-Aluminat angewendet worden ist.

Schlussfolgerungen, die sich auf ein Gleichgewicht zwischen Bodenkörpern und Lösung gründen, findet man in mehreren Arbeiten. So hat Lafuma (1925) für die Beständigkeit des Tetraaluminats bei 20° eine untere Kalkkonzentration von etwa 108 mg CaO in 100 cm³ wahrgenommen; in derselben Weise fanden Kühl, Thilo u. Chi (1933) die untere Konzentrationsgrenze für Dialuminat von 11 mg Al₂O₃ und 36 mg CaO. Polheim (1935) hat auf Grund sei-

ner Versuche eine Reihe Stabilitätsgrenzen für die Aluminhydratre aufstellt. Er schliesst aus seinen Versuchen, dass die Tetra-, Tri- und Dialuminate die unteren Konzentrationen von bzw. 0.3 mg Al_2O_3 u. 107 mg CaO, 8 mg Al_2O_3 u. 56 mg CaO und 10.9 mg Al_2O_3 u. 36 mg CaO für ihre Beständigkeit fordern, welche Zahlen genau mit den von Lafuma (1925) und Kühl, Thilo u. Chi (1933) für die hydrolytische Spaltung des Tetra- bzw. Dialuminats angegebenen Werten übereinstimmen. Polheim setzt voraus, dass sich ein Gleichgewicht einstellt, wenn die Anhydroaluminat mit Ca-Hydroxydösungen verschiedener Verdünnungen geschüttelt werden. Die Ergebnisse von Polheim sind von Nacken u. Mosebach (1935) eingehend diskutiert worden; was der Ergebnisse von Lafuma (1925) und von Kühl, Thilo u. Chi (1933) betrifft, so lassen sich dieselben Überlegungen anwenden. Nacken u. Mosebach weisen darauf hin, dass die Versuche von Polheim kongruent gelöste Stoffe erfordern, wenn sie in Übereinstimmung mit den Polheim'schen Überlegungen stehen sollen. Die eigenen Versuche von Nacken u. Mosebach beabsichtigen, das Gleichgewicht einer Lösung von $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ klarzulegen. Diese Forscher schüttelten Anhydrotrialuminat mit Wasser bei 23° und nahmen an, dass sich das entstehende Trialuminat hexahydrat kongruent auflöst und nach 54-tägigem Schütteln in Gleichgewicht mit der Mutterlauge gebracht wird. Sie diskutieren auch die Eigenschaften der Lösungsschichten, die um die Anhydrokörner entstehen, etwa in derselben Weise, wie sie vom Verf. (1933 b, c, 1934) beurteilt wurden, jedoch ohne Berücksichtigung der Kristallisationseigenschaften der Lösungen. Zu den Überlegungen dieser Art gehören wahrscheinlich die Angaben von Lea u. Bessey (Lea u. Desch 1935, S. 153), die das Gleichgewicht zwischen regulärem Trialuminat, Anhydroverbindung und Lösung behandeln; die nur kurz und hauptsächlich als Diagramm wiedergegebenen Resultate lassen sich nicht eingehender besprechen.

Nimmt man an, dass die Lösungen in bezug auf einen anwesenden Bodenkörper gesättigt sind, so entsteht die Frage, ob sich die Lösungen in Gleichgewicht befinden. Wenn also die Bodenkörper beseitigt werden, so soll die Lösung unverändert bleiben, oder höchstens kleine Mengen derjenigen Bodenkörper entstehen, die früher entfernt wurden, da die normale Löslichkeit der Verbindung durch Anwesenheit sehr kleiner Kristalle überschritten werden kann. Wenn die Lösungen, die man bei 5° und 20° durch Mischungen von Lösungen grosser Konzentration erhält, in dieser Weise behandelt werden, bekommt man immer als letzte Fraktion α -Tetraaluminat. Die Lösungen können dabei monatlang in Berührung mit z. B. Dialuminat gewesen sein; die Bodenkörper verändern sich während dieser Zeit sehr unbedeutend. Von diesem Gesichtspunkte aus müssen die Versuche von Nacken u. Mosebach betrachtet werden; die frisch bereiteten Lösungen derartiger, recht grosser Konzentration (etwa 20 mg Al_2O_3 und 40 mg CaO in 100 cm^3) haben immer α -Tetraaluminat bei der in dieser Arbeit erwähnten Kristallisation geliefert.

Andererseits, wenn man das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörpern derart zu erreichen sucht, dass der reinen, festen Verbindung eine solche Lösung zugesetzt wird, welche die Konzentration der fraglichen Lösung steigert, so ist

die rasche Entstehung des Gleichgewichts von der Resistenz gegen Umwandlungen und von der Auflösungs geschwindigkeit der Verbindung abhängig. Setzt man eine Kongruenz der Auflösung voraus, so kann man in dieser Weise eindeutiger Ergebnisse erreichen, als wenn eine Kristallisation aus übersättigten Lösungen verwendet wird. Die gesättigten Lösungen von Tetra- und regulärem Trialuminat bei 20° scheinen die Eigenschaften echter, kongruent gesättigter Lösungen zu besitzen; es wurde keine so grosse Konzentration gefunden, als die von Nacken und Mosebach angegebene. Die eine dieser beiden Verbindungen — wahrscheinlich die erstere — muss jedoch die stabilste sein, wie schon oben bemerkt wurde.

Nimmt man Auflösungen der anderen Aluminate bei 20° vor, so tritt ihre Instabilität gegenüber Lösungen auffallend hervor. Hinsichtlich der Bildung des hexagonalen Trialuminats und derjenigen des Di- und Monoaluminats bei niedrigeren Temperaturen von 5°—40° gilt also nicht die Phasenregel für Lösungen, die in Gleichgewicht mit der fraglichen festen Phase sind.

Falls die letzterwähnten kalkarmen Aluminate oder das Al-Hydroxyd mit Kalkwasser verschiedener Verdünnung behandelt werden, so bildet sich — je nach der Konzentration — die stabilste Verbindung in Übereinstimmung mit der Phasenregel. Es kommen jedoch oft auffallende Löslichkeitsüberschreitungen vor, welche die Resultate weniger eindeutig machen können.

Wenn eine Lösung vorhanden ist, die Tetraaluminat und Al-Hydroxyd aus geschieden hat (entstanden z. B. aus Dialuminat und reinem Wasser bei 20°), und diese Lösung bei niedriger Temperatur isotherm eingedampft gedacht wird, so hat man zwei Fälle zu beachten. Ist die Proportion in der Lösung Al_2O_3 : $\text{CaO} = 1 : < 4$, so muss das Tetraaluminat kristallisieren; die Lösung wird dadurch ärmer an Ca und Al-Hydroxyd soll sich bilden. Andererseits, wenn die Proportion Al_2O_3 : $\text{CaO} = 1 : > 4$ ist und die Bodenkörper Al-Hydroxyd enthalten, so steigert sich die Konzentration, wodurch Al-Hydroxyd aus den Bodenkörpern gelöst wird. Wenn dagegen das Dialuminat hinreichend lange Zeit bei 20° mit Wasser geschüttelt wird, so sollte zuletzt ein wahres Gleichgewicht zwischen der Lösung und den Bodenkörpern Tetraaluminat-Al-Hydroxyd eintreten; es sollte dann ein bei 20° invarianter Punkt vorliegen.

Werden die experimentellen Belege beachtet, so ist die Trägheit, mit welcher sich das System bei veränderten Bedingungen anpasst, von entscheidender Bedeutung. Ein isothermes Eindampfen der Lösung bei 5°, 20° und 40° kann anfangs nur eine mässige Kristallisation von Tetraaluminat bewirken; erst wenn die Konzentration grössere Beträge erreicht hat, scheiden sich Bodenkörper ab. Von diesem Verhältnis abgesehen, können die nicht kristallinen Phasen nicht eindeutig als Al-Hydroxyd definiert werden, da immer mehrere Formen von Al-Hydroxyd entstehen können. Näher man sich bei 5°, 20°, 40° aus den Al-reicheren Lösungen dem eventuellen invarianten Punkt Tetraaluminat—Al-Hydroxyd—Lösung, so besitzt die Konzentration der so erhaltenen Endlösungen eine auffallende Verbreitung, die in den Dreieckdiagrammen durch die Linie ϕ — e repräsentiert wird, was einem wahren Gleichgewicht nicht entsprechen kann. In diesem Falle ist auch zu bemerken, dass

die solcherweise entstandenen Bodenkörper gewöhnlich Dialuminat enthalten, was also dem System noch eine Phase zuführt.

Die stark übersättigten Lösungen, deren Anfangskonzentration die molare Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 2-3$ ist, liefern bei 20° hauptsächlich Dialuminat als Bodenkörper; sowohl die Lösungen als auch die Bodenkörper, die innerhalb kurzer Zeit entstanden sind, ändern sich bei andauerndem Aufbewahren sehr unbeträchtlich. Da das Tetraaluminat als kristalliner Bodenkörper dieser Endkonzentration der Lösungen entspricht, so könnte man erwarten, dass sich das Dialuminat in Al-Hydroxyd und Tetraaluminat umwandeln sollte. Diese Reaktion spielt sich jedoch während mehrerer Monate nicht in grossem Umfang ab; der Bodenkörper Dialuminat scheint gegenüber der Lösung stabil zu sein. Dass jedoch diese Stabilität nur scheinbar ist, wurde oben mehrmals betont. Die Erklärung der Metastabilität muss darin gesucht werden, dass das Dialuminat, das hauptsächlich als sehr kleine Kristalle vorhanden ist, die Umwandlung der umgebenden Lösung stark verzögert; die Möglichkeit liegt dann vor, dass die Lösung besondere Molekül- oder Ionengattungen enthält, wodurch die Metastabilität bedingt ist. Unter diesem Gesichtspunkte betrachtet, müssen die auffallenden Ergebnisse, die Nacken u. Mosebach bezüglich des regulären Trialuminats gegenüber den Lösungen erhielten, durch Annahme eines metastabilen Zustands erklärt werden; dazu kommt die grosse Reaktionsträgheit des regulären Trialuminats, die bedeutend grösser ist, als diejenige des Dialuminats. Ein gleichartiges Verhältnis dürfte auch bei dem Kristallisieren des Monoaluminats ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) bei 5° herrschen, weil sich diese sehr instabile Verbindung aus den Lösungen bei niedriger Temperatur überhaupt zu bilden vermag.

Wenn man diese Überlegungen zusammenfasst, so kann man sie auch derart kurz ausdrücken, dass die Regeln der Phasenlehre nur mit grösster Vorsicht auf die experimentellen Resultate angewendet werden sollen. Auch wenn eine während Monate bei Anwesenheit von Bodenkörpern unveränderte Konzentration vorzuliegen scheint, so ist es nicht hinreichend, das System so zu beurteilen, als ob es in Gleichgewicht wäre, sondern es soll immer unter mehreren Gesichtspunkten geprüft werden. Die Trägheit der Umwandlungen der Bodenkörper und die schwache Kristallisationsfähigkeit sehr verdünnter Lösungen verweisen die Resultate, wenn man ein wahres Gleichgewicht, wie z. B. invariante Punkte oder wahre Löslichkeit, aufsuchen will.

Vierter Abschnitt.

Die Hydratisierung der Anhydrokalkziumaluminat.

Historisches und Fragestellung.

Die Reaktionen zwischen den Anhydroaluminaten und dem Wasser sind von praktischem Gesichtspunkte aus betrachtet von besonderer Bedeutung. Die Reaktionen des abbindenden Zements müssen sich auf die Hydratisierung der Ca-Aluminate beziehen, da diese ein Hauptbestandteil (Aluminatzement) oder eine wichtige, obwohl quantitativ untergeordnete Komponente (Portlandzement) desselben sind. Aus diesen Gründen sind die Hydratisierung der Anhydroaluminat und die dabei entstehenden Produkte von mehreren Forschern untersucht worden.

Die Frage der Hydratisierung von Kalziumaluminaten ist von einer ganzen Reihe Forscher behandelt worden (Le Chatelier 1887, North 1909, Klein u. Phillips 1914, Bates u. Klein 1916, Bates 1921, Pulvrich u. Linck 1924, Radeff 1925, Lerch u. Bogue 1926, 1934, Kühl, Wang, Berchem u. Kempfle 1931, Koyanagi 1931 u. 1933, Schwiete u. v. Gronow 1932, Berger 1933, Verf. 1933b, c, Nacken u. Mosebach 1935b u. a.). Die meisten ihrer Veröffentlichungen beziehen sich auf die Hydratisierung des Zements und viele der Angaben widersprechen sich gegenseitig; hier können nur die wichtigsten Ergebnisse kurz besprochen werden.

Le Chatelier hat zuerst die Bedeutung des Aluminats in Portlandzement ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) hervorgehoben, indem er die Möglichkeit der Bildung des Tetraaluminathydrats nachgewiesen hat. Auch Pulvrich u. Linck, Radeff, Lerch u. Bogue haben diese Frage untersucht; sie wiesen ein Trialuminathydrat nach, wenn die Anhydroverbindung $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ hydratisiert wurde. Thorvaldson, Grace u. Vigfusson (1929) haben, wie früher erwähnt wurde, diese Hydratisierung bezüglich der Bodenkörperbildungen untersucht. Die Untersuchung der Hydratisierung der Aluminate in Aluminatzement ist von Kühl u. Berchem, sowie von Koyanagi und Verf. beschrieben worden; das sich bei 20° bildende kristalline Produkt ist als Dialuminat sicher bestimmt worden; die Gele, die sich bei 20° gleichzeitig bilden, sind Al-Hydroxyd und ein Monoaluminathydrat (Assarsson). Schwiete und v. Gronow haben auch die Reaktion des Al-Zements mit Wasser als eine hydrolytische Spaltung von Anhydroaluminat in Dialuminathydrat und Al-Hydroxyd nachgewiesen.

Die Hydratisierung der reinen Aluminate ist vor allem von North und Wells untersucht worden. North hatte 1909 eine rationale Untersuchung des Hydratisierungsvorgangs angefangen; um diese Zeit sind indessen die ersten Arbeiten aus dem Geophysical Laboratory of the Carnegie Institute über das System $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ erschienen. Weil die Zusammensetzung sämtlicher Anhydrokalkziumaluminate nicht früher bekanntgemacht worden war, liess sich die Arbeit von North nicht gut durchführen. Wells (1929) aber nahm die Arbeitsmethode von North wieder auf und führte eine Untersuchung über den jeweiligen Verlauf der Hydratisierung der Verbindungen $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ aus. Wells fand durch seine Versuche bei 30° , dass die Aluminate $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ bei Hydratisierung eine amorphe Substanz und kristalline Aluminate gaben; diese Aluminate wurden nach den optischen Angaben von Klein u. Phillips als Trialuminat beschrieben; neben diesen Verbindungen wies Wells bei Hydratisieren von $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ ein Aluminat nach, das, wie Thorvaldson u. Grace später feststellten, auf Grund seiner optischen Eigenschaften mit dem von Allen u. Rogers (1900) hergestellten regulären Trialuminat identisch ist.

Die Hydratisierungsreaktion an den Phasengrenzen Anhydroaluminat-Wasser hat nur Forsén (1935 a, S. 146; b, S. 29) näher erörtert. Er schliesst »aus den zahlreichen Untersuchungen über die Kalziumaluminathydrate und deren Lösungen, dass die Reaktion der wasserfreien Kalziumaluminate mit Wasser derart geschieht, dass zuerst eine Auflösung und hydrolytische Zersetzung in die entsprechenden Hydroxyde eintritt, worauf die wasserhaltigen Verbindungen aus der kalziumhydroxydhaltigen Lösung von wohl hauptsächlich kolloidal gelöstem Al-Hydroxyd als Neubildungen entstehen«. Diese Auffassung hat er auch durch Formeln schematisch dargestellt.

Da die Untersuchungen der Aluminate neues Licht über das Problem verbreitet haben, so wurde, um einen einigermaßen sicheren Grund für die Beurteilung der Abbindungsreaktionen der Zemente zu erhalten, die Aufgabe der Hydratisierung der Anhydroaluminate aus den neuen Gesichtspunkten behandelt.

Wenn man die Hydratisierungsreaktion der Anhydroaluminate einer eingehenderen Prüfung unterwirft, so kann man zwei Stufen wesentlich verschiedenen Charakters unterscheiden: einerseits den Angriff des Wassers auf die Anhydroverbindung an der Phasengrenze Anhydroaluminat-Flüssigkeit, andererseits die Abscheidung der hydratischen Verbindungen.

Die erstgenannte Stufe ist eine Reaktion in einem heterogenen System, das danach strebt, sich durch Konzentrationssteigerung zu homogenisieren. Diese Reaktion dürfte grösstenteils den Charakter eines Lösungsvorgangs besitzen. Die sich dabei abspielende Reaktion ist von den Eigenschaften der Grenzflächen und der Reaktivität des Systems Anhydroverbindung-Wasser abhängig. Die Reaktion findet an den Grenzflächen statt; das hydratisierte Molekül beansprucht ein grösseres Volumen und wird entweder losgerissen oder bleibt in seiner Lage und erschwert dann den fortschreitenden Angriff. Art und Wesen der Hydratisierung werden also sowohl durch den Energieinhalt des Systems als auch durch die Eigenschaften der entstehenden Lösungen und der hydro-

tischen Verbindungen bestimmt. Der Energieinhalt der Systeme Ca-Aluminat-Wasser nimmt mit gesteigertem Ca-Gehalt der Verbindungen zu und kann hier nicht behandelt werden. Dass hindernde Produkte auch von wesentlicher Bedeutung werden können, wird unten besprochen. Die Frage betreffs der Reaktion an den Oberflächen der Körner der Anhydroverbindungen wird jedoch hier nur in Zusammenhang mit denjenigen Fragen besprochen, welche die Bildung der Hydratisierungsprodukte aus den Lösungen behandeln.

Die zweite Stufe des Hydratisierungsprozesses — die Abscheidung der hydratischen Bodenkörper aus den Lösungen — spielt eine grosse Rolle: die Eigenschaften der hydratisierten Masse sind auf die Eigenschaften der einzelnen Konstituenten zurückzuführen.

Im zweiten Abschnitt wurde dargestellt, wie die Kristallisation der Kalziumaluminatlösungen verläuft. Die gemeinsame Eigenschaft dieser Lösungen besteht in der Fähigkeit, nach gewissen Regeln Bodenkörper abzuscheiden. Diese Kristallisation deutet auf eine einfache Übersättigungserscheinung hin; wenn man jedoch die Abscheidung der Bodenkörper näher in Betracht zieht so dürften kaum alle Erscheinungen dadurch erklärt werden können; vielmehr soll die Instabilität der Lösungen auf eine mehr oder weniger schnell verlaufende Spaltung zurückgeführt werden, und durch diese findet die Übersättigung der Lösungen hinsichtlich gewisser Produkte statt.

Bei Anwendung der bei der Kristallisation der reinen Lösungen erreichten Ergebnisse auf die Reaktion zwischen den Anhydroaluminaten ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3 \text{ CaO} \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$) und dem Wasser dürfte man erwarten, dass sich dieselbe diesen Ergebnissen gemäss abspielen sollte. Beim Anrühren der Anhydroaluminat mit geeigneten Mengen Wasser sollen um die Körner der Anhydroverbindung Reaktionsschichten entstehen; von diesen Schichten aus gelangt das aufgelöste Aluminat in die Lösungen. Die Bedingungen für die Kristallisation dieser Lösungen sollen deshalb denen der früher beschriebenen Kristallisation der reinen Lösungen ähnlich sein. Unter dieser Gesichtspunkte lässt sich voraussagen, welche die sich dabei bildenden hydratischen Produkte sein können, und in welcher Weise die Konzentrationsveränderungen im allgemeinen verlaufen.

Bei der Hydratisierung der Anhydroaluminat kommen einige neue Gesichtspunkte hinzu, die auf den speziellen Versuchsbedingungen beruhen. Vor allem ist es fast unmöglich, solche Versuche derart auszuführen, dass die ganze Menge Anhydroverbindung innerhalb kurzer Zeit verbraucht wird, sondern die Anhydrokörner bleiben während einiger Zeit unzersetzt zurück. Bei Anwesenheit der Anhydroverbindungen in grossen Mengen kommen folgende Gesichtspunkte hinzu:

die Bildung der hydratischen Verbindungen findet in den Reaktionssphären um die Anhydroverbindungen statt; die fraglichen Sphären können eine sehr konzentrierte Lösung enthalten; diese Konzentration kann bei reinem Auflösungen nicht praktisch erreicht werden;

durch den Reaktionsvorgang gelangen die dabei gebildeten Hydratisierungsprodukte in andere Mutterlaugen;

die durch Kristallisation hydratischer Produkte immer verdünnter werden den Lösungen können auf die Reste der Anhydroverbindung in anderer Weise einwirken, als bei der ersten Reaktion der Fall war;

ein sekundärer, nicht zum System gehörender, jedoch fast immer unvermeidlicher Einfluss ist die Einwirkung kleiner Mengen vor allem aus Alkalien bestehenden Verunreinigungen der Anhydroaluminat.

Die Reaktion zwischen den Anhydroverbindungen und dem Wasser muss man sich als eine innerhalb einer engen Reaktionssphäre um die Körner stattfindende Auflösung vorstellen. Wenn der Lösung, welche die Anhydrokörner umgibt, rasch eine sehr grosse Konzentration erteilt wird — z. B. durch Verwendung relativ kleiner Wassermengen — so liegt die Möglichkeit vor, dass sich aus diesen Lösungen andere Bodenkörper abscheiden können, als diejenigen, die bei den verdünnten Lösungen entstehen. Solche Verbindungen dürfte man unter den zuerst gebildeten Hydratisierungsprodukten der Mischungen mit kleinen Wassermengen suchen. Vom praktischen Gesichtspunkte aus betrachtet müssen diesen Entstehungsbedingungen der hydratischen Produkte grösste Bedeutung zugeschrieben werden.

Die hydratischen Produkte, die aus den stark übersättigten, sich zuerst bildenden Lösungen erscheinen, sollen, ihren Entstehungsbedingungen gemäss, eine sehr geringe Korngrösse besitzen. Sie sollen daher als besonders reaktionsfähig anzusehen sein und können sich andersartig gegen diejenigen Lösungen verhalten, die sich bei der fortlaufenden Kristallisation bilden. Das Auftreten der Hydratisierungsprodukte sehr geringer Korngrösse soll die Umwandlung sehr instabiler Verbindungen in weniger instabile begünstigen. Auch die Anhydroverbindung kann sich bei verschiedener Konzentration der Hydratisierungslösungen verschiedenartig verhalten; es kommt oft vor, dass die grossen Anhydrokörner nur nach sehr andauerndem Schütteln vollständig hydratisiert worden sind.

Wenn die Bildung der Hydratisierungsprodukte unter den erwähnten Gesichtspunkten betrachtet wird, so dürfte man erwarten, dass die ideale Bedingung für die Beurteilung ihrer Entstehung die grösste erreichbare Konzentration ohne jede Beimengung der Anhydroaluminat sei. Indessen kann jene Konzentration praktisch kaum erreicht werden, ohne dass die Anhydroaluminat als Reste zurückbleiben. Weiter unten wird gezeigt, dass die Konzentration der Lösungen immer stark von dem relativen Verhältnis Anhydroaluminat: Wasser abhängig ist; die zu gebrauchende Wassermenge muss immer viel geringer gewählt werden als diejenige, die aus der grössten beobachteten Konzentration berechnet werden kann. Demzufolge ist nicht nur die Auflösungsgeschwindigkeit der Anhydroaluminat, sondern auch die erreichte maximale Konzentration von zwei Bedingungen abhängig, nämlich von der Korngrösse der Anhydroverbindung und der Wassermenge, oder mit einem Wort von der relativen Benetzungsfläche der Anhydroverbindung.

Die grösste Konzentration und die dazu gehörenden Bedingungen der Kristallisation können nur dann erreicht werden, wenn die relative Wassermenge klein ist. Unter diesen Umständen kommt jedoch ein neuer bedeutungs-

voller Faktor hinzu: die Hydratisierungswärme der Aluminate ist so erheblich, dass die anfänglichen Versuchsbedingungen nicht festgehalten werden können. Solche Versuche sollen deshalb in gewissen Fällen nur als indizierend aufgefasst werden.

Methodisches.

Die Herstellung der Anhydroaluminate durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen von besten, käuflichen CaCO_3 und Al_2O_3 erwies sich als wenig zweckmässig, wenn man nicht gewisse Vorsichtsmassregeln beachtete. Aus den vielen angestellten Versuchen ging hervor, dass auch das beste und reinste käufliche Material von CaCO_3 und Al_2O_3 immer Alkalien in solchen Mengen enthielt, dass die Einwirkung dieser Verunreinigung kaum überblickt werden konnte. Wenn angenommen wird, dass die hergestellte Anhydroverbindung 0.05 Proz. Alkalien als Oxyde enthält, und dass diese Menge durch die Hydratisierung des Anhydroaluminats in der Hydratisierungsflüssigkeit aufgelöst wird, so besitzt die Alkalimenge einen umso grösseren Einfluss auf die Zusammensetzung der Lösung, je kleiner die verbrauchte Wassermenge pro Teil Anhydroverbindung ist. Bei dem Mischungsverhältnis 1 : 5 enthält die Lösung unter den fraglichen Voraussetzungen 10 mg Alkalien in 100 cm^3 Wasser. Diese Alalkonzentration muss die Eigenschaften der Lösungen in nicht unbedeutendem Grade beeinflussen, besonders wenn die Ca-Konzentration nach langem Schütteln geringe Werte erreicht (etwa 20—30 mg CaO in 100 cm^3). Die fraglichen Alkalimengen ersetzen den Kalk in den Lösungen und können eine Verschiebung des wahren Bilds des Hydratisierungsvorgangs der reinen Ca-Aluminate verursachen. Wenn grössere Wassermengen verwendet werden, nimmt die Einwirkung der Alkalien auf die Konzentration von Ca und Al in gleichem Masse ab. Zu beachten ist auch das Auslösen kleiner Mengen Alkalien aus den Glaswänden der Schüttelflaschen; bei Verwendung von Jenaer Gerätglasflaschen wird jedoch diese Fehlerquelle unbedeutend.

Ganz einwandfrei alkalifreies Ausgangsmaterial für die Herstellung der Anhydroaluminate war nicht möglich zu erhalten. Das Kalziumkarbonat wurde von der Alkalibeimengung derart gereinigt, dass es durch Glühen in Oxyd umgewandelt wurde, wonach es gelöscht und durch Dekantieren mehrmals gewaschen wurde. Der gewaschene Rest (in Karbonat übergeführt) enthielt keine merkbaren Mengen Alkalien. Das reinste Al-Hydroxyd (Kahlbaum, alkalifreies Präparat) enthielt doch immer kleine Mengen. Am besten werden die Alkaliverunreinigungen dadurch beseitigt, dass die betreffende Mischung von CaCO_3 und Al_2O_3 ein paar Stunden lang im Ofen erhitzt wird; die Alkalien werden dabei grösstenteils verflüchtigt. Einige Versuche zum Prüfung des Reinheitsgrades sollen hier angeführt werden. Ausgangsmaterial: CaCO_3 (zur Analyse), Al-Hydroxyd (alkalifreies, Kahlbaums Präparate). Gewünschtes Anhydroaluminat: 3 $\text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$. Präp. I wurde im Sauerstoffgebläse geschmolzen, Präp. II wurde nach oben erwähnter Vorbehandlung von CaCO_3 in derselben Weise hergestellt, Präp. III wurde durch zwei Stunden langes Erhitzen des betreffenden käuflichen Materials bis auf 1400° in einem Kurzschlusssofen herge-

stellt. Beim Schütteln mit Wasser (1 : 5) während fünf Tage wurden folgende Alkaligehalte der Lösungen (mg Chloride) in 100 cm³ Wasser gefunden: Präp. I 54 mg, Präp. II 25 mg, Präp. III 10 mg. Eine erneute Erhitzung des Präparats III im Ofen verbesserte nicht die Qualität des Aluminats. Die Aluminate wurden deshalb derart hergestellt, dass die betreffenden Mischungen zwei Stunden lang im Ofen bis auf 1400° (CaO · Al₂O₃ und 3 CaO · 5 Al₂O₃) oder bis auf 1350° (3 CaO · Al₂O₃ und 5 CaO · 3 Al₂O₃) erhitzt, und danach im Sauerstoffgebläse geschmolzen wurden (3 CaO · Al₂O₃ ausgenommen), um das Material vollständig homogen zu machen. Das Trialuminat, das inkongruent schmilzt, wurde durch Erhitzen bis auf 1350° hergestellt.

Die Anhydroverbindungen wurden zermahlen, das erhaltene Pulver in einem Sieb (innerer Querschnitt der Maschen 0.06 mm) gesiebt und aufs neue, zwei Stunden lang, im Achatmörser gerieben. Um die Hydratisierung bei verschiedenen Versuchsbedingungen beurteilen zu können, ist es notwendig, durchgehend immer dieselbe Aufbereitung der Anhydroverbindungen für alle Versuche zu verwenden. Die unten besprochenen Versuche sind sämtlich mit Proben nur einer Aufbereitung ausgeführt. Die gewonnenen Proben wurden mit Wasser in berechneter Menge gemischt und in einer Schüttelvorrichtung dauernd geschüttelt. Wenn die Reaktionstemperatur von der Zimmertemperatur verschieden war, wurden zweckmässige Massregeln getroffen, damit die Gefässe u. dergl. die richtige Versuchstemperatur erhielten. Zu geeigneten Zeitpunkten wurden Proben aus den Flaschen genommen und rasch zentrifugiert. Gewöhnlich wurden die Flüssigkeitsmengen, die in dieser Weise erhalten wurden, hinreichend von suspendierten Teilen verschiedener Art befreit, sodass eine Flüssigkeitsprobe mit einer bei der betreffenden Temperatur normierten Pipette rasch genommen werden konnte. In einigen Fällen war ein Gel in der Lösung peptisiert; diese Lösungen mussten durch Filtrieren von dem Gel gereinigt werden.

Die Schüttelflaschen bestanden aus Jenaer Geräteglas; sie wurden mit Gummistöpseln verschlossen; bei höherer Temperatur wurden die Stöpsel durch Stanniol gegen den Angriff der Flüssigkeiten geschützt.

Als Thermostate dienten ein elektrisch regulierter Luftthermostat (40°—90°) und eine Kühlanlage (5°).

Die Hydratisierungsprodukte wurden teils optisch untersucht, teils durch Aufnahme von Pulverphotogrammen kontrolliert. Eine grosse Anzahl Filme wurden aufgenommen; sie können jedoch hier nicht reproduziert werden.

Die Analysen wurden wie früher mikroanalytisch ausgeführt. Von dem grossen Ziffermaterial kann nur ein kleiner Teil angeführt werden. So sind nur die Konzentrationsveränderungen der Lösungen bei dem Mischungsverhältnis 1 : 20 als Typen für die Hydratisierungsreaktionen tabellarisch wiedergegeben. Da die Veränderung der Konzentration von Al und diejenige von Ca beinahe vollkommen gleichartig verlaufen, so soll hier nur die Al-Konzentration der Hydratisierungslösungen in die Diagramme eingezeichnet werden.

Da das Schütteln der Mischungen nicht unbegrenzte Zeit fort dauern konnte,

wurden die Schüttelzeiten nach abgemessener Zeit unterbrochen, für die Versuchstemperatur 5°, 20° und 40° nach drei bis fünf Wochen, für 90° nach zwei Tagen. Es kann auch darauf hingewiesen werden, dass die Versuche von Wells bei 25° mehr als ein Jahr fortgesetzt wurden.

Weil das Material recht teuer ist, haben die Versuche mit verschiedenen Mischungsverhältnissen auf Untersuchungen bei 20° und 40° beschränkt werden müssen. Auch gewisse Eigenschaften der Verbindungen können der Durchführung der Versuche besondere Schwierigkeiten bereiten. So verläuft die Reaktion des Anhydrotrialuminats mit Wasser sehr rasch, weshalb Schüttelversuche mit dieser Verbindung nur bei Verwendung verhältnismässig grosser Wassermenge (1 : 20) ausgeführt werden konnten. Bei den anderen Verbindungen schwankten die Mischungsverhältnisse zwischen 1 : 1 und 1 : 20 bei 20° und 40°. Bei 5° und 90° kam jedoch nur das Verhältnis 1 : 20 zur Verwendung.

Der Verlauf der Hydratisierung der Anhydroaluminat.

Um die Reaktion zwischen den Anhydroaluminaten und dem Wasser von den oben skizzierten Gesichtspunkten aus möglichst vollständig klarzulegen, wurden die Aluminat mit Wasser in mehreren Mengenverhältnissen gemischt. Praktisch ist die Frage am wichtigsten, welche Reaktion sich abspielen kann, wenn der Wassergehalt nicht allzu gross gewählt wird. Jedoch ist es nur selten möglich, den Verlauf der Hydratisierungsreaktion zu verfolgen, wenn kleine Wassermengen gewählt werden, da bei der Mischung der sich bildenden Komponenten die Schwierigkeit, die einzelnen Verbindungen festzustellen, sehr gross sein kann. Versuche mit mehreren Mischungsverhältnissen ermöglichen, die Veränderung der Konzentration von Al und Ca in den Lösungen und die Bildung der Hydratisierungsprodukte zu beurteilen und somit aus diesen Ergebnissen die Prozesse bei kleinen Wassermengen klarzulegen.

Zu den Problemen, die unter praktische Gesichtspunkte fallen, sind auch die Alterungserscheinungen und die wahren Gleichgewichte zwischen Bodenkörpern und Lösung zu rechnen. Diese beiden Aufgaben erfordern ein grosses durch Prüfung verschiedener Bedingungen erhaltenes Versuchsmaterial, um hinreichend genau klargelegt zu werden. Diese Probleme konnten deshalb nicht behandelt werden. Die wichtigste Reaktion, die Abbindungsreaktion der Aluminat, ist jedoch von jenen Verhältnissen unabhängig.

Obgleich die Reaktionstemperatur als der wichtigste gemeinsame Beurteilungsgrund beim Vergleich der verschiedenen Aluminat anzusehen ist, soll doch — der Übersichtlichkeit wegen — jedes Aluminat für sich behandelt werden.

Trikalziumpentaaluminat 3 CaO · 5 Al₂O₃.

5°. Das 3—5-Aluminat reagiert bei 5° mit Wasser sehr langsam. Bei der verwendeten Wassermenge (1 : 20) steigert sich die ausgelöste Aluminatmenge allmählich, auch wenn das Schütteln mehr als wochenlang fortgesetzt wird

(Tab. 35 und Fig. II). Während dieser Zeit scheiden sich keine hydratischen Verbindungen ab. Die Veränderung der Bodenkörper, die nur mikroskopisch beobachtet werden kann, besteht in der Bildung einer dünnen Zone um die Körner; diese Zone ist schwächer lichtbrechend als die Körner der Anhydroverbindung. Auch die kleinsten Körner enthalten meistens hauptsächlich die Anhydroverbindung.

Da die Konzentration der Lösungen bei der Mischungszahl 1:20 die Gebiete der recht raschkristallisierenden Lösungen nicht erreichen kann, wurde ein Versuch mit geringerer relativer Wassermenge angestellt (1:2). Nachdem

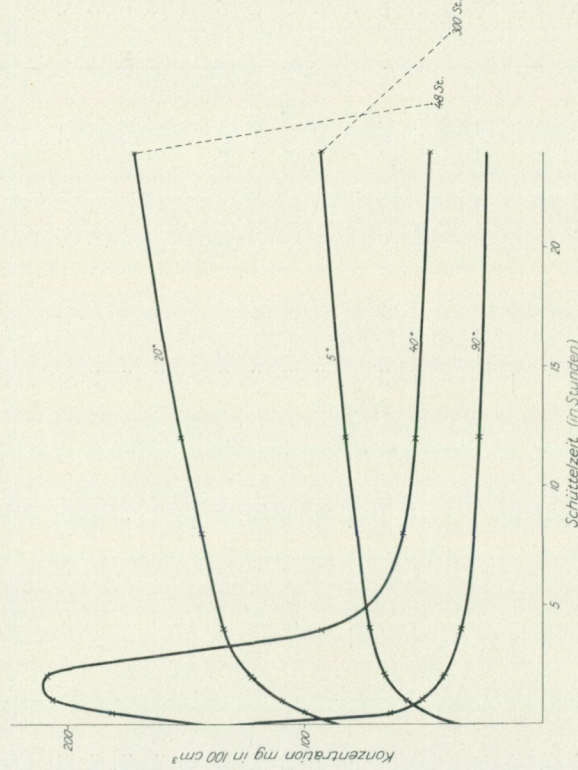


Fig. II. Die Al-Konzentration (mg Al_2O_3 in 100 cm^3) beim Schütteln der Verbindung 3 CaO · 5 Al_2O_3 mit Wasser (1:20) bei verschiedenen Temperaturen.

die Konzentration ein Maximum nach zehn Stunden langem Schütteln erreicht hatte, sank sie wieder langsam. Der einzige Bodenkörper, der sich dabei bildet, ist ein aus kleinen Sphärolithen zusammengesetztes gelartiges Produkt. Die Lichtbrechung dieser Neubildung ist sehr schwierig zu bestimmen; dieselbe ist wahrscheinlich niedriger als 1.50. Bei dieser Reaktion entstehen keine mikroskopisch erkennbaren Kristallarten. Reichliche Mengen der Anhydroverbindung waren nach zwei Wochen langem Schütteln noch unhydratisiert.

Obwohl das Gel in keiner Weise identifiziert werden kann, muss man annehmen, dass dieses bei 5° entstehende Hydratisierungsprodukt das Monoaluminatnathyrat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ist.

Die Reaktion zwischen dem 3—5-Aluminat und dem Wasser bei 5° kann schematisch folgendermassen geschrieben werden:

$3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 + m \text{H}_2\text{O} \rightarrow p [\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}] + q [\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot a \text{H}_2\text{O}]$. Der Wassergehalt des Al-Hydroxyds (a) beträgt 3 bis 4 Mol. H_2O .

Tabelle 35.

Die Hydratisierung von $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ mit grossen Wassermengen (1 : 20) bei verschiedener Temperatur.

Die Zusammensetzung der Lösungen. x bedeutet den Beginn der Reaktion Dialuminat \rightarrow reguläres Triälmminat.

Schüttelzeit Stunden	5°				20°			
	Konzentr. d. Lösung mg in 100 cm ³		Molare Prop.		Konzentr. d. Lösung mg in 100 cm ³		Molare Prop.	
	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃ : CaO		Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃ : CaO	
1/2	—	—	—	—	99.7	59.2	1 : 1.08	
1	57.0	34.5	1 : 1.10	—	108.8	64.3	1 : 1.07	
2	65.9	39.8	1 : 1.10	—	123.5	73.0	1 : 1.07	
4	71.1	43.3	1 : 1.11	—	133.3	77.4	1 : 1.05	
8	—	—	—	—	141.5	79.8	1 : 1.03	
12	81.2	48.1	1 : 1.08	—	152.5	86.4	1 : 1.03	
24	92.4	55.6	1 : 1.10	—	171.0	100.2	1 : 1.06	
48	104.1	63.6	1 : 1.11	—	47.0	37.2	1 : 1.44	
72	106.6	65.1	1 : 1.11	—	—	—	—	
94	107.0	65.2	1 : 1.11	—	—	—	—	
500	30.3	20.9	1 : 1.26	—	—	—	—	
700	—	—	—	—	17.3	23.3	1 : 2.45	
				40°				
1/4	—	—	—	—	—	—	—	
1/2	181.8	106.6	1 : 1.07	—	92.1	61.6	1 : 1.22	
1	206.8	120.2	1 : 1.06	—	65.2	46.1	1 : 1.29	
2	208.3	122.6	1 : 1.07	—	50.0	42.0	1 : 1.53	
4	89.2	61.6	1 : 1.26	—	42.1	39.1	1 : 1.69 x	
8	58.4	48.4	1 : 1.51	—	35.0	36.1	1 : 1.87	
12	53.5	47.3	1 : 1.64	—	26.0	27.1	1 : 1.89	
24	48.0	37.4	1 : 1.42 x	—	—	—	—	
300	29.3	36.2	1 : 2.24	—	—	—	—	

20°. Die Reaktion zwischen der Anhydroverbindung und dem Wasser spielt sich auch bei 20° recht langsam ab. Die kleinen Körner werden allmählich hydratisiert, und erst nach etwa zwölf Stunden ist die Reaktion in grösserem Umfang fortgeschritten. Die inneren Teile der grossen Körner der Anhydroverbindung widerstehen noch nach mehrtägigem Schütteln dem hydratisierenden Angriff des Wassers. Nach mehrere Wochen hindurch fortgesetztem Schütteln wird die Anhydroverbindung in hydratische Produkte verwandelt. Das oben Gesagte gilt für alle verwendeten Mischungsverhältnisse (1 : 1 bis 1 : 20).

Die Konzentrationsänderungen von Al bei verschiedenen Mischungs-

Tabelle 36.

Die Zusammensetzung von Gelen, bei Hydratisierung von $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ erhalten.

Vers. Nr.	Mischungsverhältnis	Temperatur °C	Schüttelzeit in St.	Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper		Mikroskop. Best. der Bodenkörper
				Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O	
1	1 : 5	20	120	58.0	3.2	38.8	1 : 0.10 : 3.8	} Gel n 1.55	
2	1 : 20	20	700	54.3	1.5	44.2	1 : 0.05 : 4.6		
3	1 : 3	20	12	33.1	16.3	50.6	1 : 0.90 : 8.7	} Gel n 1.50	
4	1 : 3	20	24	33.9	17.7	48.4	1 : 0.95 : 8.1		

verhältnissen (1 : 1 bis 1 : 20) werden in Fig. 12 wiedergegeben. Einerseits tritt hervor, dass die Konzentration, die während der ersten fünf Schüttelstunden erreicht wird, bei Anwendung grösserer Wassergehalte geringer wird. Andererseits trifft das schnelle Ausscheiden der hydratischen Bodenkörper

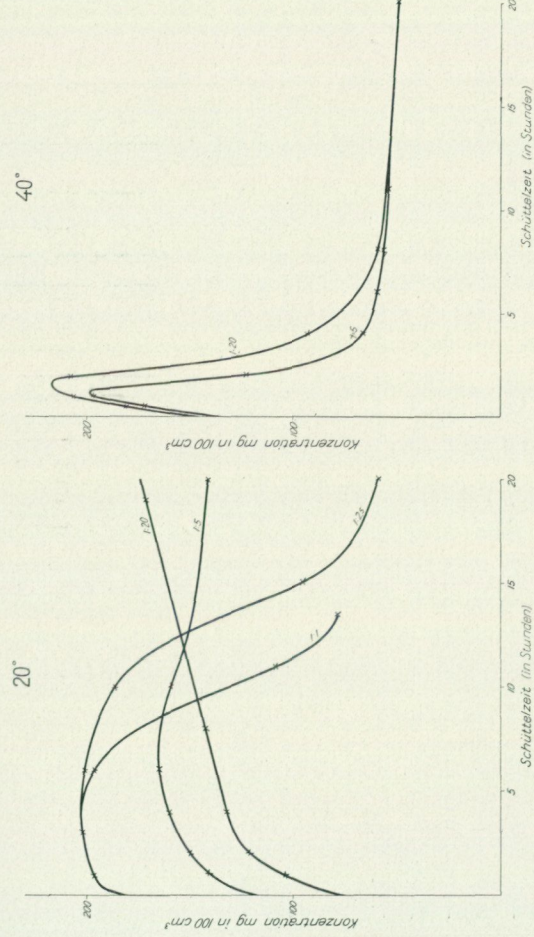


Fig. 12. Die Al-Konzentration (mg Al₂O₃ in 100 cm³) beim Schütteln der Verbindung $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser in verschiedenen Mischungsverhältnissen bei 20° und bei 40°.

früher ein, wenn geringere Wassermengen angemacht werden, was in der raschen Konzentrationsverminderung der Lösungen zum Ausdruck kommt. Der Gehalt an Ca in den Lösungen ändert sich anfangs in derselben Weise wie derjenige an Al. Die molare Proportion Al₂O₃ : CaO der Lösungen ist während der früheren Schüttelstunden immer monoaluminatisch. Wenn die Konzentration durch Abscheiden hydratischer Neubildungen etwa 60 mg Al₂O₃ und 40 mg CaO in 100 cm³ erreicht hat, so nimmt der Gehalt an Al rascher ab als der Gehalt an Ca. Die Lösungen, die nach andauerndem Schütteln

(vier Wochen) erhalten werden, enthalten immer Al_2O_3 und CaO in der molaren Proportion 1 : 2 bis 1 : 3. (Tab. 35.)

Die Hydratisierungsprodukte bei den Mischungen 1 : 1 bis 1 : 5 erscheinen nach etwa fünfstündigem Schütteln. Es bildet sich um die Anhydrokörner eine Zone, die eine Lichtbrechung von etwa 1.55 besitzt. Diese Zone dringt allmählich während des Schüttelns tiefer in die Körner hinein; wochenlanges Schütteln ist jedoch erforderlich, um die Mehrzahl der Körner in diese Produkte zu verwandeln. Durch Zentrifugieren wurden einige Proben dieser Substanz von den übrigen Hydratisierungsprodukten getrennt. Die Analysen (Tab. 36, Vers. Nr. 1, 2) zeigen, dass ein Al-Hydroxyd vorhanden ist. Auch wurde ein Pulverphotogramm aufgenommen; das die für Al-Hydroxyd (Hydrargillit) charakteristischen Linien zeigte.

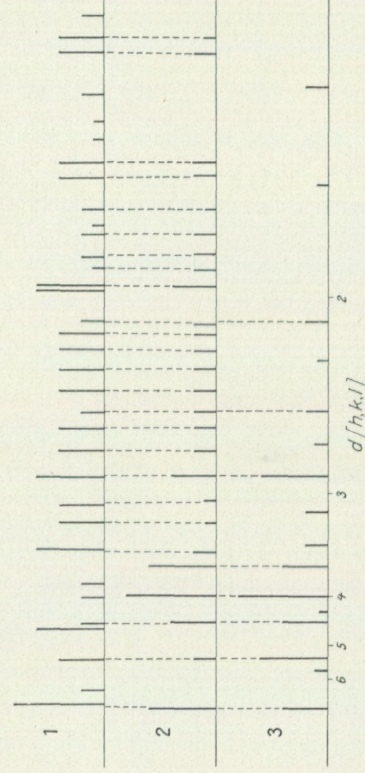


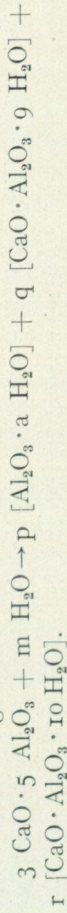
Fig. 13. Pulverphotogramme von zwei Gelen, die beim Hydratisieren der Anhydroaluminat-entstehen, mit Monoaluminathydrat verglichen. 1. Monoaluminathydrat, aus Monoaluminatlösung bei 5° erhalten, 2. und 3. Gele, durch Hydratisierung von $3 \text{ CaO} \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser 1 : 3 und 1 : 2,5 bei 20° erhalten (Präp. 2 = Vers. Nr. 3, Tab. 36; Präp. 3 = Vers. Nr. 4, Tab. 38).

Während der fünften bis zehnten Schüttelstunde scheidet sich eine kristalline Komponente ab. Es sind hexagonale Tafeln, die eine Lichtbrechung von ω 1.519, ϵ 1.505 besitzen. Es wurde versucht, diese Kristalle durch Zentrifugieren von den anderen Verbindungen zu trennen; jedoch enthielten die Präparate immer eine bedeutende Menge kleine Körner der Anhydroverbindung. Ihrer Lichtbrechung nach zu urteilen muss man annehmen, dass diese Kristalle Dikalziumaluminat sind.

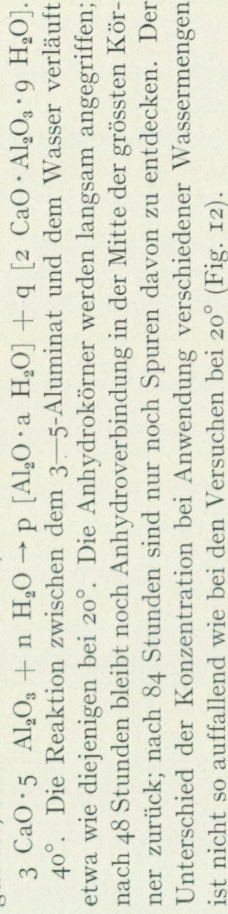
Neben den obenerwähnten Produkten bildet sich, besonders bei Anwendung nicht zu grosser Wassermengen (etwa 1 : 2 bis 1 : 5), ein Gel, das in der Lösung peptisiert ist. Dieses Gel wurde durch Zentrifugieren und Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt und dem üblichen Trocknungsverfahren unterworfen. Die Zusammensetzung ist monoaluminatisch (Tab. 36, Vers. Nr. 3, 4). Das fragliche Gel besitzt eine Lichtbrechung von etwa 1.50. Die Pulverphotogramme, die bei verschiedenen Versuchen aufgenommen wurden, gaben gewöhnlich nur schwache Reflexe an. Ein Film mit den am besten hervortretenden Linien wird in dem Diagramm Fig. 13 (Präp. Nr. 2) wiedergegeben. Unter den Li-

nien treten diejenigen des Monolaminhydrats ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) hervor. Daneben kommen Reflexe der kleineren Glanzwinkel (d [h, k, l] etwa 4) einer anderen nicht identifizierbaren Verbindung vor. Die relative Menge des Gels ist immer unbedeutend und kann bei dem Hydratisierungsvorgang keine grosse Rolle spielen.

Die Reaktion zwischen dem Wasser und dem $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 20° kann schematisch so gedacht werden:



Da die Bildung von $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, den mikroskopischen Beobachtungen gemäss, sehr unbedeutend ist, kann man auch schreiben:



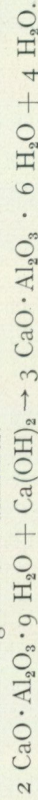
Während der ersten Stunde bleiben die Körner der Anhydroverbindung unverändert. In der zweiten Schüttelstunde werden die Körner deutlich angegriffen; ihre äusseren Teile werden mit einer Zone von optisch isotropem Gel (Lichtbrechung 1.55) umgeben. Während des dauernden Schüttelns dringt dies Gelzone allmählich in die Körner ein. Das Gel konnte nicht gut isoliert werden; in den Mischungen mit anderen Hydratisierungsprodukten war es jedoch möglich, die Reflexe des Al-Hydroxyds (Hydrargillit) röntgenographisch nachzuweisen.

Die Bildung der hexagonalen Tafeln des Dialuminats tritt nach etwa ein-stündigem Schütteln ein; das Aluminat wurde durch seine Lichtbrechung nachgewiesen. Nach etwa zwölf Stunden verschwinden grösstenteils die hexagonalen Dialuminattafeln; einzelne Sphärolithe bleiben jedoch während der ganzen Versuchszeit unverändert. Gleichzeitig kristallisiert reguläres Trialuminat als Iksitetraeder. Die Konzentration der Lösungen ist zu dem betreffenden Zeitpunkt recht gross (Al_2O_3 etwa 53 mg, CaO 47 mg in 100 cm^3); die Gele, die während der ganzen Reaktionszeit entstehen, sind jedoch optisch isotrop und geben nur schwache Röntgenreflexe. Diese Umwandlung Dialuminat \rightarrow reg. Trialuminat trifft zu etwas verschiedenen Zeitpunkten, je nach den verwendeten Wassermengen, ein; das oben gesagte gilt für das Mischungsverhältnis 1:20; bei z. B. 1:5 tritt die Umwandlung Dialuminat \rightarrow reg. Trialuminat später (nach etwa zwei Tagen) ein. Auch kommt eine kleine Menge eines hexagonalen Aluminats vor, dessen Lichtbrechung ω 1.549, ϵ 1.527 ist; es müsste also mit demjenigen Aluminat identisch sein, das als α -Tetraaluminat-12-Hydrat bezeichnet wurde.

In die Lösungen peptisiert sich auch während der ersten zehn Schüttelstunden ein Gel in sehr unbedeutender Menge. Trotz vielen Versuchen war es nicht möglich, dieses Produkt zu isolieren.

Die Reaktion bei 40° zwischen dem 3—5-Aluminat und dem Wasser wird schematisch so geschrieben:

$3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 + m \text{H}_2\text{O} \rightarrow p [\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot a \text{H}_2\text{O}] + q [2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}]$ und die Umwandlung des Dialuminats:



90°. Die Reaktion bei 90° verläuft im grossen und ganzen wie diejenige bei 40°.

Die Hydratisierung der Anhydrokörner spielt sich etwas rascher ab als bei 40°. Diese Körner sind nach etwa dreistündigem Schütteln fast vollständig in hydratische Verbindungen übergeführt.

Die Verminderung der Konzentration verläuft etwas rascher als bei den niedrigeren Temperaturen.

Die hydratischen Verbindungen treten schon nach einer Viertelstunde auf, indem das Dialuminat kristallisiert. Gleichzeitig kommen die zersetzten Zonen der Anhydrokörner zum Vorschein. Es war nicht möglich, das Dialuminat von den übrigen Produkten der Wassersuspension rein auszuscheiden; die Kristalle mussten deshalb durch die Lichtbrechungsbestimmung identifiziert werden.

Während der zweiten Schüttelstunde werden die meisten Dialuminatkristalle in reguläres Trialuminat umgewandelt, und nach noch einer Stunde ist diese Umwandlung ganz beendet. Es kommen noch zahlreiche, nicht hydratische Anhydrokörner vor.

Die Pulverphotogramme von Proben der Bodenkörper der zweiten Schüttelstunde zeigen hauptsächlich die Linien des regulären Trialuminats; daneben können jedoch die stärksten Reflexe des Al-Hydroxyds (Hydragillit) entdeckt werden.

Eine kleine Menge des Aluminats ω I. 549, ϵ I. 527 kommt auch vor.

Die Reaktion bei 90° kann ganz genau so wie die bei 40° schematisch geschrieben werden.

Monokalziumaluminat $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

5°. Die Anhydroverbindung reagiert recht langsam mit Wasser bei 5°. Es bildet sich eine monoaluminatische Lösung (siehe Tab. 37 und Fig. 15). Bei der Wassermenge 1 : 20 scheiden sich erst nach zehn Schüttelstunden hydrat tische Bodenkörper aus; bei der Wassermenge 1 : 5 beträgt die fragliche Zeit etwa vier Stunden. Man beobachtet mikroskopisch, dass sich eine Gelkomponente ausgeschieden hat, mit denselben Eigenschaften wie oben betreffs 3—5-Aluminats bei 5° erwähnt wurde. Auch hier ist es nicht möglich, die betreffende Verbindung zu identifizieren; das wahrscheinlichste dürfte jedoch sein, dass dieses Gel das Monoaluminathydrat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) ist. Während der Versuchszeit (drei Wochen) wurden keine mikroskopisch erkennbaren hexagonalen Kristalle beobachtet. Die Anhydroverbindung ist nach dieser Zeit noch grösstenteils unhydratisiert.

20°. Wenn das Monoaluminat mit Wasser bei 20° angemacht wird, so werden die Körner der Anhydroverbindung recht rasch hydratisiert. Nach etwa zwei Stunden kann die erste Umwandlung des Aluminats in hydratische Ver-

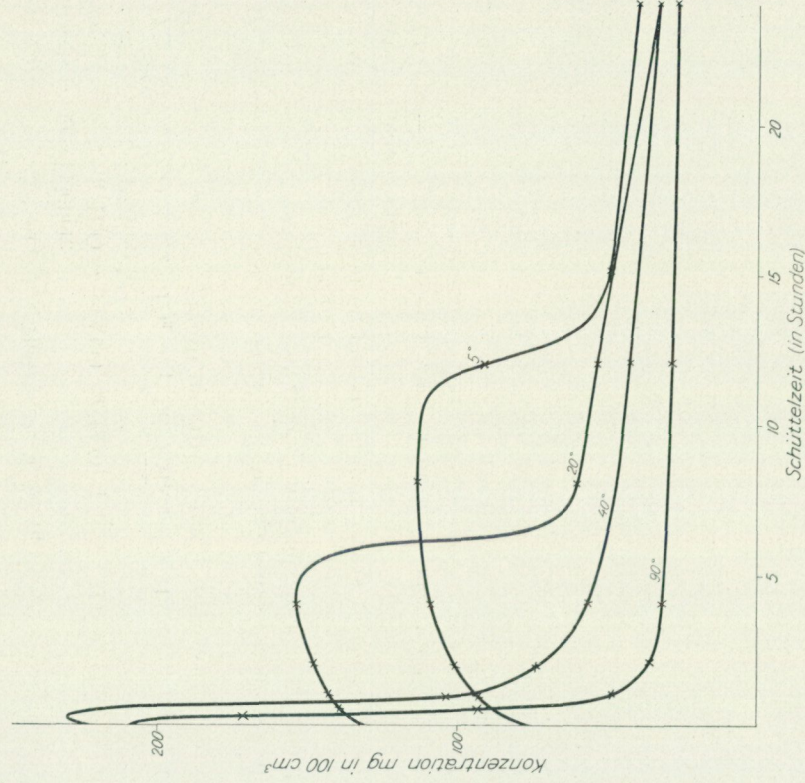


Fig. 14. Die Al-Konzentration (mg Al_2O_3 in 100 cm^3) beim Schütteln der Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser (1 : 20) bei verschiedenen Temperaturen.

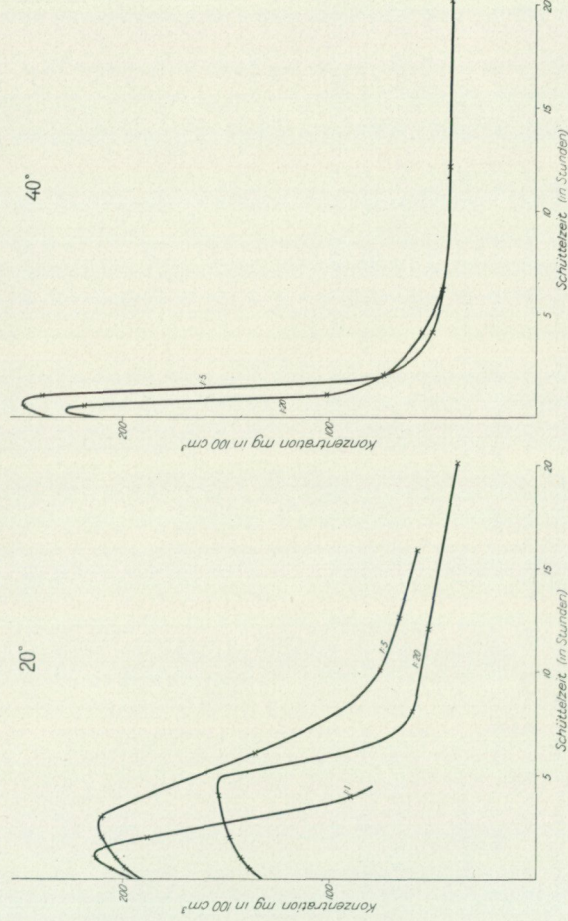


Fig. 15. Die Al-Konzentration (mg Al_2O_3 in 100 cm^3) beim Schütteln der Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser verschiedener Mischungsverhältnisse bei 20° und bei 40°.

Tabelle 38.

Die Zusammensetzung von Geln, bei Hydratisierung von $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ erhalten.

Vers. Nr	Mischungsverhältn.	Temperatur °C	Schüttelzeit in St.	Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.		Molare Proportion der Bodenkörper		Mikroskop. Best. der Bodenkörper
				Al_2O_3	CaO	H_2O	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
1	1 : 5	20	12	41.8	16.5	41.7	1 : 0.72 : 5.7	} Gel n 1.53—1.54
2	1 : 20	20	700	53.6	4.9	41.5	1 : 0.17 : 4.4	
3	1 : 1	20	4	30.8	19.1	50.1	1 : 1.13 : 9.2	} Gel n 1.48—1.50
4	1 : 2.5	20	12	40.1	22.0	37.9	1 : 1.00 : 5.3	
5	1 : 5	20	12	34.3	32.8	32.9	1 : 1.74 : 5.4	} Gel n 1.52

Die molare Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ ist während der ersten Stunden monoton aluminatisch. Nachdem die Werte der Konzentration bis auf etwa 60 mg Al_2O_3 und 45 mg CaO in 100 cm³ gesunken sind, nimmt allmählich die relative Kalkmenge der Lösungen zu, genau wie bei der Hydratisierung von 3 CaO · 5 Al₂O₃ erwähnt wurde (siehe Tab. 37).

Nach etwa zweistündigem Schütteln werden die äusseren Teile der Anhydroskörner in Gel umgewandelt. Anfänglich tritt dieses Gel als eine dünne Zone hervor; später greift die hydratisierende Reaktion tiefer in die Körner ein, und nach etwa zwölfstündigem Schütteln werden sämtliche Körner in dieses Gel umgewandelt. Das Gel ist optisch isotrop und besitzt eine Lichtbrechung von 1.53—1.54. Bei Schütteln des Aluminats mit einer grossen Wassermenge (1 : 20) konnte dieses Gel durch geeignetes Zentrifugieren von den übrigen Produkten ausgedieselt werden. Die Pulveraufnahmen dieser Substanz gaben gewöhnlich bei mehreren Versuchen keine wahrnehmbaren Reflexe. Die Analysen (Tab. 38 Vers. Nr. 1, 2) zeigen jedoch, dass Al-Hydroxyd vorliegt.

Nach etwa drei Schüttelstunden bilden sich die ersten kristallinen hexagonalen Tafeln der Aluminathydrate. Die Lichtbrechung ω 1.519 zeigt, dass Dialuminat vorhanden ist.

Die Pulveraufnahmen der Reaktionsprodukte zeigen die Reflexe des Dialuminats und diejenigen des Al-Hydroxyds (Hydrargillit).

Erst nach monatlängem Schütteln bildet sich eine geringe Menge einer Kristallart, deren ω -Lichtbrechung einen etwas höheren Betrag zeigt (ω etwa 1.530). Es ist möglich, dass diese Kristalle das hexagonale Trialuminat sind. Die Menge war noch nach Schütteln während etwa eines halben Jahres gering und die Kristalle waren zu klein um sichere optische Bestimmung zu gestatten.

Wenn kleine Wassermengen (1 : 1 bis etwa 1 : 3) verwendet werden, erstarrt die ganze Masse schon nach etwa dreistündigem Schütteln. Dabei bildet sich ein Gel, dessen durchschnittliche Lichtbrechung etwa 1.52—1.53 ist. Es gelingt durch Zentrifugieren zu geeigneten Zeitpunkten, das Gel ganz frei von Resten der Anhydroverbindung zu erhalten. Das Gel ist anfangs optisch isotrop;

Tabelle 39.

Die Linien eines Pulverphotogrammes des schwach lichtbrechenden Gels, durch Schütteln von $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser (1 : 1) erhalten (Präp. Nr. 3, Tab. 38). Vgl. auch Fig. 13 Präp. 3. Fe-K α -Strahlung.

Rel. Intens.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	Rel. Intens.	$\frac{\vartheta}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$
m	0.018	s	0.079
ss	0.030	s	0.095
st	0.035	st	0.114
m	0.045	ss	0.135
s	0.050	s	0.153
sst	0.055	ss	0.190
m	0.068	ss	0.346
		s	0.452

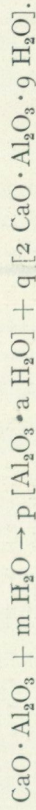
nach einigen Stunden kann man jedoch in demselben eine ganz schwache, diffuse Doppelbrechung entdecken. Die Röntgenaufnahmen zeigen die sämtlichen Linien des Dialuminats und des Al-Hydroxyds. Dieses Gel soll demgemäß als ein Koagulat der stark gesättigten, monoaluminatischen Lösung entstanden sein, unter Bildung der erwähnten Verbindungen als sehr kleine Körner. Die durchschnittliche Zusammensetzung ist monoaluminatisch (Tab. 38 Vers 4, 5).

Besonders bei Verwendung nicht zu geringer Wassermengen (1 : 2 bis 1 : 5) kann man auch ein anderes Gel beobachten. Dasselbe bildet sich als eine dünne Hülle um die anfänglich hydratisierten Körner (η 1.53); es hat eine geringere Lichtbrechung (etwa 1.48—1.50).

In der Lösung ist auch das Gel peptisiert; durch Zentrifugieren und Filtrieren war es möglich, dieses Gel abzuscheiden. Die Analyse zeigt eine monoaluminatische Zusammensetzung (Tab. 38 Vers. Nr. 3). Die Pulveraufnahmen zeigen oft nur sehr schwache Reflexe. Eine Aufnahme (Fe-K α -Strahlung) wird in der Tabelle 39 wiedergegeben.

Die graphische Darstellung der Linien (Fig. 13) zeigt, dass das schwach lichtbrechende (η 1.48—1.50) Gel, das sich beim Hydratisieren des Anhydromonoaluminats unter den erwähnten Bedingungen bildet, die stärksten Linien mit demjenigen Gel gemeinsam hat, das aus 3—5-Aluminat in derselben Weise entsteht. Das untersuchte Gel-Präparat aus dem 1—1-Aluminat hat das Monoaluminathydrat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) offenbar nicht in genügender Menge enthalten, um ein Nachweisen dieser Verbindung zu erlauben. Die starken Linien, die dem genannten Monoaluminathydrat nicht angehören und die für die beiden Präparate gemeinsam sind, konnten mit solchen schon bekannter Verbindungen identifiziert werden. Diese Gele spielen unter den sonstigen Hydratisierungsprodukten keine quantitativ bedeutende Rolle.

Die Reaktion zwischen dem Monokalziumaluminat und dem Wasser bei 20° kann schematisch so geschrieben werden:



40°. Die Hydratisierungsreaktion des Monoaluminats bei 40° verläuft etwas rascher als die bei 20°. Die Anhydroverbindung wird in etwa vier Stunden ganz verbraucht.

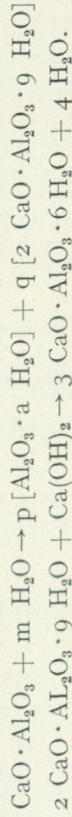
Die Konzentrationsänderungen (Tab. 37) sind denjenigen der Versuche bei 20° ähnlich, aber die relative Wassermenge ist nicht von so grosser Bedeutung wie bei 20° (Fig. 15).

Die Hydratisierungsprodukte sind anfangs dieselben wie bei 20°, und die Anhydrokörner werden langsam in Gel und Dialuminat umgewandelt. Die Pulveraufnahmen zeigen die Reflexe des Al-Hydroxyds (Hydrargillit) und diejenigen des Dialuminats.

Nach etwa zwölf Stunden verwandeln sich die Tafeln des Dialuminats allmählich in reguläres Trialuminat. Der Film der Pulveraufnahme zeigt die Reflexe welche die Anwesenheit des Al-Hydroxyds und des regulären Trialuminats aufweisen. Andauerndes Schütteln (vier Wochen) verursacht keine Änderung der gebildeten hydratischen Bodenkörper.

Eine kleine Menge des Aluminats ω I. 549, ϵ I. 527 kommt unter den Hydratisierungsprodukten auch vor.

Die Stufen der Reaktion zwischen $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und H_2O bei 40° werden schematisch so geschrieben:



90°. Die rasch verlaufende Hydratisierungsreaktion bei 90° verbraucht während der ersten Stunde die kleinsten Körner der Anhydroverbindung. Die Konzentration sinkt rasch bis auf etwa 50 mg Al_2O_3 und 40 mg CaO in 100 cm³ und danach sehr langsam (Fig. 14; Tab. 37). Anfangs bildet sich nur Dialuminat und Al-Hydroxyd; die Quantität der unhydratisierten Anhydroverbindung war jedoch so gross, dass keine Aufnahme gemacht wurde. Während der zweiten Stunde verwandelt sich das Dialuminat in reguläres Trialuminat. Die Präparate zeigen die gewöhnlichen Reflexe von Al-Hydroxyd bzw. regulärem Trialuminat, ganz wie bezüglich der Versuche bei 40° beschrieben wurde; sie enthalten auch etwas von dem Aluminat ω I. 549, ϵ I. 527. Das Reaktionsschema bei 90° ist dasselbe wie bei 40°.

Pentakalziumtrialuminat 5 CaO · 3 Al₂O₃.

5°. Das 5—3-Aluminat reagiert bei 5° recht langsam mit Wasser. Die Anhydrokörner werden jedoch in etwa fünf Stunden verbraucht.

Die Konzentration vermindert sich rasch schon nach der ersten halben Stunde (Fig. 16).

Die hydratischen Verbindungen werden schon nach der ersten Stunde reichlich abgeschieden. Es bildet sich ein Gel, dessen Lichtbrechung etwa 1.50 be-

Tabelle 40.

Die Zusammensetzung des Gels schwacher Lichtbrechung, bei Hydratisierung von $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 5° erhalten.

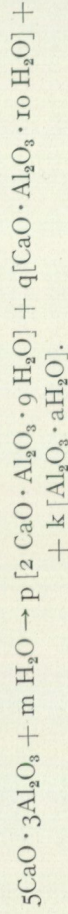
Vers. Nr	Mischungsverhältn.	Temperatur	Schüttelzeit in St.	Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper
				Al_2O_3	CaO	H_2O	
1	1 : 20	5°	450	32.5	15.4	52.1	1 : 0.86 : 9.1
2	1 : 20	5°	400	32.3	15.6	52.1	1 : 0.88 : 9.2

trägt. Daneben kristallisiert ein hexagonales Aluminat; die ω -Lichtbrechung dieser Kristalle beträgt 1.519 und sie sind daher als Dialuminat anzusehen. Andauerndes Schütteln (drei Wochen) verändert nicht diese Bodenkörper, und kein anderes Aluminat konnte entdeckt werden.

Die Filme dieses Hydratisierungsprodukts zeigen nur die Reflexe des Dialuminats. Welche Zusammensetzung das Gel besitzt, entzieht sich jeder sicheren Beurteilung. Es ist möglich, dass das Gel Al-Hydroxyd oder Monoaluminat ist; wenn auch das Gel die eine oder beide dieser Verbindungen enthält, so ist das vorliegende Material zu hochdispers, um deutliche Reflexe zu geben. Auch eine drei Wochen alte, bei der betreffenden Temperatur in der Mutterlauge aufbewahrte Substanz gab keine sicher identifizierbaren Reflexe, aus denen die Art der Gelsubstanz festgestellt werden konnte. Aus den Kristallisationsdiagrammen dürfte man schliessen können, dass das Gel hauptsächlich aus Al-Hydroxyd, neben etwas Monoaluminathydrat, besteht.

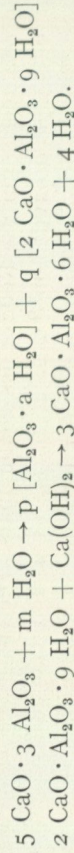
Durch Dekantieren in geeigneter Weise gelang es, das betreffende Gel genügend rein für die Analyse zu erhalten. Das Präparat bestand aus den obigen Gelkörnern, die mit einer winzigen Menge Dialuminat vermischt waren. Die Analysen (Tab. 40) zeigen, dass das Gel wahrscheinlich aus Monoaluminathydrat und Al-Hydroxyd bestand. Der Röntgenfilm zeigte jedoch nur sehr schwache Linien, die nicht sicher gemessen werden konnten.

Die Hydratisierung des 5—3-Aluminats bei 5° verläuft schematisch so:



20° . Die Körner der Anhydroverbindung reagieren rasch bei 20° . Bei dem Mischungsverhältnis 1 : 20 sind dieselben nach etwa drei Stunden in hydratische Komponenten umgewandelt. Bei geringeren Wassermengen (1 : 5 bis 1 : 10) bilden sich hydratische Verbindungen so reichlich, dass es anfangs nur durch Versuche möglich ist, Flüssigkeitsproben für die Analyse zu erhalten. Dabei bleiben auch Körner während längerer Zeit unhydratisiert zurück: so enthielt eine Probe mit dem Wassergehalt 1 : 10, beim Aufbewahren in gesättigtem Was-

Die Reaktion zwischen dem $5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ und dem Wasser bei 20° wird schematisch so geschrieben:



40° . Die Hydratisierung des 5—3-Aluminats bei 40° spielt sich rasch ab. Es bleiben jedoch die grossen Anhydrokörner noch nach zweistündigem Schüt-

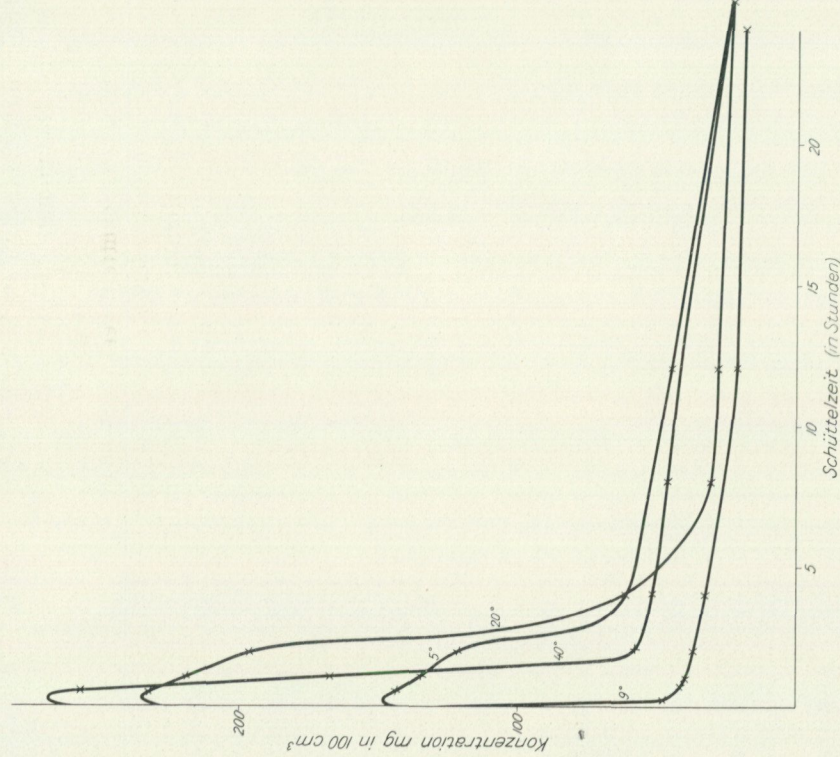


Fig. 16. Die Al-Konzentration (mg Al_2O_3 in 100 cm^3) beim Schütteln von $5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser (1 : 20) bei verschiedenen Temperaturen.

teln unzerstört zurück. Bei fortgesetztem Schütteln werden dann aber auch diese Körner hydratisiert.

Die Konzentration und ihre Veränderungen bei den verschiedenen Wassergehalten 1 : 5 und 1 : 20 sind beinahe übereinstimmend und es wird hier daher nur die Kurve der Al-Konzentration bei 1 : 20 wiedergegeben (Fig. 16). Die Konzentration erreicht in der ersten Viertelstunde hohe Werte (etwa $260 \text{ mg Al}_2\text{O}_3$ und 140 mg CaO in 100 cm^3 ; Tab. 4I) und sinkt danach sehr rasch bis auf etwa $60 \text{ mg Al}_2\text{O}_3$ und 40 mg CaO in 100 cm^3 die Veränderungen während des fortgesetzten Schüttelns beziehen sich auf viel geringere Werte.

Die sich zuerst bildenden Hydratisierungsprodukte sind ein Gel und ein hexagonales Aluminat. Die Pulveraufnahmen der Produkte nach zweistündigem Schütteln zeigen nur die Reflexe des Dialuminats. Die charakteristischen Linien des Al-Hydroxyds ($\sin^2\theta/2$ 0.026, 0.032, 0.104) kommen nicht zum Vorschein. Die Lichtbrechung (ω 1.519) der Kristalle ist kennzeichnend für das Dialuminat.

Während des weiteren Schüttelns verwandelt sich das Dialuminat in reguläres Trialuminat, und etwa nach den vier ersten Schüttelstunden sind die Kristalle des Dialuminats fast vollständig verbraucht. Die Konzentration bei dieser Umwandlung beträgt ungefähr 51 mg Al_2O_3 und 35 mg CaO in 100 cm^3 . Das fortgesetzte Schütteln veranlasst keine röntgenographisch oder optisch nachweisbaren Veränderungen. Unter den Hydratisierungsprodukten kommen Kristalle des Aluminats ω 1.549, ϵ 1.577 spärlich vor.

Das Reaktionsschema der Hydratisierung des 5—3-Aluminats bei 40° ist dasselbe wie bei 20°.

90°. Die Reaktion bei 90° verläuft sehr schnell. Es ist nicht möglich, in irgendwelcher Weise eine erste Bildung von Dialuminat nachzuweisen. Schon einige Minuten nach dem Anmachen mit Wasser sind die Anhydrokörner größtenteils in eine optisch isotrope Masse übergeführt. Die Lichtbrechung konnte nicht bestimmt werden, da die Hydratisierungsprodukte aus Teilen verschiedener Lichtbrechung bestehen, was die Beobachtung der Wanderung der Beckener Linien unmöglich macht. Die Pulverphotogramme zeigen, dass Al-Hydroxyd und reguläres Trialuminat vorkommen.

Die Konzentrationsveränderungen stimmen prinzipiell mit den bei 40° beobachteten überein (Tab. 4I und Fig. 16).

Das Reaktionsschema bei 90° ist dasselbe wie bei 20° und 40°.

Trikalziumaluminat 3 CaO · Al₂O₃.

Die hydratischen Verbindungen, die aus dem Anhydrotrialuminat entstehen, besitzen solche Eigenschaften, dass eine sichere Beurteilung der einzelnen Komponenten sehr schwierig oder gar nicht erreichbar ist. Dies gilt sowohl bei der Verwendung der optischen als auch bei der röntgenographischen Methode; die Analysen sind gewöhnlich nur indizierend, nicht aber entscheidend. Auf eine in den Einzelheiten genaue Beschreibung des Hydratisierungsvorgangs des Trialuminats muss daher verzichtet werden.

Da das Trialuminat sehr heftig mit Wasser reagiert, haben nur Versuche mit grossen Wassermengen ausgeführt werden können. Bei Verwendung sowohl grosser als kleiner Wassermengen ist eine Aggregation der Anhydrokörner unvermeidlich, und bei der mechanischen Zerteilung der Klumpen wird die Homogenität der Bodenkörper nicht so gut als erwünscht wäre. Auch kommt dazu, dass die Abscheidung der Bodenkörper für die Analyse nicht immer eindeutig ausgeführt werden kann; es ist unter andern fast nie möglich, das Filtrieren der feinkörnigen Bodenkörper so rasch auszuführen, dass die Proben bei den betreffenden Zeitpunkten mit der aktuellen Zusammensetzung ge-

Die Analysen, welche die Veränderungen der Bodenkörper am besten repräsentieren, sind deshalb diejenigen der Lösungen, die einwandfrei und rasch die aktuelle Zusammensetzung sowohl der Lösungen als auch der Bodenkörper wiedergeben. Durch die Proben der Bodenkörper kann man die Art der hydratischen Verbindungen mikroskopisch feststellen.

5°. Die Anhydroverbindung reagiert rasch mit dem angemachten Wasser. Nach etwa einer Stunde ist die Mehrzahl der Anhydrokörner ganz hydratisiert; einige der grössten Körner bleiben jedoch noch nach mehreren Stunden unzersetzt zurück.

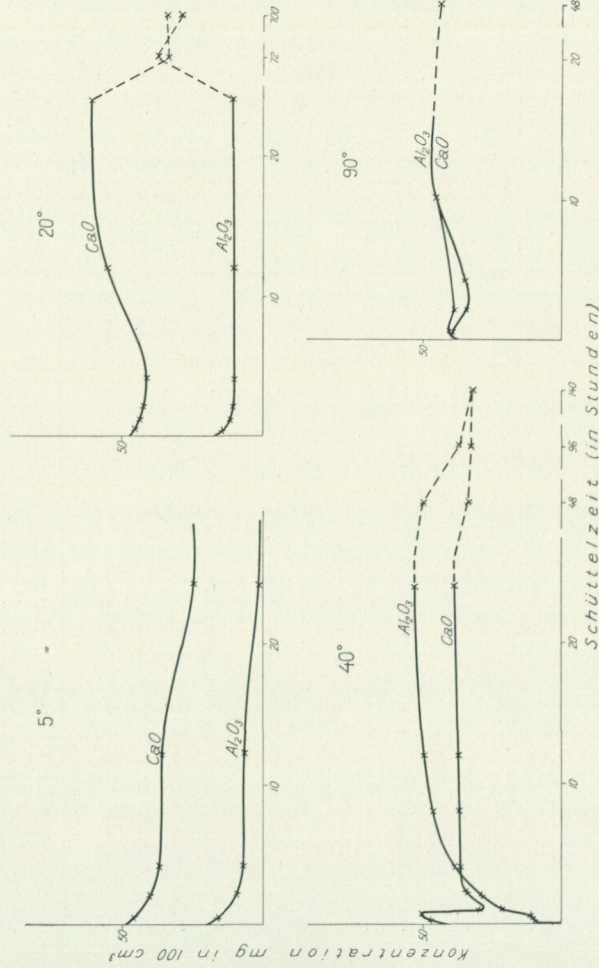


Fig. 17. Die Al- und Ca-Konzentration (mg der Oxide in 100 cm³) beim Schütteln von 3 CaO · Al₂O₃ mit Wasser (1 : 20) bei verschiedenen Temperaturen.

Die Konzentration von Al₂O₃ und CaO in den Lösungen wird in Tab. 42 und Fig. 17 dargestellt. Nach der ersten Viertelstunde sind die Al- und Ca-Gehalte recht gross (17 mg Al₂O₃ und 48 mg CaO in 100 cm³). Diese Konzentration vermindert sich während der Versuche immer mehr, und die Al-Menge in der Lösung verschwindet nach drei Wochen fast vollständig, so dass nach dieser Zeit eine beinahe reine Kalklösung zurücksteht.

Die sich bildenden hydratischen Bodenkörper sind äusserst schwierig mikroskopisch genau zu untersuchen. Die Kristalle sind so klein, dass eine Bestimmung der Lichtbrechung — besonders bei den kleinsten Kristallen — nur annäherungsweise erreicht werden kann. Das erste Hydratisierungsprodukt ist eine Mischung einer gelartigen Substanz mit kleinen tafelförmigen Kristallen; die Gelsubstanz enthält eine grosse Menge Kristalle. Beim fortgesetzten Schütteln vermehren sich diese, und nach etwa zwei bis vier Schüttelstunden ist es möglich, die Lichtbrechung der Mehrzahl der Kristalle zu bestimm-

men. Ein Teil dieser Kristalle besitzt die Lichtbrechung ω 1,529, ein Teil dagegen ω 1,519; die Lichtbrechung des Gels beträgt etwa 1.53. Die Filme der Pulveraufnahmen enthalten ausschliesslich dieselben Linien wie diejenigen, die für das Dialuminat gefunden wurden. Thorvaldson, Grace und Vigfusson haben jedoch gezeigt, dass ein Trialuminat bei 0° entstehen soll. Die hier gefundene Lichtbrechung bei einem Teil der Kristalle ist gut im Einklang mit derjenigen, welche die erwähnten Forscher als charakteristisch für ihre Präparate gefunden haben.

Wenn man die Einzelheiten der Reaktion in Betracht zieht, bemerkt man, dass der Überschuss an Ca in der Lösung darauf hindeutet, dass eine kalkärmere Verbindung (Aluminat oder Gel) aus einem Teil des Anhydroaluminats während der Hydratisierung entsteht; die Möglichkeit liegt sehr nahe, dass wenigstens ein Teil der hexagonalen Aluminathydratkristalle aus Dialuminat besteht. Wenn die Konzentration der Lösung einen gewissen Betrag erreicht hat, kann die direkte Hydratisierung der Anhydroverbindung überwiegen, wodurch das von Thorvaldson u. Mitarbeitern beschriebene Trialuminathydrat entsteht.

Auf Grund der Unsicherheit des Nachweises der Aluminathydrate eignet sich der fragile Hydratisierungsprozess nicht zur schematischen Darstellung durch Formeln.

20° . Die bei 20° rasch verlaufende Hydratisierungsreaktion verbraucht etwa während der ersten zwei Schüttelstunden den grössten Teil der Anhydroverbindung. Es scheint, als ob eine Gelhülle, die reichlich um die Anhydrokörner herumliegt, den Angriff des Wassers abschwächt, sodass die Hydratisierung der Körner verzögert wird.

Die Konzentrationsbestimmungen der Lösung zeigen, dass die Al-Konzentration zu Beginn des Versuches grösser ist als während der nachfolgenden Stunden (Fig. 17 und Tab. 42). Zwischen dem ersten und dritten Tage des Schüttelns steigt die Konzentration bis auf den dreifachen Betrag. Die Kalkkonzentration verändert sich während des ersten Tages derart, dass die molare Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$, anfangs 1 : 5.6, sich bis auf 1 : 10.2 vermindert. Beim weiteren Schütteln kommt eine Herabsetzung der Kalkkonzentration hinzu, sodass die molare Proportion nach drei Tagen 1 : 2 wird, und nach einem Monat ist der relative Kalkgehalt noch geringer (1 : 1.6).

Die Bodenkörper bei dieser Temperatur sind auch schwer bestimmt festzustellen. Anfangs bilden sich sehr kleine Kristalle, deren ω -Lichtbrechung zwischen 1.520 und 1.530 liegt, was auf die Anwesenheit des Dialuminats und des hexagonalen Trialuminats hindeutet.

Ein Gel von schwacher Lichtbrechung (etwa 1.48—1.50) war auch in der Lösung peptisiert; alle Versuche, dieses Gel annähernd von hexagonalen Aluminaten zu entbinden, waren erfolglos.

Es entsteht auch ein Gel, das eine Lichtbrechung von etwa 1.52 hat.

Das rasche Grösserwerden der Al-Konzentration in 24—72 Schüttelstunden zeigt, dass eine neue Komponente hinzukommt, nämlich das reguläre Trialuminat. Gleichzeitig verschwinden die Kristalle der hexagonalen Aluminat-

grösstenfalls. Grössere Dialuminatkristalle können jedoch noch nach monatelangem Schütteln unverändert zurückbleiben.

Die Überlegung betreffs der Eigenschaften der bei 20° entstehenden Hydratisierungsprodukte muss derjenigen betreffs derer der Hydratisierungsprodukte bei 5° gleichartig sein. Die unsicheren optischen und röntgenographischen Belege können nur die Vorstellung erwecken, dass sich hexagonales Trialuminat neben Dialuminat und möglicherweise auch anderen kalkärmeren Verbindungen beim Hydratisieren gebildet hat.

Eine schematische Reaktionsformel kann auch hier nicht aufgestellt werden. 40°. Die Reaktion bei 40° stimmt im grossen und ganzen mit derjenigen bei 20° überein. Sie verläuft nur schneller, so dass die Anhydrokörner innerhalb etwa einer Stunde ganz hydratisiert werden.

Die erste Reaktion des Trialuminats mit dem Wasser äussert sich als eine rasche Auflösung des Trialuminats, wobei bedeutend mehr Ca als Al gelöst wird (Fig. 17 und Tab. 42); danach vermindert sich der Ca-Gehalt. Der Al-Gehalt steigt anfangs rasch und später wird die Al-Konzentration beinahe konstant; die Konzentrationsbestimmungen weisen zuletzt eine annähernd dialuminatische Proportion auf.

Die Bodenkörper sind anfangs dieselben wie diejenigen bei 5° und 20°. Es bildet sich ein Gel und Kristalltafeln; die optischen Bestimmungen zeigen wie bei 20°, dass Dialuminat und hexagonales Trialuminat vorhanden sein können. Die Röntgenaufnahmen zeigen dasselbe, was bezüglich der bei 5° und 20° erhaltenen Hydratisierungsprodukte beschrieben wurde; irgendetwelche Linien, die auf Anwesenheit von Al-Hydroxyd in den Produkten deuten, wurden nicht gemessen; die Linien sind die oben erwähnten des hexagonalen Trialuminats und des Dialuminats.

Etwa nach der zweiten Schüttelstunde werden die hexagonalen Aluminatkristalle in reguläres Trialuminat umgewandelt. Die Filme der Pulveraufnahmen dieser Substanz zeigen nur die Linien des regulären Trialuminats; die stärksten Reflexe von Al-Hydroxyd fehlen ganz. Ein Gel wird auch in die Lösung peptisiert; die Versuche, dasselbe zu isolieren, waren jedoch ohne Erfolg. Andauerndes Schütteln (ein Monat) verändert die Bodenkörper nicht merkbar.

Betreffs des Reaktionsschemas der Hydratisierung bei 40° muss derselbe Vorbehalt wie betreffs der Hydratisierung bei 5° und 20° ausgesprochen werden. 90°. Die Reaktion bei 90° ist äusserst lebhaft; eine gute Zerteilung der Klumpen des Anhydroaluminats ist nicht durchführbar. Die inneren Teile der Hydratisierungsprodukte enthalten fast immer unhydratisierte Reste.

Die Konzentration der Lösungen beträgt anfangs etwa 40 mg Al_2O_3 und 40 mg CaO in 100 cm³. Während des fortschreitenden Hydratisierens nimmt die Konzentration allmählich zu; danach wird sie wieder geringer. Die molare Proportion schwankt unbedeutend.

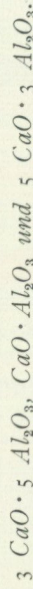
Es ist schwierig, die Hydratisierungsprodukte sicher zu bestimmen. Die optische Bestimmung zeigt, dass das reguläre Trialuminat überwiegt. Die Aggregate der Kristalle dieser Verbindung sind jedoch nicht homogen; die

Anwesenheit anderer gut erkennbarer Verbindungen konnte auf Grund der Agglomeration der Kristallite nicht nachgewiesen werden. Die Lösung enthält auch ein gelartiges Produkt, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Die Pulveraufnahmen der hydratischen Bodenkörper zeigen nur die Reflexe des regulären Trialuminats; irgend eine Andeutung der Reflexe z. B. von Al-Hydroxyd oder von den hexagonalen Aluminaten wurde nicht gefunden. Auch wurde versucht, hexagonale Aluminate unter den während der ersten Minuten der Reaktion sich bildenden Hydratisierungsprodukten nachzuweisen. Diese Versuche waren erfolglos.

Über die schematische Formel der Hydratisierung bei 90° kann — ebenso wenig wie über diejenigen bei 5° , 20° und 40° — nichts bestimmtes gesagt werden.

Die Anwendung der Ergebnisse der Kristallisation der Lösungen auf die Hydratisierungsprozesse der Anhydroaluminat.

In den früheren Teilen dieses Abschnitts wurde gezeigt, wie sich die Anhydroaluminat hydratisieren und welche Produkte sich dabei bilden. Es kommt dabei eine gewisse Verschiedenheit zwischen den Hydratisierungsprozessen der 3—5-, 1—1- und 5—3-Aluminat einerseits und demjenigen des 3—1-Aluminats andererseits zum Ausdruck. Auf Grund dieser Verhältnisse dürften die Hydratisierungsprozesse der Anhydroaluminat am besten erörtert werden, wenn die Erscheinungen dieser Einteilung gemäss behandelt werden.



Der Zusammenhang zwischen den Kristallisationserscheinungen und dem Hydratisierungsverlauf. Zu den gemeinsamen Eigenschaften dieser Verbindungen gehört, dass sie, beim Anmachen mit Wasser, Lösungen liefern, die immer anfangs eine monoaluminatische Proportion zwischen Al_2O_3 und CaO besitzen, und dass die Veränderungen der Konzentration beim fortschreitenden Ausscheiden der hydratischen Bodenkörper immer in derselben Weise verlaufen. Diese Erscheinungen gelten für sämtliche Temperaturgebiete und Mischungsverhältnisse. Der Bildung der hydratischen Bodenkörper aus den Lösungen kommt auch ein allgemeiner Charakter zu, der sich auf die Kristallisationsfähigkeit der Lösungen beziehen muss; es treten jedoch gewisse Verhältnisse zu Tage, die auf den besonderen Eigenschaften der hydratischen Verbindungen beruhen dürften und eine mehr eingehende Erörterung des allgemeinen Hydratisierungsvorgangs veranlassen.

Auf Grund der Kristallisationserscheinungen kann man folgendes theoretisch erwarten.

Das 3—5-Aluminat sollte Lösungen geben, deren molare Proportion Al_2O_3 : CaO zwischen der monoaluminatischen Linie und der Al_2O_3 -Seite des Dreistoffdiagramms liegen dürfte (Fig. 3, 5, 8), wenn die Anhydroverbindung in ihre molare Proportion aufgelöst gedacht wäre. Solche Lösungen können aber nicht hergestellt werden; sie müssten unmittelbar Al-Hydroxyd abscheiden,

da eine wenigstens monoaluminatische Proportion zwischen Al_2O_3 und CaO in der Lösung herrschen muss. Wenn also das 3—5-Aluminat mit Wasser behandelt wird, müssen CaO und Al_2O_3 in einer monoaluminatischen Proportion gelöst werden. Der Überschuss an Al_2O_3 in der Anhydroverbindung wird dabei in Al-Hydroxyd übergeführt. Dieses Al-Hydroxyd dürfte mit derjenigen Gelzone identifiziert werden, die vom Anfang der Reaktion an die Anhydrokörner entsteht und langsam in die inneren Teile eindringt. Da die $\text{Al-Hydroxydschicht}$ wie eine durchlässige Membran fungieren soll, so dürfte der Charakter des 3—5-Aluminats als eine langsam reagierende, hydraulische Verbindung (»Langsambinder«) teilweise auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

Das Monoaluminat löst sich in Wasser in beinahe monoaluminatischer Proportion und sollte demgemäss keine Rückstände liefern, falls die Reaktion ein reines Auflösen wäre.

Das 5—3-Aluminat sollte Lösungen geben, deren Konzentration zwischen der mono- und der dialuminatischen liegen würde. Wenn man diese Konzentration in das Dreieckdiagramm einzeichnet (Fig. 3, 5, 7), fallen die konzentrierten Lösungen innerhalb der Gebiete E—F, die sehr stark übersättigte, schnell kristallisierende-koagulierende Lösungen repräsentieren. Den Eigenschaften dieser Lösungen gemäss sollten sie Dialuminat und Al-Hydroxyd ausscheiden, wonach annähernd monoaluminatische Lösungen zurückbleiben. Es wurde oben gefunden, dass sich das Hydratisieren nach diesem erwarteten Verlauf vollzieht.

Die 3—5-, I—I- und 5—3-Aluminate liefern also, denjenigen Bedingungen gemäss, die aus Kristallisationsdiagrammen hervorgehen, monoaluminatische Lösungen. Die Bildung der hydratischen Bodenkörper muss von der Versuchstemperatur stark abhängig sein, und man dürfte erwarten dass, unter Berücksichtigung der vorigen Gesichtspunkte (S. 116), auch der Kristallisationsverlauf mit demjenigen, übereinstimmen soll, der bei reinen Lösungen beschrieben wurde.

5°. Das Kristallisationsdiagramm der Lösungen bei 5° zeigt, dass die Lösungen des Gebietes G hauptsächlich Monoaluminathydrat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) ausscheiden, und dass kleine Mengen Di- und Pentaaluminathydrat neben Al-Hydroxyd als Beimengung auch kristallisieren können. Für die Hydratisierung der 3—5- und I—I-Aluminate wurde gezeigt, dass nur ein gelartiges Hydratisierungsprodukt entsteht. Dieses Produkt enthält in Bezug auf seine Entstehungsbedingungen sehr wahrscheinlich das Monoaluminathydrat. Von den akzessorischen Di- und Pentaaluminathydraten, sowie von Al-Hydroxyd , wurde bei den Schüttelversuchen nichts bemerkt. Wenn die Versuchsbedingungen für die Kristallisation der reinen Lösungen in Betracht gezogen werden, so ergibt sich, dass die Bedingungen für das Entstehen gut ausgebildeter Kristalle von den Di- und Pentaaluminaten dadurch begünstigt werden, dass die Lösungen nicht geschüttelt werden.

Die Schüttelversuche zeigen, dass die Lösungen anfangs ein wenig mehr Ca enthalten, als die monoaluminatische Proportion voraussetzt

($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1$) und dieser Überschuss wird durch Ausscheiden des Monoaluminhydrats gegen Ende der Reaktion etwas grösser. Auch das 5—3-Aluminat zeigt dieses Verhalten. Der Verlauf der Konzentrationsveränderungen zeigt auch, dass ein durchschnittlich monoaluminatischer Bodenkörper abgeschlossen wird. Dabei durchschreitet die Konzentration das Gebiet der metastabilen Lösungen etwa in derselben Weise, wie es bei der

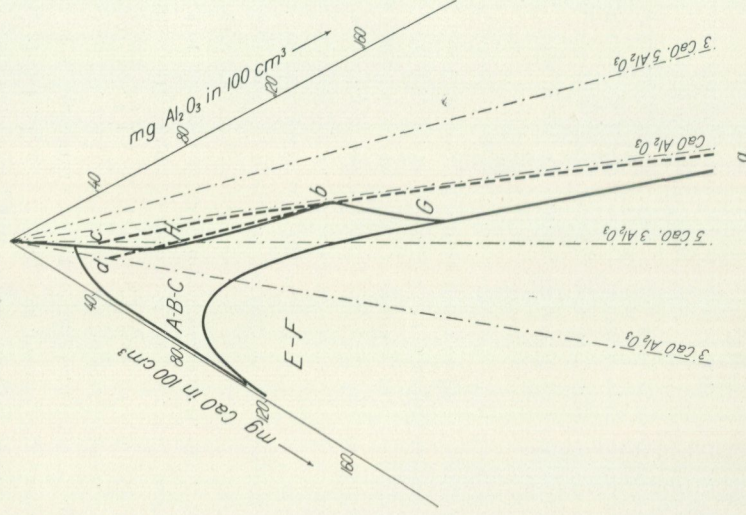


Fig. 18. Dreieckdiagramm über die Veränderung der Konzentration der Lösungen bei der Hydratisierung von $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$. Die Linie $a-b-c$ bezeichnet die Zusammensetzung der Lösungen bei 5° , die Linie $a-b-d$ diejenige bei 20° , 40° und 90° .

Kristallisation der reinen Lösungen vorkommt. Die Lösungen des 5—3-Aluminats verändern sich in derselben Weise wie bei den beiden 3—5- und 1—I-Aluminaten; die bei der Kristallisation sich neubildenden hydratischen Produkte können jedoch unter den zuerst entstehenden Verbindungen nicht unterschieden werden.

In Fig. 18 sind die Konzentrationsveränderungen in das Dreieckdiagramm eingezeichnet. Die Kurve $a-b-c$ bezeichnet die Zusammensetzung der Hydratisierungslösungen der 3—5-, 1—I- und 5—3-Aluminat. Der erste Teil ($a-b$) weicht von der Monoaluminatlinie sehr wenig ab. Beim zweiten Teil ($b-c$) wird der Ca-Überschuss etwas merkbar; dieser Teil entspricht den Lösungen, die zu dem Gebiete metastabiler Lösungen gehören.

20°. Der grosse Unterschied zwischen den Hydratisierungsreaktionen bei 5° und denjenigen bei 20° und darüber ist, dass die hydratische Substanz im ersteren Falle als Monoaluminat, im letzteren als Al-Hydroxyd und kalkreichere Aluminate ausgeschieden wird. Für die Kristallisation der Lösungen bei 20° kann man nach den Kristallisationsdiagrammen erwarten, dass die sich dabei bildenden Bodenkörper Dialuminat und Al-Hydroxyd für 3—5-, 1—1- und 5—3-Aluminate sein sollen. Die schon beschriebenen Versuche zeigen, dass dies auch der Fall ist. Die Hauptmenge der hexagonalen Kristalle zeigt alle Eigenschaften des Dialuminats; einzelne Kristalle anderer Art wurden jedoch in sehr geringen Mengen gefunden. Die sich zuletzt bildende Hauptkomponente ist Al-Hydroxyd von Hydrargillitstruktur, was auf analytischem und röntgenographischem Wege sicher festgestellt wurde. Ein Reaktionsprodukt, ein leichtpeptisiertes Gel von monoaluminatischer Zusammensetzung, entsteht in sehr geringen Mengen bei gewissen Mischungsverhältnissen beim Hydratisieren der Anhydroaluminate; es wurde unter den Produkten der Lösungen nicht wiedergefunden.

Für das 5—3-Aluminat kommt eine für das Temperaturgebiet neue Komponente auch hinzu; es bilden sich bei dem Aufbewahren der hydratisierten Mischung kleine Mengen regulären Trialuminats. Diese Reaktion soll später eingehender besprochen werden.

Die Veränderung der Konzentration beim Hydratisieren der Anhydroaluminate verläuft genau so wie diejenige bei der Kristallisation der reinen Monoaluminatlösungen. Die anfangs monoaluminatischen Lösungen scheiden ganz in derselben Weise Bodenkörper der obenerwähnten Arten ab, so dass die Zusammensetzung gegen Ende der Hydratisierung eine di- bis trialuminatische Zusammensetzung ist.

Die Konzentrationsveränderungen sind durch Fig. 18 veranschaulicht; die Linie *a-b-d*, welche die Konzentration der Lösungen bezeichnet, folgt anfangs der Monoaluminatlinie von *a* bis *b* und geht dann derjenigen Grenze des Gebietes H der metastabilen Lösungen entlang, welche den kalkreicheren Lösungen entspricht (*b-d*).

40°. Die Bildung der Bodenkörper beim Hydratisieren der Anhydroaluminate bei 40° verläuft in derselben Weise, wie bezüglich den Lösungen gefunden wurde. Nebst Al-Hydroxyd entsteht zunächst Dialuminat, das sich später in reguläres Trialuminat umwandelt. Auch kleine Mengen von dem Aluminat ω I. 549, ε I. 527 kommen immer vor.

Der Verlauf der Konzentrationsänderungen bei 40° ist demjenigen bei 20° gleich und wird ebenfalls durch die Linie *a-b-d*, Fig. 18, gekennzeichnet.

90°. Bei der Hydratisierung der Anhydroverbindungen spielen sich bei 90°, wie zu erwarten war, die Bildung der Bodenkörper und die Veränderungen der Konzentrationen ganz in derselben Weise ab, wie die Kristallisation der reinen Monoaluminatlösungen bei derselben Temperatur.

Der Einfluss der relativen Wassermenge. Soweit sich nach optischen und röntgenographischen Untersuchungsergebnissen beurteilt

len lässt, bilden sich bei verhältnismässig kleiner Wassermenge (1 : 1) dieselben Hauptprodukte wie bei grossen Wassermengen.

Neben den Hauptprodukten entsteht jedoch noch ein leichtpeptisiertes Gel monoaluminatischer Zusammensetzung, das gewissermassen von dem Mischungsverhältnis abhängig ist. Die Menge dieses Gels nimmt mit der Zunahme der relativen Wassermenge ab. Bei der Kristallisation der Monoaluminatlösungen bei 20° wurde die Beobachtung gemacht, dass das Monoaluminatnathydrat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) nur aus den konzentrierteren Lösungen zu erhalten ist; dünnere Lösungen scheiden Al-Hydroxyd und andere Aluminate ab. Beim Hydratisieren gelten jedenfalls dieselben Entstehungsbedingungen für das erwähnte Monoaluminat und deswegen ist es anzunehmen, dass dasselbe auf Grund der grossen relativen Benetzungsfläche in genügender Menge nur bei kleinen Wassermengen entsteht, um isoliert werden zu können.

Von der relativen Wassermenge ist auch die Konzentration der Hydratisierungslösungen abhängig. Wenn die Hydratisierung ein blosses Auflösen der Anhydroverbindung sei, so wäre die gelöste Anhydroverbindung — wenigstens bei nicht zu grossen Wassermengen — von diesen unabhängig. Die Abhängigkeit der Konzentration der Lösungen gehört offenbar mit der Reaktion zwischen Wasser und Anhydroverbindung an der Kontaktfläche der beiden Phasen zusammen. Sämtliche Aluminatlösungen müssen einen gewissen, grösseren oder kleineren, Überschuss an Base besitzen, um überhaupt beständig sein zu können. Wenn also eine frische Fläche eines Anhydroaluminatkristalls mit Wasser in Berührung kommt, so werden immer Al und Ca aufgelöst, jedoch derart, dass die Lösungen Al und Ca in einer molaren Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : > 1$ enthalten. Sind die Anhydroverbindungen 3—5- oder 1—1-Aluminate, so muss infolgedessen der Al-Überschuss an den Kontaktflächen als Al-Hydroxyd zurückbleiben. Diese Schicht wird unbedingt einen weiteren Angriff mehr oder weniger verzögern. Unter diesen Umständen ist es klar, dass die Konzentration der Hydratisierungslösung von der relativen Benetzungsfläche stark beeinflusst werden muss.

Das oben erwähnte gilt auch für das beim Hydratisieren des 5—3-Aluminats; die Kontaktschichten müssen stark übersättigten Lösungen entsprechen, die Bodenkörper anderer Art liefern. Die Konzentration der Lösungen sollte daher nicht in derselben Weise von dem Mischungsverhältnis abhängig sein, wie auch schon oben nachgewiesen wurde.

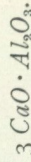
Neben diesen Erscheinungen kommt noch eine weitere vor, die, ohne mit den Aufgaben dieser Arbeit verknüpft zu sein, hier nebenbei kurz erwähnt werden soll, weil sie störend wirkt und aus diesem Grunde zu einer falschen Deutung der Ergebnisse führen könnte. Die Fähigkeit der gepulverten Anhydroaluminate, weit gesättigte Lösungen zu liefern, wird beim Aufbewahren der Aluminate allmählich abgeschwächt. Proben, die bei verschiedenen, verhältnismässig weit (z. B. ein halbes Jahr) von einander liegenden Zeitpunkten genommen werden, geben in der Regel Lösungen, die sich in Bezug auf die Konzentration mehr oder weniger von einander unterscheiden. Die Konzentration hängt offenbar davon ab, wie die Verbindung in jedem einzelnen Falle

aufbewahrt worden ist. Schuld an die Konzentrationsabnahme ist jedenfalls eine unbedeutende, während des Aufbewahrens stattfindende Reaktion an der Oberfläche der pulverförmigen Anhydroverbindung. Die ungenügende Übereinstimmung zwischen älteren und jüngeren Untersuchungsergebnissen dürfte auf diese Reaktivierungserscheinung zurückzuführen sein.

Sekundäres Entstehen von Produkten. Die Hydratisierung bei 40° wie bei 90° ergibt anfangs nur Dialuminat nebst Al-Hydroxyd, doch wandelt sich das erstere Produkt, wie erwähnt, später in reguläres Trialuminat um. Oben (S. 61) wurden einige Versuche angeführt, bei denen genannte Umwandlung in geschüttelten Monoaluminatlösungen auch durch Verfolgung der Konzentrationsänderungen festgestellt werden konnte. Auch bei der Hydratisierung der Anhydroaluminat-Produkte kommen derartige Konzentrationsänderungen vor. In den Tab. 35, 37, 41 werden die frühesten Wahrnehmungen von dem Vorhandensein des regulären Trialuminats mit \times bezeichnet. Bei einigen der Versuche (3—5-Aluminat bei 40°, 5—3-Aluminat bei 40°) zeigt die molare Proportion, dass eine Abnahme des relativen Ca-Gehalts stattfindet, wenn sich das Trialuminat auf Kosten des Dialuminats bildet. Mehrere Versuche, die hier nicht angeführt werden können, haben dasselbe Verhalten ergeben. Die Konzentration der Lösungen beim ersten Auftreten des regulären Trialuminats schwankt zwischen etwa 90 mg Al_2O_3 , 60 mg CaO und 30 mg Al_2O_3 , 40 mg CaO in 100 cm³.

Das reguläre Trialuminat entsteht auch bei 20° aus den früher gebildeten Hydratisierungsprodukten des 5—3-Aluminats, was für die 3—5- und 1—1-Aluminat nie gefunden wurde. Es bildet sich sehr langsam und nur bei Verwendung kleiner Wassermengen; eine Konzentrationsänderung wie die obige ist deswegen nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Die Umwandlung Dialuminat \rightarrow reg. Trialuminat dürfte in diesem Falle spezifischen Eigenschaften der Hydratisierungsprodukte zuzuschreiben sein. Der Umstand, dass die Kristalle sehr klein sind, muss bei der Hydratisierung des 5—3-Aluminats in günstigem Sinne wirken, da die Bedingung für die Entstehung sehr fein kristallines Dialuminats vorliegen muss, und aus diesem Grunde kann seine Reaktionsfähigkeit für die betreffende Umwandlung als bedeutend erhöht betrachtet werden. Die grosse Neigung zum Reagieren in der hier abgehandelten Richtung, welche die sehr feinkristallinen Dialuminatpräparate zeigen, wurde oben besprochen (S. 95 u. 104). Eine andere Erklärung wäre event., dass die Hydratisierungsprodukte eine zu dieser Umwandlung besonders neigende Verbindung enthalten könnten. Eine solche hat indessen weder mikroskopisch noch röntgenographisch nachgewiesen werden können.

Verunreinigungen der Anhydroverbindungen. Der vierte Gesichtspunkt betreffs der relativen Wassermengen gilt dem Alkaligehalt der Anhydroverbindungen. Dieser ist für technische Produkte von grosser praktischer Bedeutung. Hier mit zusammenhängenden Versuche gehören nicht zu dem System der reinen Aluminat-Verbindungen; die Alkaligehalte verursachen Veränderungen des molaren Verhältnisses $Al_2O_3 : CaO$. In einigen meiner früheren Arbeiten (1933, 1934) wurde diese Aufgabe kurz behandelt.



Bei Hydratisierung des Anhydrotrialuminats sollen Lösungen entstehen, die den Konzentrationsgebieten der gewöhnlich rasch kristallisierenden Lösungen entsprechen. Denkt man sich das Trialuminat in trialuminatischer Proportion gelöst, so überschneidet diese Linie quer die Gebiete $E-F$ in den Dreiecksdiagrammen (Fig. 3, 5, 8). Diese Gebiete repräsentieren sehr rasch kristallisierende-koagulierende Lösungen. Auch die verdünnten Lösungen der

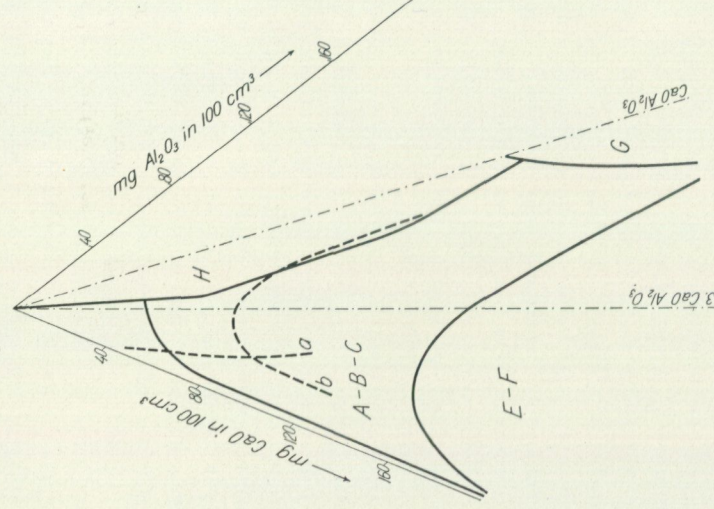


Fig. 19. Dreiecksdiagramm über die Veränderung der Konzentration der Lösungen bei der Hydratisierung von $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1 : 20). Kurve a bezeichnet die Zusammensetzung der Lösungen bei 5° , Kurve b diejenige bei 20° , 40° und 90° .

Gebiete $B-C$ in der Nähe der trialuminatischen Linie scheiden recht rasch Aluminathydrate ab. Wenn es sich also die Lösungsschichten der Anhydrokörner handelt, so sollten konzentrierte Lösungen in diesen Schichten entstehen können. Die Lösungen müssen nach den allgemeinen Regeln der Kristallisation hydratische Bodenkörper abscheiden, und die resultierenden Lösungen werden deshalb Konzentrationsgebieten entsprechen, die nicht zu rasch kristallisierende Eigenschaften besitzen. Die Art der entstehenden Bodenkörper ist verschieden, wenn sich die Hydratisierung bei verschiedener Temperatur abspielt.

Die Veränderungen der Konzentration der Lösungen werden durch das Dreiecksdiagramm (Fig. 19) veranschaulicht.

5°. Bei 5° verändern sich die Lösungen, etwa wie die Linie *a* in Fig. 19 angibt. Die Lösungen mit der grössten Konzentration sollen hexagonale Aluminate (Di- und Tetra-, vielleicht auch Trialuminate) abscheiden und die Konzentration Gebiete mehr verdünnter Lösungen erreichen.

Die Ergebnisse der Versuche sollen jedoch nicht allein unter diesem Gesichtspunkte betrachtet werden, da für die Beurteilung auch die besonderen Verhältnisse, die bei der Hydratisierung des Anhydroaluminats vorliegen, berücksichtigt werden sollen. Es wurde früher nachgewiesen, dass das Tetraaluminat bei der betreffenden Konzentration bei 5° nur langsam kristallisiert. Die Flüssigkeitsschichten, die sich um die Anhydrokörner bilden, sollen dagegen als hochkonzentrierte Lösungen des Gebietes *F* aufgefasst werden. Sie sollen in dieser Eigenschaft Di- und Trialuminat abscheiden, während gleichzeitig eine unvermeidliche Spaltung unter Bildung von Gel irgend einer Art stattfindet. Da die Lösungen mehr Ca enthalten, als der trialuminatischen Zusammensetzung entspricht, so muss auch dies auf eine Bildung von Mono- oder Dialuminat oder von Hydroxydgel hinweisen. Auch wenn der grösste Teil der sich bildenden Kristalle wie von Thorvaldson, Grace und Vigfusson nachgewiesen wurde, aus hexagonalem Trialuminat besteht, so zeigt es sich jedoch, dass es kaum möglich ist, das hexagonale Trialuminat in der beschriebenen Weise bei 5° ganz rein zu erhalten. Dasselbe gilt auch für die von Salmoni beschriebene Methode zur Herstellung von Dialuminat durch Hydratisieren der Mischungen von 3—1- und 5—3-Anhydroaluminaten.

20°, 40°, 90°. Das Bilden der hydratischen Bodenkörper bei 20°, 40° und 90° verläuft nach dem gemeinsamen Schema Anhydroverbindung → hexagonale Aluminathydrate → reguläres Trialuminathydrat und kann deshalb gemeinsam behandelt werden.

Die Konzentrationsveränderungen sind in Fig. 19 als Kurve *b* eingezeichnet worden. Die kleinen Schwankungen der Bestimmungen sind ausgeglichen, damit die Unwesentlichkeiten das Bild nicht stören würden.

Die Flüssigkeitsschichten um die Anhydrokörner sollen den sehr konzentrierten Lösungen der Gebiete *B*, *C*, *E*, *F* entsprechen. Bei 20° und 40° kann man die Kristallisation der hexagonalen Aluminate und die Bildung von Gel in der frühesten Stufe der Hydratisierung beobachten. Bei 90° kann diese Stufe nicht wahrgenommen werden; dass eine solche, erste Stufe jedoch auch bei 90° anzunehmen ist, dürfte sehr wahrscheinlich sein, da die Reaktion bei den Lösungen auf diese Weise verläuft. Dass nur reguläres Trialuminat beobachtet werden kann, soll auf die bei 90° grosse Geschwindigkeit der Umwandlung der hexagonalen Aluminate in reguläres Trialuminat zurückzuführen sein.

Die Umwandlung der hexagonalen Aluminate in reguläres Trialuminat ist dieselbe, wie schon früher bei der Hydratisierung der 3—5-, 1—1- und 5—3-Aluminate besprochen wurde. Hier wird die Reaktion dadurch bemerkbar, dass die molare Proportion in den Lösungen von einem grossen Ca-Überschuss in eine etwa dialuminatische Proportion umschlägt. Die hydratischen

Bodenkörper der früheren Stufen nehmen demnach CaO aus den Lösungen auf und liefern reguläres Trialuminate.

Die Reaktion zwischen Wasser und Mischungen von Kalziumoxyd-Kalziumaluminate.

Der Charakter der Reaktion zwischen CaO-haltigen Ca-Aluminaten und Wasser ist von mehreren Verfassern behandelt worden, da sich die Voraussetzung für eine solche Reaktion bei Arbeiten mit Zement oft einstellen kann. In Zusammenhang mit dem Abbinden von Mischungen aus Portland- und Aluminate haben Kühl u. Ideta (1930) die Reaktion derart aufgefasst, dass das Kalziumhydroxyd mit dem Al-Hydroxyd des Aluminatzements rasch reagiert. Koyanagi (1933) hat eine ähnliche Auffassung; er fand, dass die Endprodukte des Aluminats bei 20° Dialuminate und reguläres Trialuminate sein sollen. Schwiete u. von Gronow (1932) fassten die Reaktion als einen Stoffwechsel zwischen dem Ca-Hydroxyd und dem Al-Hydroxyd auf, der bei Spalten des Anhydroaluminats entstehen sollte, und das Aluminate, das in den Lösungen vorkommt, dürfte nach ihnen aus Dialuminate bestehen. Die Versuche von v. Polheim (1935) — Schütteln von Aluminate mit Kalkwasser — dürften auch in diesem Zusammenhang erwähnt werden, obgleich dieser Forscher nach einem wahren Gleichgewicht zwischen Bodenkörpern und Lösung strebte.

Da hier die Entstehung der Bodenkörper bei Kristallisation der Lösungen und Hydratisieren der Anhydroaluminat behandelt wird, so sollen auch einige Gesichtspunkte hinsichtlich der Hydratisierungsreaktion der CaO-Aluminatmischungen besprochen werden. Auf Grund des recht komplizierten Charakters dieses heterogenen Systems und der nicht genügenden Reproduzierbarkeit solcher Versuche wurde keine systematische Untersuchung ausgeführt. Bei diesen Überlegungen wird angenommen, dass die Lösungen, welche die Körner der Anhydroverbindung umgeben, eine homogene Zusammensetzung zu erreichen suchen. Durch Anwesenheit von Kalziumhydroxyd in den Lösungen verläuft die Reaktion derart, dass diese Verbindung mit den hydratisierten und gelösten Teilen der Anhydroverbindung in bestimmter Weise reagiert; das Hydroxyd bildet einen Vorrat, woraus neue Mengen Hydroxyd für die Lösungen gewonnen werden können.

Die erste Hydratisierungsreaktion der 3—5-, 1—1- und 5—3-Aluminat äußert sich durch das Entstehen von Lösungen monoaluminatischer Zusammensetzung und durch das Abspalten eines fraglichen Al-Überschusses als Hydroxyd, bei dem 5—3-Aluminate auch als Dialuminathydrat. Ist nunmehr Kalziumhydroxyd vom Anfang der Hydratisierung an zugegen, so soll dies Hydroxyd gegenüber dem eventuell entstehenden Al-Hydroxyd reagieren. Die Körner umgebenden Flüssigkeitsschichten müssen deshalb in diesen Fällen eine grosse Konzentration besitzen, die den Lösungen der Gebiete $E-F$ entspricht. Sie sollen dann als ersten Bodenkörper Dialuminate ausscheiden. Da die dabei entstehenden Aluminatlösungen als fast reine Monoaluminat-

lösungen aufzufassen sind, so muss sich dieselbe Reaktion bei diesen Lösungen abspielen und das Produkt, Dialuminat, ausgeschrieben werden.

Ist ein grosser Überschuss von Kalziumhydroxyd vorhanden, so dass die Anhydroverbindung verbraucht wird, ehe die Ca-Al-Konzentration der Lösung auf sehr kleine Zahlen herabgesetzt worden ist, so reagiert das Hydroxyd gegenüber dem Dialuminat, und es entstehen dann kalkreichere Aluminate — vor allem Tetraaluminat.

Bei niedriger Temperatur spielt sich die Reaktion nach dem skizzierten Verlauf ab.

Indessen ist die Art der Bodenkörper auch von anderen Bedingungen abhängig. Wenn die Reaktionstemperatur höher ist, so reagieren die Lösungen um die Körner der Anhydroverbindung rasch und es kann dann eine schwer durchlässige Schicht entstehen, welche die Reaktion verzögert oder sogar unmöglich macht. Auch spielt sich die Umwandlung Dialuminat \rightarrow reguläres Trialuminat bei steigender Temperatur rascher ab, so dass dann dieses Aluminat vorherrschend wird.

Die oben erwähnte Überlegung kann auch auf die Hydratisierung des Anhydrotrialuminats angewendet werden. Die Reaktion zwischen dieser Anhydroverbindung und Wasser verläuft sehr rasch. Findet die Reaktion in Kalziumhydroxydlösung statt, oder ist dem Trialuminat CaO beigemischt, so überziehen sich die Körner der Anhydroverbindung, besonders bei höherer Temperatur, mit einer schwerdurchlässigen Kristallhülle, und zwar ganz genau so, wie wenn das Anhydrotrikalziumaluminat bei höherer Temperatur mit reinem Wasser reagiert. Die Hydratisierung des Anhydrotrialuminats vollzieht sich deshalb oft in hydroxydhaltigen Lösungen scheinbar langsam.

Fünfter Abschnitt.

Über die Konstitution der Kalziumaluminatlösungen.

Historisches.

Das Verhalten des Al-Hydroxyds gegenüber alkalischen Agentien verschiedener Art hat ein grosses Interesse erregt und ist in vielen Veröffentlichungen behandelt worden. Die ältesten Arbeiten über die chemische Konstitution der Aluminatlösungen besitzen zum Teil nur historisches Interesse. Sie sollen hier kurz wiedergegeben werden.

Die Erscheinungen, die die Forscher hauptsächlich untersuchten, sind die Veränderungen von Leitfähigkeit, Wasserstoffionenkonzentration und Gefrierpunktserniedrigung, die in Alkalihydroxydlösungen entstehen, wenn dieselben ganz oder teilweise durch Bildung von Aluminat abgesättigt werden. Die Aluminatbildung wurde durch Auflösen von Al-Metall oder Al-Hydroxyd zustandegebracht. Daneben wurde auch einige Male das Ultramikroskop für die Untersuchung der Aluminatlösungen verwendet.

Die erste Frage ist, welche grösste Al-Konzentration erreicht werden kann. Sämtliche Forscher (s. unten) haben nachgewiesen, dass ein Mol Alkalihydroxyd, unabhängig von der Verdünnung, ein Mol Al-Hydroxyd aufnehmen kann, wenn Al-Metall oder frisch vorbereitetes Al-Hydroxyd gebraucht wird. Wenn geglyhtes oder gealtertes Al-Hydroxyd verwendet wird, kann nur etwa ein Drittel der monomolaren Konzentration erreicht werden (Herz 1900, Russ 1904, Wood 1908, Slade 1911).

Die zweite Frage ist, in welcher Form das Aluminium in der Wasserlösung vorkommt. Einerseits meinten Mahin und Mitarb. (1913, 1914), dass das gelöste Aluminat der Zusammensetzung $MAlO_2$ oder dem Vielfachen davon nicht entspräche; sie bezweifelten das Vorkommen wahrer Aluminate in den Lösungen; sie stützten sich dabei auf Studien über die Lösungswärme des Al-Hydroxyds in Basen, das Ausscheiden von Al-Hydroxyd aus Aluminatlösungen mittels Ammonnitrat, und das Verhalten der Lösungen bei Elektrolyse. Im Gegensatz dazu wurde von anderen Forschern hervorgehoben, dass die Leitfähigkeit und die Alkalität einer Alkalihydroxydlösung abnehmen, wenn Al darin gelöst wird (Blum 1913, Slade und Polack 1914). Auch Chatterji und Dhar (1920) waren der Ansicht, dass die Alkalialuminatlösungen das Al-Hydroxyd kolloiddispers halten müssen. Hantzsch (1902) und Fricke (1920) meinten, dass das Al-Hydroxyd in den Alkalialuminatlösungen nur zum Teil

peptisiert ist. Die meisten von den unten erwähnten Forschern sind jedoch der Ansicht, dass die Aluminatlösungen das Aluminium ionisiert gelöst halten.

Wenn das Alkalihydroxyd das Aluminium in der molaren Proportion 1 : 1 aufnehmen kann, so liegt die Möglichkeit vor, dass auch andere Aluminate als das Monoaluminat in den Lösungen vorhanden sein können. In mehreren Arbeiten über die Aluminatlösungen kommen Versuche vor, die Existenz von Di- und Trialuminaten in den Aluminatlösungen nachzuweisen. Dass die mit Al-Hydroxyd gesättigten Alkalihydroxydlösungen monoaluminatisch sind, ist die Schlussfolgerung der meisten Forscher (Prescott 1880, Cavazzi 1885, Bogussky u. Zaljesky 1890, Ditte 1893, Noyes u. Whitney 1894, Hertz 1900, Carara u. Vespignani 1900, Hantzsch 1902, Russ 1904, Wood 1908, Slade 1911, Hilbrand 1913, Blum 1913, Heyrovsky 1920, 1922, Wells 1929, Robinson u. Britton 1931). Durch Messung des Leitvermögens, der Wasserstoffionenkonzentration oder der Gefrierpunktniedrigung sind mehrere Versuche angestellt worden, um das Vorkommen von Di- oder Trialuminaten in den Aluminatlösungen nachzuweisen (Heyrovsky 1920, 1922). Es wurde jedoch keine Diskontinuität in den Kurven nachgewiesen, aus welcher dieser Forscher auf eine di- oder trialuminatische Stufe des gelösten Aluminats hätte schliessen können.

Wells (1929) hat nur pH-Messungen an frischen und zerlegten Lösungen bei Anwesenheit von Hydratisierungsprodukten der Anhydroaluminate angestellt; er setzt das Vorkommen von »Trikalziumaluminatkristallen« (in der Tat Dialuminat, vgl. oben S. 124) in Zusammenhang mit der Ionisierung der Lösung und meint, »that the ionization constant of tribasic aluminic acid is so small in comparison with that of monobasic aluminic acid that the aluminate behaves as the salt of the latter« (Wells 1929, S. 981).

Kühl, Thilo und Chi (1934) sind der Ansicht, dass die Lösungen, die sie wie Wells beim Hydratisieren von Anhydroaluminaten erhalten haben, kolloid gelöstes Al-Hydroxyd, Dialuminat Säure und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Überschuss enthalten. Sie berechnen, dass in der Endlösung, die analytisch 0.360 g CaO und 0.109 g Al_2O_3 g/Ltr enthält, 0.317 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Hydroxyd, 0.249 g als Dialuminat (CaHAlO_3) und 0.083 g als kolloides Al-Hydroxyd vorhanden sind, oder dass ein Drittel des Al-Gehalts in ihren Lösungen kolloiddispers vorkommt.

Die Spaltung der Monoaluminatlösungen durch Abscheiden von Al-Hydroxyd ist schon von Bonsdorff (1833) beobachtet worden. Diese Reaktion ist auch später oft behandelt worden (Cavazzi 1900, Hantzsch 1902 u. a.).

Die numerischen Werte der physikalisch-chemischen Konstanten der Aluminiumsäure sind von einigen Verfassern berechnet worden. Slade (1911, 1912) berechnete für das Löslichkeitsprodukt den Wert $0.37 \cdot 10^{-14}$ bei 25° aus den Angaben von Wood und Russ, die auf einem analytisch bestimmten Gleichgewicht zwischen Al-Hydroxyd als Bodenkörper und Alkalihydroxydlösung basierten. Aus diesem Wert wurde die Dissoziationskonstante der Aluminiumsäure als $K_a = 10^{-10}$ berechnet. Blum (1913) titrierte AlCl_3 mit NaOH und schrieb dem K_a einen etwas grösseren Wert zu ($K_a = 10^{-8.9}$). Die verschiede-

nen Werte wurden dadurch erklärt, dass sie sich auf »kristalline« bzw. »lösliche« Al-Hydroxyde bezögen (Slade u. Polack 1914). Heyrovsky (1920) fand, dass das Löslichkeitsprodukt für Al-Hydroxyd ohne Anwesenheit von »kristallinem« Hydroxyd bei 25° $35 \cdot 10^{-14}$ und bei 0° $7.7 \cdot 10^{-14}$ ist; bei Anwesenheit von »kristallinem« Al-Hydroxyd ist der Wert bei 25° $1.5 \cdot 10^{-14}$.

Die Beweglichkeit des Aluminat-Ions bei 25° wurde von Carrara und Vespignani (1900) bis 49.2 geschätzt. Heyrovsky (1920) fand die Werte 38 bei 25° und 14 bei 0° .

Es kann also seit langer Zeit als bekannt angesehen werden, dass das Al-Hydroxyd bei der grössten Sättigung in alkalischer Lösung eine Konzentration besitzt, welche, den Alkalien entsprechend, von monoaluminatischer Proportion ist, so dass das Hydroxyd wenigstens grösstenteils ion- und molekuldispers gelöst ist und die Lösung leicht Al-Hydroxyd abscheidet. Grösstenteils gelten diese Beobachtungen nur für die Alkalilösungen; diese Verhältnisse müssen sich jedoch auch ceteris paribus auf die Erdalkalialuminatlösungen beziehen, da prinzipielle Verschiedenheiten hinsichtlich Eigenschaften nicht vorliegen dürften.

Fragestellung.

Da die Bedingungen für das Abscheiden der hydratischen Bodenkörper aus den Kalziumaluminatlösungen das zentrale Problem dieser Arbeit bilden, so sind hier die Kristallisationsverhältnisse und die Hydratisierung der Anhydroaluminat mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Lösungen zu behandeln. Bei der oft recht mühsamen Arbeit konnten nicht alle Versuchsbedingungen durchforscht werden; die Probleme wurden deshalb auf Versuche beschränkt, die sich auf Lösungen bei einer Temperatur von 20° beziehen. Auch konnten nur einige wenige Untersuchungsmethoden verwendet werden; kostspielige Apparaturen und zeitraubende Versuche mussten vermieden werden.

Ehe die Versuche mit den Kalziumaluminatlösungen erörtert werden, soll hier zuerst ein Überblick über die präparativ nachgewiesenen Eigenschaften gegeben werden, um darzulegen, was nach den in den früheren Abschnitten geschilderten Vorgängen in Bezug auf die Eigenschaften der Lösungen zu erwarten ist.

Wenn man eine Kalziumaluminatlösung mit einer Kalziumhydroxydlösung mischt, so bildet sich unter den ersten Produkten Tetraaluminat, unabhängig davon, welche Verbindungen die später eintretende Kristallisationsstufe liefert. Dies gilt für alle Temperaturgebiete und fast alle Verdünnungen. Durch die erwähnte Mischung wird der Kalziumgehalt der Lösungen vergrössert; bei den Lösungen, die ungemischt sind und deren Zusammensetzung beinahe monoaluminatisch ist, findet eine Tetraaluminatbildung bei dem von selbst verlaufenden Abscheiden der Bodenkörper nur in sehr unbedeutendem Grade statt. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass das Kalziumhydroxyd durch sein plötzlichliches Zuführen einen Teil des gelösten Aluminats absättigt, wodurch das Entstehen des Tetraaluminats begünstigt wird. Da dies Verhalten nicht nur für Monoaluminatlösungen,

sondern auch für jede stabile oder metastabile Aluminatlösung gilt, so kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Aluminatlösungen von Anfang an Aluminationen wenigstens zweier Arten enthalten müssen. Da das Tetraaluminat fast unmittelbar entsteht, kann entweder das sich abscheidende Aluminatradikal als eine tetrabasische Aluminiumsäure — oder auch das Tetraaluminat als ein basisches Salz — aufgefasst werden.

Die zweite Kristallisationsstufe einer Mischung von Kalziumaluminat-Kalziumhydroxydlösungen liefert Aluminate niedrigeren Kalkgehalts. Diese können sich rasch oder langsam bilden, je nachdem die Konzentration und die Temperatur gewählt werden. Das Dialuminat entsteht in dieser Weise, wahrscheinlich auch das hexagonale Trialuminat; das reguläre Trialuminat soll wenigstens bei den niedrigeren Temperaturen als ein Umwandlungsprodukt aufgefasst werden. Man kann also das Dialuminat und wahrscheinlich auch das hexagonale Trialuminat als Sättigungsstufen der Aluminiumsäure ansehen.

Die Produkte, die bei niedriger Temperatur (5°) aus Monoaluminatlösungen entstehen, zeigen, dass die Lösungen zum allergrössten Teil das Aluminat als Monoaluminat enthalten dürften und eine geringe Menge Al-Hydroxyd in sich enthalten können. Man sollte also die monoaluminatische Lösung als eine Lösung auffassen, in der die erste Stufe der Aluminiumsäure abgesättigt wird.

Wenn man die Aufgaben, die sich auf eine nähere Untersuchung der Konstitution der Kalziumaluminatlösungen beziehen, in Hinsicht auf die schon oben erörterten Resultate in Betracht zieht, so sollte man erwarten, dass die komplizierten Gleichgewichtserscheinungen bei der Kristallisation der Lösungen auch bei den ionalen Eigenschaften wiederzufinden sind. Es gibt jedoch einige Eigenschaften der Lösungen, die eingehendere Untersuchungen — vor allem die Bestimmungen der Dissoziation des Ca-Aluminats — erfordern, damit man die Erklärung der Zerlegung und der Kristallisation der Lösungen finden kann. Da die Untersuchungsmethoden nur auf einige wenige begrenzt werden müssen, kann a priori nicht erwartet werden, dass alle Seiten der Fragen durch die Ergebnisse beleuchtet werden können; auch ist dafür eine umfassende Arbeit bei mehreren Temperaturgebieten wünschenswert, was hier nicht durchgeführt werden kann.

Die Kalziumaluminatlösungen besitzen jedoch recht kleine Konzentrationsgebiete, innerhalb welcher man mit genügender Zuverlässigkeit arbeiten kann. Die Frage des chemischen Verhaltens der Aluminiumsäure gegen Basen kann zum Teil wahrscheinlich besser derart geprüft werden, dass eine andere Base, z. B. Alkali-, Barium- oder Strontiumhydroxyd, anstatt des Kalziumhydroxyds gewählt wird; dadurch können grössere Konzentrationen der Aluminatlösungen erreicht werden, und die Eigenschaften der Aluminiumsäure dürften auch bei diesen Aluminaten wiedergefunden werden.

Bei einem Überblick über die Möglichkeiten, die für die Untersuchung der Kalziumaluminatlösungen geeignet wären, können folgende Methoden in Frage kommen: Elektrische Untersuchungsmethoden (Leitfähigkeit, Wasser-

stoffionenkonzentration, Überführung), Methoden zur Bestimmung der Dampfdrucke, der Diffusion, der optischen Eigenschaften und des Energiezustandes der Lösungen. Mehrere dieser Methoden beanspruchen lange Zeit, um gute Ergebnisse zu liefern, so dass sie nicht in Betracht gezogen werden können, da das Arbeiten mit den Kalziumaluminatlösungen wegen der Veränderlichkeit der Lösungen so rasch wie möglich beendigt werden muss. Die Methoden, die zur Verwendung kommen können, sollen so gut und so schnell wie möglich zu Ergebnissen betreffs der aktuellen, zu bestimmenden Eigenschaften führen.

Da die Ergebnisse der Kristallisation der Bodenkörper neue Gesichtspunkte über die Eigenschaften der Lösungen eröffnet haben, liegt die Möglichkeit vor, dass die Untersuchungsmethoden der früheren Forscher neues Licht über die neuen, nachgewiesenen Erscheinungen werfen können.

Als Methoden bei der Untersuchung der Kalziumaluminatlösungen bei 20° habe ich deshalb nur die Bestimmung der Leitfähigkeit und der Wasserstoffionenkonzentration verwendet.

Da die Kalziumaluminatlösungen in enger Beziehung zu Kalziumhydroxylösungen stehen, wurden die letzterwähnten zuerst untersucht, um die Unterstützung von den Angaben in der Literatur unabhängig zu machen; die früheren Untersuchungen über Kalziumhydroxylösungen sind nämlich für diese Darstellung nicht immer hinreichend.

Untersuchung der Kalziumhydroxylösungen.

Leitfähigkeitsmessungen bei 20°.

Bestimmungen des Leitvermögens von Kalziumhydroxylösungen sind früher von Noda und Miyoshi (1932) und auch von Kühl, Thilo und Chi (1934) veröffentlicht worden. Die ersterwähnten Forscher haben verschiedene Verdünnungen untersucht und die Ergebnisse eingehender erörtert. In einigen Einzelheiten weichen ihre Bestimmungen von den meinigen ab, weshalb meine Messungen hier angeführt werden sollen. Kühl, Thilo und Chi haben nicht die Schwierigkeiten der Leitfähigkeitsmessungen an Kalziumhydroxylösungen beseitigt; sie führen an, dass ihre Messungen für ihren Zweck — eine Erörterung der Eigenschaften der Kalziumaluminatlösungen — hinreichend genau sind.

Methodisches. Prinzipiell sind die Bestimmungen der Leitfähigkeit von alkalischen Kalziumlösungen sehr einfach, und man sollte erwarten, keine grosse Schwierigkeit zu finden. Bei der Prüfung der Versuchsbedingungen dieser Bestimmungen zeigte sich jedoch, dass gute, übereinstimmende und einwandfreie Ergebnisse nur durch sehr grosse Vorsicht beim Feststellen der Versuchsbedingungen erreicht werden können, was die nicht befriedigenden Resultate von einigen der früheren Untersuchungen erklären könnte.

Die eigentliche Fehlerquelle der Leitfähigkeitsbestimmungen ist das schwer vermeidbare Kohlendioxyd der Luft. Kleine Luftblasen, die z. B. oft beim Fül-

len der Messgeräte auftreten und deren Bedeutung man gern unbeachtet lässt, sind der gewöhnlichste Fehler, der unregelmässige Resultate hervorruft. Es genügt im allgemeinen nur selten, sich auf das Absorbieren des Kohlendioxyds in vorgeschalteten Absorptionsröhren zu verlassen, denn ungünstige Ergebnisse können trotzdem entstehen. Meine Versuche ergeben fast ausnahmslos als Erklärung der Fehler, dass die Blasen beim Passieren der Pt-Elektroden im Messgefäss an der Platinierung haften und dadurch die Kapazität des Gefässes ändern können. Wahrscheinlich muss das Anhaften auf einer Vergrösserung der Oberflächenspannung gegenüber der Platinierung durch das Vorkommen ganz kleiner Mengen CO_2 beruhen. Die Unregelmässigkeit der Messungen dürfte also nicht auf der Abnahme der Konzentration des Kalziumhydroxyds durch Karbonatbildung beruhen, sondern hauptsächlich darauf, dass anhaftende Lufthäutchen den Stromdurchgang hindern. Es zeigte sich, dass übereinstimmende, leicht reproduzierbare Ergebnisse nur dann erhalten wurden, wenn die unten beschriebene Arbeitsweise befolgt wurde.

Die Lösung wurde in einer Vorratsflasche in dem Thermostate aufbewahrt und durch einen Heber mit den Elektrodengefässen verbunden. Die Widerstandsgefässe waren von einem Pipetttypus, den Washburn (1916) beschrieben hat. Wenigstens zwei Gefässe wurden hinter einander geschaltet, damit man eine hinreichende Kontrolle der Messung erreichen könnte. Die Elektrodengefässe wurden vor dem Versuche mit Leitfähigkeits-Wasser (λ -Wasser) gefüllt. Durch ein T-Rohr, das zwischen den Elektrodengefässen und der Flasche mit der zu messenden Flüssigkeit eingeschaltet war, wurde jede Spur von Luft beseitigt, sodass das darauf vorgenommene Füllen der Gefässe mit der Versuchslösung ohne jedes Luftbläschen ausgeführt werden konnte. Das Füllen der Gefässe wurde durch langsame Verdrängung des Wassers mit der Versuchslösung ausgeführt. Durch mehrmals erneutes Füllen wurden die Messungen kontrolliert.

Der Thermostat bestand aus einem grossen Glasbehälter; das darin befindliche Wasser wurde elektrisch gewärmt und die Wärmezufuhr durch einen Thermostatregulator (Modell Rarnberg 1924) reguliert; gleichzeitig wurde in einem schmalen Rohr Kühlwasser durch das Wasserbad geleitet. Das Wasser wurde durch einen elektrisch getriebenen Propeller stetig gerührt. Es wurde ein bis auf 0.01 Grad kontrollierter Thermometer (Phys.-Techn. Reichsanst.) angewendet. Die Anordnung gestattet eine Temperaturkonstanz von einer maximalen Temperaturvariation bis zu 0.02°C .

Um zu erreichen, dass die Präzision der chemischen Angaben der Genauigkeit der elektrischen Messungen entspricht, ist es notwendig, möglichst genaue und einwandfreie Konzentrationsbestimmungen zu erhalten. Schon oben wurde die Herstellung alkalifreien Ca-Hydroxyds erwähnt (S. 118). Das Hydroxyd wurde in λ -Wasser gelöst, die Lösung dann durch einen Jena-Glasfiltertrichter abgezogen und in Jenaer Glasflaschen aufbewahrt. Die so aufbewahrten Lösungen konnten wenigstens während zwei Wochen für die Messungen verwendet werden. Für die Konzentrationsbestimmung der Lösungen wurde ein geeignetes Volumen abgewogen, unter üblichen Vorsichtsmassregeln mit rein-

stem Ammonoxalat gefällt und der Niederschlag von Kalziumoxalat filtriert und sehr genau gewaschen. In den Waschflüssigkeiten wurde eine Spur von Ca-Oxalat durch Eindampfen und Glühen der Rückstände und nachfolgende Fällung mit Ammonoxalat wiedergewonnen. Dem Kalziumoxalat wurde dann verdünnte Schwefelsäure und eine nicht ganz hinreichende, abgewogene Menge Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Titer zugesetzt; die letzten cm^3 Permanganatlösung wurden mit einer kalibrierten Bürette zugefügt. Der Titer der Kaliumpermanganatlösung wurde mit einer gewogenen Lösung bekannter Konzentration von Natriumoxalat (Kahlbaums Präparat nach Sörensen) bestimmt. Zur Kontrolle wurden auch immer mikroanalytische Konzentrationsbestimmungen ausgeführt.

Die Genauigkeit dieser Verfahrungsweise kann bis auf 0.03 Proz. der zu bestimmenden CaO-Menge geschätzt werden.

Die Kalziumhydroxydlösungen wurden durch Auswägen auf zweckmäßige Verdünnungen gebracht. Bei allen Versuchen wurde das Kohlendioxyd der Luft in üblicher Weise möglichst vermieden.

Als Schutz gegen das Kohlendioxyd der Luft wurden bei jeder Operation zwei meterlange, mit Natronkalk gefüllte Glasrohre vorgeschaltet.

Das Leitfähigkeitswasser wurde durch zweimalige Destillation (mit Phosphorsäure und mit Kalilauge) aus gewöhnlichem, gut destilliertem Wasser in Zinnkühler hergestellt. Das Leitvermögen des so erhaltenen Wassers war $0.4 - 0.6 \cdot 10^{-6}$.

Die Widerstandskapazitäten der Elektrodengefäße wurden durch Füllen mit Lösungen von reinstem, zweimal umkristallisiertem Kaliumchlorid (Kahlbaums Präparat zur Analyse) geeicht.

Die KCl-Lösungen wurden durch Auswägen hergestellt: 1.4911 g oder 0.7456 g KCl wurden in 998.14 g bzw. 997.63 g λ -Wasser gelöst (alles mit Messinggewichten in Luft gewogen); die Korrektion für das Lösungsvolumen nach Wade (27 cm^3 per Mol KCl und L-Lösung (Landolt-Börnstein-Roth-Scheel 1923) ist durch diese Einwägung berücksichtigt. Die oben erwähnten Lösungen (0.02 n bzw. 0.01 n) besitzen nach Kohlrausch, Holborn und Dinesselhorst ein Leitvermögen von $\mu = 0.002501$ bzw. 0.001278 in $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$ bei 20°C .

Die elektrische Apparatur musste aus einfachen, aber vollguten Teilen zusammengestellt werden; auch dienen die einfachen, gewöhnlich verwendeten Instrumente sehr gut zu diesem Zweck, da die Präzision bei Messungen mit diesen mit derjenigen der Analysen gut im Einklang steht.

Zur Messanordnung gehörte ein Rheostat mit Einzelwiderständen von 5 bis 2,000 Ohm; derselbe wurde von mir selbst aus Konstantandradt verfertigt, und die Fehler der einzelnen Rollen betragen höchstens 0.03 Proz. Die Einzelwiderstände waren so geschaltet, dass nur diejenigen, welche für das Messen gebraucht wurden, in leitender Verbindung mit der Messbrücke standen. Als Messdraht wurde eine Brücke mit geradem Platin-Iridiumdraht verwendet; der Draht war genau kalibriert. Ein selbstverfertiger variabler Kondensator von 5,000 cm wurde parallel dem Rheostate geschaltet.

Ein kleines Induktorium diente als Wechselstromerregger und das Nullinstrument war ein Hörtelephon.

Ergebnisse. Der Zusammenhang zwischen Leitvermögen und Verdünnung der sehr verdünnten Lösungen wird durch die bekannte Gleichung von Onsager wiedergegeben (Onsager 1927, siehe auch Macinnes, Shedlovsky u. Longsworth 1933, Ebert 1932 u. a.):

$$A = A_0 - \left[\frac{0.986 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \cdot w \cdot A_0 + \frac{29.0}{\mu} \frac{(Z_1 + Z_2)}{(DT)^{1/2}} \right] \cdot \sqrt{(Z_1 + Z_2) c} \quad [1]$$

A Äquivalentleitfähigkeit der Lösung, A_0 die Grenzleitfähigkeit.

D Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

μ Viskosität des Lösungsmittels.

T Absolute Temperatur.

Z_1, Z_2 Absolutwerte der Wertigkeit der Ionen.

c Äquivalentkonzentration ($= 10^3 \cdot \eta$; $\eta = g\text{-Äquivalent in cm}^3$ Lösung) w und q bezeichnen

$$w = \frac{2q Z_1 Z_2}{1 + \sqrt{q}}, q = \frac{Z_1 Z_2 (\lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ)}{(Z_1 + Z_2) (Z_2 \lambda_1^\circ + Z_1 \lambda_2^\circ)}$$

λ_1° und λ_2° sind die Beweglichkeiten der Ionen bei unendlicher Verdünnung. Die Onsagersche Gleichung kann einfach so geschrieben werden

$$A = A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \sqrt{c}$$

α und β sind Konstanten. A ist demgemäss eine lineare Funktion der Quadratwurzel der Verdünnung (\sqrt{c}).

Wenn die Konstanten für das Wasser bei 20° und das Ca-Hydroxyd in die Gleichung eingetragen werden ($D = 81$, $T = 293$, $\mu = 0.0101$ nach Landolt-Börnstein-Roth-Scheel 1923), so erhält man

$$A = A_0 - \left[\frac{0.269 \cdot 4q A_0}{1 + \sqrt{q}} + 55.9 \right] \sqrt{3c} \quad [2]$$

$$\text{worn } q = \frac{2 (\lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ)}{3 (\lambda_1^\circ + 2\lambda_2^\circ)}$$

Die Formel setzt die Kenntnis der Grenzleitvermögen λ_1° und λ_2° der einzelnen Ionen voraus.

Das in der früheren Literatur (Landolt-Börnstein-Roth-Scheel 1923) angegebene Grenzleitvermögen für $\frac{1}{2} \text{Ca}^{++}$ - und OH^- -Ionen bezieht sich auf Messungen bei 18° und 25°. Für $\frac{1}{2} \text{Ca}^{++}$ bei 18° bzw. 25° fand Kohlrausch 51 und 59.8, Noyes u. Falk 51.9 und 60, Ferguson u. Vogel bei 18° 52.19, Hartley u. Raikes bei 25° 59.8. Neuerdings haben Hlasko u. Salitowna bei 25° 60.1 gefunden. Als wahrscheinlichere Werte dürften 52 und 60 anzusehen sein. Für OH^- bei 18° bzw. 25° fanden Kohlrausch u. Holborn 174 (18°), Drucker 174 und 196, Walden u. Ulich 168 (18°), Kraus u. Parker 173.8 (18°) und Davies 176.6 (18°). Die Werte für OH^- bei 18° und 25° dürften wahrscheinlich nahe an 174 und 196

Tabelle 43.

Das Leitvermögen von Kalziumhydroxydlösungen verschiedener Verdünnungen bei 20°.

CaO-Konzentration		Spezifisches Leitvermögen $\kappa \cdot 10^4$	Äquivalent- leitvermögen $A = \frac{\kappa}{\eta}$
mg in 100 g Lösung	g-Äquivalent in g Lösung $\eta \cdot 10^6$		
2.9136	1.0393	2.3304	224.24
2.9250	1.0434	2.3613	223.92
5.8324	2.0804	4.5912	220.69
8.6622	3.0898	4.5886	220.56
11.671	4.1629	6.7500	218.46
22.310	8.1364	6.7427	218.22
56.778	20.252	8.9522	215.05
89.315	31.858	8.9488	214.96
115.88	41.333	16.955	208.39
		16.952	208.35
		39.659	195.82
		39.665	195.85
		59.754	187.57
		59.764	187.60
		75.216	181.98
		75.262	182.08

liegen. Wenn die Werte für $\frac{1}{2}$ Ca⁺⁺ und OH⁻ bei 20° berechnet werden, wird für $\frac{1}{2}$ Ca⁺⁺ 54 und für OH⁻ 180 gefunden. Diese Werte gelten für das g-Äquivalent in Liter. Wenn sie auf g-Äquivalent in KilogrammLösung bei 20° reduziert werden, so ist das Volumen für $\eta = 40 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-6}$ bzw. 0.13 und 0.28 Proz. niedriger zu setzen.

Auch der Wert A_0 wird gleichfalls in entsprechendem Masse etwas kleiner und beträgt 233, wenn A_0 für L-Lösung 234 ist.

Wenn $\lambda_1^0 = 179$ und $\lambda_2^0 = 54$ ($\lambda_1^0 + \lambda_2^0 = 233$) in q eingesetzt werden, so wird

$$A = A_0 - [0.435 A_0 + 96.8] \sqrt{c} \quad [3 a]$$

Mit diesen Werten der Grenzleitfähigkeit wird Onsagers Gleichung

$$A = 233 - 198 \sqrt{c} \quad [3 b]$$

Die Messungen des Leitvermögens der Kalziumhydroxydlösungen verschiedener Verdünnungen sind in Tab. 43 zusammengestellt. Das berechnete Äquivalentleitvermögen wird als Funktion der Quadratwurzel der Verdünnung in Fig. 20 graphisch dargelegt.

Die untersuchten Kalziumhydroxydösungen besitzen eine Konzentration von etwa $\eta = 1 \cdot 10^{-6}$ bis $40 \cdot 10^{-6}$; sie sind also so stark verdünnt, dass die Onsagersche Gleichung wenigstens für die verdünntesten Lösungen gelten dürfte.

Wenn A_0 nach der Onsagerschen Gleichung berechnet wird und dabei als Werte für Λ 224.2 und 210.6 und für c bzw. $1.0393 \cdot 10^{-3}$ und $2.0884 \cdot 10^{-3}$ (Tab. 43) eingesetzt werden, so erhält man bzw. $\Lambda = 230.5$ und 229.7, welche

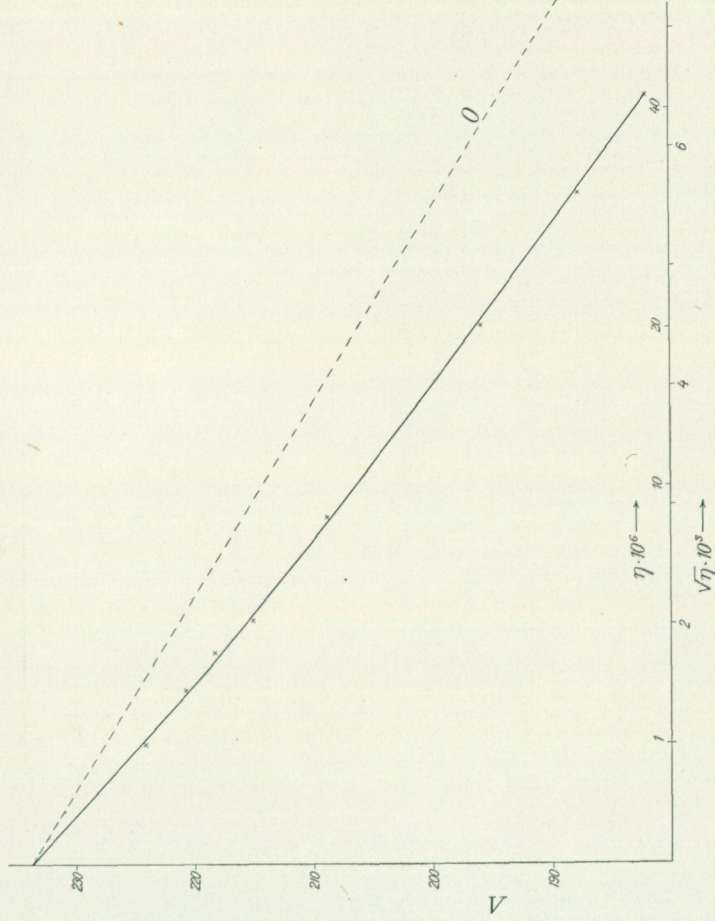


Fig. 20. Die Äquivalentleitfähigkeit von Ca-Hydroxydösungen verschiedener Verdünnung. Die Linie O bezeichnet die Grenzlinie nach Onsagers Gleichung.

Werte grösser sind als die von Noda u. Miyoshi bei 20° gefundenen ($c = 2 \cdot 10^{-3}$ und $4 \cdot 10^{-3}$ gaben bzw. Λ_0 225.5 und 226.8) und den oben erwähnten, von den früheren Forschern gefundenen Wert 233 nicht ganz erreichen.

Das Grenzleitvermögen für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ muss bei sehr grossen Verdünnungen durch parasitäre Verunreinigungen des Wassers stark beeinflusst werden. Bei Messungen an alkalischen Flüssigkeiten muss man die aller grösste Genauigkeit bei den Vorsichtsmassregeln beachten, um genaue Grenzwerte erhalten zu können. Dies war jedoch bei der vorliegenden Untersuchung nicht möglich, da sich die Hauptaufgabe auf die Aluminatlösungen bezieht, wobei man eine solche Genauigkeit der Arbeit nicht erreichen kann. Es soll nur betont werden, dass die Bestimmungen der Leitfähigkeit der verdünntesten Lösungen gut übereinstimmen. In der folgenden Darstellung wird immer 233 als Wert des

Grenzleitvermögens für $\frac{1}{2}$ Ca(OH)₂ angewendet; die Leitfähigkeit der Lösungen entspricht dann die Kurve in Fig. 20.

In Fig. 20 ist die Onsagersche Grenzlinie (O) und die gefundenen Werte des Leitvermögens der verdünnten Ca-Hydroxydlösungen als Funktion von $\sqrt{\eta}$ eingezeichnet worden. Die experimentelle Kurve zeigt eine recht grosse negative Abweichung von der Onsagerschen Linie. Die Bestimmungen von Noda u. Miyoshi bei den nicht zu sehr verdünnten Ca(OH)₂-Lösungen stimmen mit den hier angeführten gut überein.

Da die Werte der Beweglichkeit der $\frac{1}{2}$ Ca⁺⁺- und OH⁻-Ionen für die folgende Darstellung erforderlich sind und keine Überführungsmessungen bei Ca(OH)₂-Lösungen vorliegen, war ich gezwungen, die Beweglichkeit der $\frac{1}{2}$ Ca⁺⁺- und OH⁻-Ionen in Hydroxydlösungen aus den Werten der Leitfähigkeit (Tab. 43) auf irgend eine Weise zu berechnen. Am einfachsten wird diese Berechnung derart ausgeführt, dass das Grenzleitvermögen der Ionen λ_1° und λ_2° in die entsprechende Onsagersche Formel eingetragen wird:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} Ca^{++} \lambda_1 &= 54 - 88.1 \sqrt{c} \\ OH^- \lambda_2 &= 179 - 110.5 \sqrt{c} \end{aligned} \quad [4]$$

Indessen müssen die so berechneten Werte auf Grund der nicht hinreichenden Gültigkeit der Onsagerschen Formel für Lösungen grösserer Konzentration etwas reduziert werden. Als ein guter Annäherungswert kann angenommen werden, dass die Beweglichkeiten der beiden Ionenarten des Hydroxyds für eine gewisse Konzentration c folgendermassen von dem entsprechenden Werte der Onsagerschen Gleichung abweichen:

$$\lambda_1^c = \lambda_1^{c(o)} \frac{A_{c(o)}}{A_c} \quad [5]$$

wobei der Index $c(o)$ die nach der Onsagerschen Formel berechneten und $c(f)$ die bei der betreffenden Konzentration gefundenen Werte bezeichnet. Die so erhaltenen Werte werden unten für die Berechnung des Diffusionspotentials verwendet worden.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration an Kalziumhydroxydlösungen bei 20°.

Die einfache Beziehung zwischen der Konzentration des analytisch bestimmten Kalziumhydroxyds und den Wasserstoffionen in einer Lösung kann unter gewissen Annahmen hinsichtlich der Beschaffenheit der Ionen rechnerisch ermittelt werden. Die einfache Annahme, dass die Hydroxylionenkonzentration der stöchiometrischen Konzentration des Hydroxyds der Lösung gleichgesetzt werden kann, stimmt schlecht mit den empirischen Befunden überein.

Die Abweichung, die man immer zwischen solchen einfachen Berechnungen und empirischen Befunden findet, hat man dadurch zu beseitigen versucht, dass man einen Reduktionsfaktor, den Aktivitätskoeffizienten, einführt. Unter Annahme elektrostatischer interionischer Kräfte haben Debye und Hückel die Aktivitätstheorie gelöster Stoffe näher entwickelt (die Theorie ist in den

meisten Lehrbüchern der physikal. Chemie wiedergegeben). Nach der Theorie von Debye-Hückel ist der Aktivitätskoeffizient eines Ions (f_a) in Wasser bei 20°

$$-^{10} \log f_a = 0.352 z^2 \sqrt{I} \quad [6]$$

wobei z die Wertigkeit und I die gesamte ionale Konzentration bezeichnen. I hat die Bedeutung

$$I = \sum c z^2 \quad [7]$$

wobei c die molare Konzentration ist.

Indessen gilt diese Formel nur für sehr verdünnte Lösungen, bei denen die Dimension der Ionen vernachlässigt werden kann. Für konzentrierte Lösungen hat Hückel unter Berücksichtigung der Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen und der Ionengröße die Gleichung für den Aktivitätskoeffizienten gefunden:

$$-^{10} \log f_a = \frac{C z^2 \sqrt{I}}{1 + A \sqrt{I}} + Bc \quad [8]$$

Hier ist C die schon erwähnte charakteristische Konstante des Lösungsmitfels (für Wasser bei 20° 0.352), A und B sind Konstanten, die von der Ionen- dimension bzw. von der Einwirkung des gelösten Salzes auf die Dielektrizitäts- konstante des Lösungsmittels abhängen.

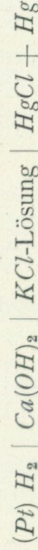
Indessen haben Bjerrum und Unmack (1929) das komplizierte Rechnen mit der Hückelschen Originalformel derart vereinfacht, dass sie die Formel so schreiben

$$-^{10} \log f_a = C z^2 \sqrt{I} + BI \quad [9]$$

B wird demnach eine empirische Konstante, die für jeden Fall durch gra- phische Schätzung evaluiert werden kann.

Wenn nun die experimentellen Bedingungen der elektrometrischen Bestim- mung der Wasserstoffionenkonzentration geprüft werden, so lassen sich solche Vorgänge nicht ausschalten, die wir bis jetzt noch nicht hinreichend kennen.

Stellt man die gebräuchliche Apparatur für die OH^- -Messung zusammen



so ist der experimentell und theoretisch schwache Punkt die Kontaktstelle zwischen der Kalomelektrode und der Hydroxydlösung. Es müssen immer an dieser Kontaktfläche elektrische Kräfte entstehen, die jedoch kaum sicher zu berechnen sind.

Wenn man die Möglichkeiten für die Bestimmung oder Berechnung des Flüssigkeitspotentials zwischen dem Elektrolyte der Kalomelektrode und

der zu messenden Flüssigkeit näher betrachtet (bei dieser Untersuchung handelt es sich hier um Ca-Aluminat—Ca-Hydroxydlösungen), so wird man die verwendbaren Verfahrensweisen sehr begrenzt finden.

Zu den Bedingungen der pH-Messungen gehört, dass die vermittelnden Elektrolyten nur sehr kurze Zeit mit den Probelösungen in Kontakt sein sollen, damit die Elektrolyten nicht in merkbarer Menge in die Probelösung hineinströmen oder diffundieren können. Die meisten Elektrolyten verursachen nämlich in den Ca-Aluminatlösungen chemische Veränderungen. Aus diesen Gründen können Heber mit Flüssigkeitssäulen, die offen sind oder mit Filtrierpapierstöpseln verschlossen werden, nicht in Frage kommen, wie bei pH-Messungen gewöhnlich geschieht; die Berechnung des Diffusionspotentials kann dann nach der Henderson-Pfleidererschen Formel (1914) ausgeführt werden (Bjerrum u. Unmack 1929, S. 41).

Es ist auch möglich, die Zwischenelektrolyten durch geeignete Zusatzmittel steif zu machen. Zu diesem Zweck pflegt man Agar-Agar und Gelatine anzuwenden. Diese Stoffe besitzen jedoch selber solche elektrolytartige Eigenschaften, die bei Messungen mit Anspruch auf Reproduzierbarkeit und auch mässige Genauigkeit nicht vernachlässigt werden können.

Wenn also nicht die offene Flüssigkeitsverbindung unter den Halbelektroden verwendbar ist, so sind die ph-Bestimmungen möglich, sofern sich nur die Eigenschaften der Agar- oder Gelatineheber feststellen lassen.

In Zusammenhang mit der Untersuchung der Kalziumhydroxydlösungen wurde ein Arbeitsverfahren ausgearbeitet, um die Bestimmung von pH bei Anwendung von Agar-KCl-Heber einigermassen sicher ausführen zu können.

Experimentell wurde die Untersuchung folgenderweise veranstaltet.

Eine gesättigte KCl-Lösung wurde mit etwa 5 g Agar in Autoklav bis etwa 105° kurzzeitig erhitzt und durch einen Jenaer Glasfilter schnell filtriert. Mit der in dieser Weise homogen gemachten Agar-KCl-Lösung wurden eine grosse Anzahl passender Glasheber rasch gefüllt. Diese wurden unter einer Glasglocke über gesättigter KCl-Lösung aufbewahrt. Es erwies sich für die Untersuchung als unvermeidlich notwendig, ganz klare und homogene Agar-Lösungen zu verwenden, da kleine Inhomogenitäten Schwankungen bei den Bestimmungen hervorrufen.

Das Elektrodengefäss wurde in dem Thermostate aufbewahrt. Dasselbe war durch einen Heber mittels eines Kolbens mit der zu messenden Flüssigkeit verbunden, so dass eine geeignete Flüssigkeitsmenge in das Elektrodengefäss übergeführt werden konnte. Das Elektrodengefäss (Fig. 21) bestand aus einer kleinen gläsernen Birne, worin Wasserstoff durch eine Siebplatte von unten hereingeleitet wurde. Die Länge der Pt-Elektroden wurde so abgemessen, dass nur die Spitze in die Flüssigkeit hinreichte. Durch einen Heber konnte die verwendete Flüssigkeitsprobe aus dem Elektrodengefäss ausgesaugt werden, ohne die Pt-Elektrode wegzunehmen oder die Luft in das Gefäss hineinzulassen. Durch ein Ansatzrohr des Elektrodengefässes wurde der Agar-KCl-Heber hineingesteckt; die Öffnung wurde durch ein kleines Glas-

kügelchen verschlossen, wenn keine Messungen stattfanden. Zur Kontrolle wurden immer zwei derartige Elektrodengefäße parallel geschaltet.

Die Pt-Drähte der Elektrodengefäße wurden mit der Kurlbaum-Lummerschen Platinierungsflüssigkeit dünn platiniert (etwa 1—2 Minuten bei 3 Volt). Es wurde käuflicher Bombenwasserstoff verwendet; das Reinigen des Wasserstoffs wurde durch drei, nach einander geschaltete U-Röhren mit Waschlösungen besorgt; die Röhren enthielten Griess von Bimsstein, welcher mit alkalischen $K MnO_4$, bzw. $HgCl_2$ und $CuSO_4$ -Lösungen durchtränkt war. Die Spuren von Sauerstoff im Wasserstoff wurden durch einen in einem Quarzrohr befindlichen, erhitzten Pt-Stern beseitigt; dieses Rohr wurde zwischen die U-Röhren mit $K MnO_4$ und $HgCl_2$ eingeschaltet. Ein Blasen-zähler mit reinem Wasser oder der zu messenden Flüssigkeit wurde unmittelbar vor die Pt-Elektrodengefäße geschaltet.

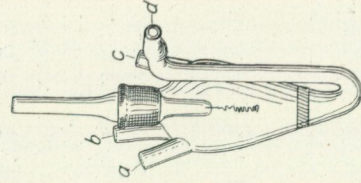


Fig. 21. Elektrodengefäß für Pt- H_2 -Elektrode bei pH-Bestimmungen (nach Kolthoff). a und c sind Ansatzrohre, durch welche die Versuchslösung eingeführt oder abgehoben wird, b ist das Ansatzrohr für den Agarheber, d ist das Rohr für den Wasserstoff.

Die elektromotorische Kraft (EMK) wurde in üblicher Weise nach der Kompensationsmethode von Du Bois — Reymond mit Hilfe eines Potentiometers von Leeds u. Northrup gemessen; als Nullinstrument diente ein dazu gehörendes Spiegelgalvanometer. Das Normalelement wurde aus reinstem Kadmium und zweimal destilliertem Quecksilber verfertigt; sowohl das Mercurosulphat, als auch das für die Kalomel-Halbelektrode verwendete Mercurchlorid wurde elektrolytisch hergestellt; das Potential des Normalelements wurde von der Staatlichen Materialprüfungsanstalt in Stockholm zu 1.0183 Volt bei 20° gefunden.

Eine genau hergestellte Kalomelelektrode mit gesättigter KCl-Lösung diente als Abteilungelektrode. Diese Elektrode, sowie auch die Pt-Elektrode und das Vorratsgefäß der zu messenden Lösung, befanden sich im Thermostate, dessen Temperatur innerhalb von 0.02° schwankte.

Die Messung der Potentiale wurde in folgender Arbeitsweise ausgeführt. Nachdem die Versuchslösung in das Pt-Elektrodengefäß gefüllt war, wurde einige Minuten ein rascher Strom von Wasserstoff durch die Gefäße geblasen.

Der Agar-KCl-Heber wurde dann schnell zwischen die Pt- und die Kalomel-Elektrode eingeschaltet und die EMK so schnell wie möglich gemessen. Danach wurde der Heber weggenommen; nach Abschneiden des Hebers, um eine frische Fläche zu erhalten, wurde aufs neue die EMK geprüft u. s. w. Es erwies sich als notwendig, in dieser Weise mehrere Proben der zu messenden Flüssigkeit zu messen, ehe die Bestimmungen genau übereinstimmende und reproduzierbare Werte der EMK zeigten. Wenn der Heber in der Lösung stehen blieb, sank die EMK oft ziemlich rasch um ein mVolt (Millivolt) oder mehr und dann wurden nicht vergleichbare Werte erhalten.

Die Genauigkeit der Messungen gestattet kaum eine Schätzung der EMK auf Teilen von Zehntel-Millivolt; bei einer solchen Genauigkeit muss sowohl die Temperaturkonstanz des Thermostats sehr genau geregelt sein, als auch das Potential der Kalomelektrode äusserst genau definiert werden, was besonders bei der Kalomelektrode nicht möglich ist. Deshalb ist die Genauigkeit der Ablesungen gleich 0.1 mVolt zu setzen.

Die berechneten Werten der EMK der Kette wurden für die Barometer-schwankungen nach Clark (1922, S. 459) korrigiert.

Aus den Messungen der Spannung wurde der Wasserstoffexponent (pH) nach folgenden Gleichungen so berechnet

$$pH = \frac{E'_{gef} - E_{kal}}{0.058142}; \quad pH = pK'_0 + \log[OH] + \log f_{OH} \quad [10]$$

E'_{gef} . = gefundene Spannung der Gaskette, E_{kal} = die Spannung der Kalomelektrode gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (s. unten), $pK'_0 = -\log K^w_0$; K^w_0 = Dissoziationskonstante des Wassers.

Der Wert für E_{kal} wurde folgendermassen berechnet. Bjerrum u. Unmack (1929) fanden, dass E_{kal} für 0.1-N KCl-Kalomelektrode gegenüber der Normal-H₂-Elektrode beim Extrapolieren für das H-Ion gegen den Wert eines des Aktivitätskoeffizienten hin die Spannung 0.361 Volt (20°) besitzt. Kürzlich hat Riehm (1932) das Potential zwischen 0.1-n und gesättigten Kalomelektroden als 0.0899 Volt bestimmt. Die Spannung der gesättigten Elektrode gegenüber der Normal-H₂-Elektrode wird dann 247.2 mVolt (20°). Bjerrum u. Unmack haben auch unter Berücksichtigung der Aktivität der Ionen die Dissoziationskonstante des Wassers bestimmt; pK^w_0 beträgt bei 20° nach diesen Bestimmungen 14.150; dieser Wert wird hier bei allen Berechnungen angewendet.

Das einwandfreie Berechnen des Aktivitätskoeffizienten für die OH-Ionen des Kalziumhydroxyds sollte nach der Formel von Hückel [8] so gezeichnet werden:

$$-\log f_{OH} = \frac{0.352 \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \rho \sqrt{I}} + Bc$$

wobei ρ der »mittlere effektive« Diameter des Ions und a eine Konstante ist. Nun sind a , ρ und B nicht bekannt.

Andererseits, wenn die Formel von Bjerrum u. Unmack [9] benützt wird, so

Tabelle 44.

Empirische Bestimmung des Diffusionspotentials zwischen den $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen und den verwendeten KCl-Agar-Hebern.

Konzentration d. Lösung, CaO $\eta \cdot 10^6$	E_{ber} . Berechn. Potential der Gaskette in mVolt	E_{gef} . Gefundenes Potential der Gaskette in mVolt	$\frac{E_{ber} - E_{gef}}{\eta}$ in mVolt
44.16	983.7	981.1	- 2.6
29.47	974.8	972.9	- 1.9
16.08	961.2	959.5	- 1.7
13.45	957.0	955.4	- 1.6
12.17	954.7	953.2	- 1.5
11.07	952.5	951.4	- 1.1
9.83	949.8	948.8	- 1.0
8.57	946.3	945.3	- 1.0
6.80	941.0	940.3	- 0.7
4.49	931.1	930.7	- 0.4
2.23	914.1	914.3	+ 0.2
0.85	890.3	891.2	+ 0.9

muss B empirisch ermittelt werden. Dies ist nur möglich, wenn das Potential bekannt ist. Ich war daher darauf hingewiesen, die einfache Formel von Debye-Hückel zu verwenden, obwohl diese Formel nur für sehr verdünnte Lösungen gilt.

Unter den obigen Voraussetzungen wurden die Potentialwerte bei den Messungen der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen ermittelt. Einerseits liefern die direkten Messungen empirische Werte für die Spannung der Gaskette (E_{gef}). Andererseits können die Potentialwerte aus der stöchiometrischen OH-Konzentration unter Berücksichtigung der Aktivität in obiger Weise berechnet werden (E_{ber}). Die Differenz $E_{gef} - E_{ber}$ dürfte annähernd dem Diffusionspotential entsprechen.

In Tab. 44 wurden die Messungen dieser Art der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen zusammengestellt.

In Fig. 22 (s. 169) stellt die Kurve V diese Differenz als Funktion der Konzentration von η dar.

Die Kurve V zeigt einen ziemlich einfachen Verlauf, der nur eine kleine Diskontinuität bei $\eta = 10 \cdot 10^{-6}$ aufweist. Es ist jedoch zu bemerken, dass die berechneten und bestimmten Potentialwerte von der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung der verwendeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen abhängig sind, und dass sie nur für solche Heber gelten können, die aus einer und derselben Agar-KCl-Lösung bereitet sind.

Wenn man den Potentialwert einer reinen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung in oben erwähnter Weise festgestellt hat, kann man die Konzentration aus dem gefundenen Potentialwert unter Berücksichtigung der Differenz $E_{gef} - E_{ber}$ finden.

Über das Eliminieren des Diffusionspotentials bei Ca-Aluminatlösungen.

Die Arbeitsweise bei der Bestimmung der aktuellen Zusammensetzung der Kalziumaluminatlösungen gründet sich auf die Verteilung der Ca-Ionen zwischen dem Hydroxylion und den Aluminationen. Die Genauigkeit, mit der diese Verteilung festgestellt werden kann, ist vor allem von der Zuverlässigkeit der pH-Bestimmungen abhängig. Es wurde hervorgehoben, dass die pH-Werte der Lösungen von dem Flüssigkeitspotential in einem solchen Grade beeinflusst werden, dass das richtige Berechnen dieses Potentials sogar für die Einzelheiten der Bestimmungen ausschlaggebend wird.

Die experimentellen Bedingungen der pH-Bestimmungen erfordern, dass die Flüssigkeit zwischen den beiden Halbelektroden in der Spannungsreihe »steif« gemacht worden ist. Ausser der Formel von Henderson-Pfleiderer (s. Pfeiderer 1914), für welche die Voraussetzung ist, dass die sich berührenden Flüssigkeiten nur durch Konvektion gemischt werden, gibt es eine Formel, die von Pleijel (1910, 1911) aufgestellt wurde. Die Pleijelsche Formel setzt voraus, dass die Mischung der Elektrolyte nur durch Diffusion stattfindet. Dies ist der ideale Fall, dem ein Agar-Heber entspricht. Diese Formel sollte eine ausserordentlich grosse Anwendbarkeit besitzen, da sie sich gegenüber anderen Formeln dieser Art auf verhältnismässig leicht bestimmbare Voraussetzungen gründet. Ein Übelstand ist jedoch, dass die Masse (Agar, Gelatine) selbst als Elektrolyt auftritt und die Bedingungen für eine Berechnung kompliziert. Indessen lässt sich diese Schwierigkeit durch ein Korrektionsverfahren grösstenteils umgehen.

Die Pleijelschen Gleichungen für die Berechnung des Flüssigkeitspotentials werden hier für den Fall, dass die Elektrolyte Ionen drei verschiedener Valenzen enthalten, kurz besprochen; betreffs der Einzelheiten muss auf die Originalarbeiten hingewiesen werden.

Die Gleichung des Diffusionspotentials von Pleijel in der Form für vier verschiedene Ionen lautet:

$$e^{\pi v} = \frac{\varphi'(v)}{\varphi''(v)} \quad [11]$$

$$\nu_1 \nu_2 \nu_3 - (\nu_1 \nu_2 + \nu_2 \nu_3 + \nu_1 \nu_3) \sum z_i \bar{u} + (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) \sum z_i^2 \bar{u} - \sum z_i^3 \bar{u} = 0$$

wobei ν_1, ν_2, ν_3 den Wurzeln der transzendenten Gleichung genügen und π der gesuchte Potentialunterschied ist.

φ' und φ'' beziehen sich auf die Ionen der einen bzw. der anderen Lösung und haben folgende Bedeutung:

$$\varphi(v) = z_1^2 c_1^2 [v^2 - v(z_2 + z_3 + z_4) + z_2 z_3 + z_2 z_4 + z_3 z_4] +$$

$$+ z_2^2 c_2^2 [v^2 - v(z_3 + z_4 + z_1) + z_3 z_4 + z_3 z_1 + z_1 z_4] + \dots$$

\bar{u} hat die Bedeutung:

$$\bar{u}_1 = \frac{h_1}{(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)(z_1 - z_4)}$$

$u_1, u_2 \dots$ = die Geschwindigkeit der Ionen, wenn auf ihnen die Kraft 1 Dyne einwirkt.

$z_1, z_2 \dots$ = die Valenz der Ionen.

$c_1, c_2 \dots$ = Gramm Ion in cm^3 Lösung.

Wir nehmen an, dass

$$z_1 = 2; z_2 = 1; z_3 = z_4 = -1$$

und die Gleichung wird

$$e^{y\pi} = 2 \frac{C'}{C''} \cdot \frac{y-1}{y-2} \quad [12]$$

wo $C' = c_1' + c_3'$ und $C'' = c_2'' + c_4''$ oder die Summe der molaren Ionenkonzentration der einen bzw. der zweiten Lösung in der Grenzschicht ist.

Die zweite Gleichung wird

$$v_1 v_2 \sum \bar{u} - (v_1 + v_2) \sum z \bar{u} + \sum z^2 \bar{u} = 0 \quad [13]$$

Wenn man annimmt, dass zwei Ionenarten mit derselben Valenz und den Beweglichkeiten u_{10} und u_{20} , sowie den molaren Konzentrationen c_{10} und c_{20} , in demselben Elektrolyt vorkommen, so werden diese zwei Ionenarten durch ein gedachtes neues Ion von der Konzentration c_0 und der Beweglichkeit u_0 ersetzt, nach den Gleichungen

$$c_0 = c_{10} + c_{20} \quad u_0 c_0 = u_{10} c_{10} + u_{20} c_{20} \quad [14]$$

Befinden sich die beiden gleichwertigen Ionen jede in ihrer Lösung, so muss Beweglichkeit u_0 der Ionen so berechnet werden:

$$u_0 = \frac{c'_{10} u'_{10} e^{-z\pi} - c'_{20} u'_{20}}{c'_{10} e^{-z\pi} - c'_{20}} \quad [15]$$

wobei sich c'_1 und u'_1 auf den einen, c'_2 und u'_2 auf den anderen Elektrolyt bezieht und z die Valenz der Ionen bezeichnet.

Durch Substitution von z wird die Gleichung

$$v_1 v_2 - (v_1 + v_2) \frac{4 u_1 - 3 u_2 - u_3}{2 u_1 - 3 u_2 + u_3} + \frac{8 u_1 - 3 u_2 + u_3}{2 u_1 - 3 u_2 + u_3} = 0 \quad [16]$$

Im vorliegenden Falle sind u_1 und u_3 variabel, je nachdem eine verschiedene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration verwendet wird; u_2 ist die Geschwindigkeit des Ca^{++} -Ions bei der fraglichen Konzentration, u_3 diejenige der einwertigen negativen Ionen Cl^- , OH^- -Aluminat), nach den Formeln [14] und [15] berechnet.

Die Berechnung von π muss nach einem Approximationsverfahren ausgeführt werden, das jedoch recht rasch zu richtigen Werten führt.

Die Forderungen für den Fall, dass das Diffusionspotential gleich Null wird, sind auch von Pleijel (1909) untersucht worden. Diese wichtigen Bedingungen sind sehr oft bei praktischer Arbeit ausser acht gelassen worden. Pleijel findet, dass die nötige und hinreichende Bedingung für $\pi = 0$ voraussetzt, dass

$$\sum z_n u_n c'_n = \sum z_n u_n c''_n$$

welche Voraussetzung nur selten zutreffen kann.

Es wird angenommen, dass der »steife« Zwischenelektrolyt, der die Halbelektroden verbindet, aus reiner, gesättigter KCl-Lösung besteht. Das Flüssigkeitspotential zwischen dieser Lösung und Kalziumhydroxydlösungen verschiedener Konzentration kann dann berechnet werden.

Für die Berechnung ist die Kenntnis der Geschwindigkeit (u) und der aktiven Masse der Ionen erforderlich.

Für die Kalziumhydroxydlösungen wurde schon oben eine approximative Berechnung der Ionen-Äquivalentbeweglichkeit angeführt, da keine direkten Bestimmungen vorliegen. Die aktiven Massen der Ionen lassen sich nach der einfachen Formel (6) von Debye—Hückel berechnen. Für eine gesättigte KCl-Lösung wurde die Bestimmung von Kohlrausch und Grotrian¹ verwendet; aus den Werten für das Leitvermögen und den zusammenhängenden Temperaturkoeffizienten kann die Äquivalentleitfähigkeit für eine gesättigte Lösung (4.03-normal) bei 20° als 89 berechnet werden.

Für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit der K^+ - und Cl^- -Ionen wurden die Bestimmungen der Überführungszahlen für KCl von Macinnes und Dole (1931) verwendet; diese Forscher fanden für 3.0-n KCl bei 25° 0.486. Der fragliche Wert kann auch für 20° verwendet werden. Die Geschwindigkeiten von K^+ und Cl^- werden dann 43.3 bzw. 45.8. Die Bestimmungen von Hittorf, Steele u. Denison, Jahn u. Mitarbeitern u. a. (siehe Macinnes u. Dole 1931) zeigen jedoch etwa 0.5 für die Überführungszahl. Die Konzentration der bei 20° gesättigten KCl-Lösung ist nach meinen eigenen Bestimmungen 25.53 %, das spezifische Gewicht derselben 1.176 (auf Wasser bei 4° bez.); die Normalität der gesättigten KCl-Lösung wird dann 4.03.

Der Aktivitätskoeffizient von 4-n. KCl-Lösung ist bei 25° nach Harned (1929) und nach Robinson u. Sinclair (1934) 0.578 bzw. 0.581. Wenn es angenommen wird, dass die Temperaturkorrektur für den Aktivitätskoeffizienten zwischen 20° und 25° vernachlässigt werden kann, so lässt sich der fragliche Aktivitätskoeffizient für unsere Berechnung der Diffusionspotentiale mit hinreichender Genauigkeit verwenden; die Voraussetzung dieser Approximation ist, dass die Wärmetönung bei gleichmässiger Verdünnung der Lösung bei 20° und bei 25° dieselbe ist.

Bei Anwendung der oben angeführten Werte wurde das Potential zwischen $Ca(OH)_2$ und 4.03-n KCl-Lösungen berechnet. Dasselbe ist in Fig. 22 als Kurve 1 eingezeichnet.

Wenn eine Mischung von Kalziumhydroxydlösung und Kalziumaluminatlösung vorliegt, kann das dieser Mischung entsprechende Potential gegenüber einer gesättigten KCl-Lösung auch berechnet werden. Es kann hierbei angenommen werden, dass die Aluminat-Ionen nur einwertig sind, da die Konzentration der zweiten Sättigungsstufe des Aluminat-Ions unbeträchtlich sein muss. Aus der Leitfähigkeit der Lösungen (siehe unten S. 176) kann sowohl die Beweglichkeit, als auch die Konzentration der Aluminat-Ionen geschätzt werden. Aus verschiedener Mischungsproportion $Ca(OH)_2$ -Ca-Aluminat erhält man Kurven für das Diffusionspotential gegenüber gesättigter KCl-Lösung. Die so be-

¹ Landolt-Börnstein-Roth-Scheel 1923.

rechneten Potentialkurven verschiedener Konzentration $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Ca-Aluminat sind in Fig. 22, Kurve I—IV auch eingezeichnet.

Da die Ca-Aluminatlösungen ein grösseres Flüssigkeitspotential gegenüber einer gesättigten KCl-Lösung als gegenüber $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen von gleicher Normalität besitzen, so sollen sie auch ein grösseres Potential gegenüber den Agar-KCl-Hebern aufweisen. Nun ist es nicht möglich, eine Berechnung der komplizierten Agar-KCl-Heberkurve so durchzuführen, dass die darin hineinspielenden, vom Agar herstammenden Einflüsse auf die berechnete Kurve für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen klargelegt werden. Für die verdünntesten und für die kon-

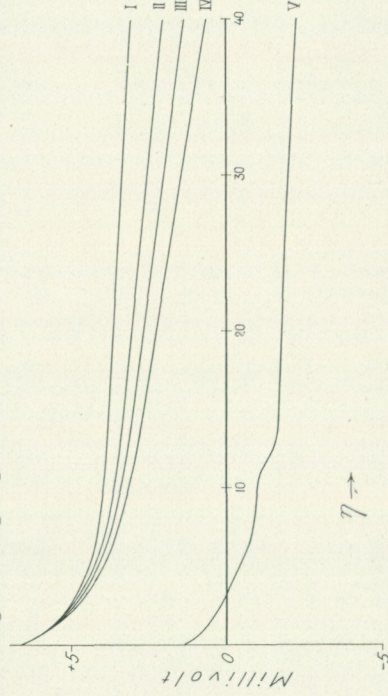


Fig. 22. Graphische Darstellung der Potentialdifferenz zwischen den verwendeten Agar-KCl-Hebern und den zu messenden Lösungen bei 20° . I—IV bezeichnen das Diffusionspotential zwischen 4,03-n KCl-Lösung und Ca-Aluminat-Hydroxydlösungen, nach Pleijels Formel berechnet (I reines Ca-Aluminat, II 1 Mol. Aluminat + 1 Mol. Ca-Hydroxyd; III 1 Mol. Aluminat + 3 Mol. Hydroxyd; IV reines Ca-Hydroxyd; bei der Berechnung ist das Ca-Aluminat in allen Fällen als vollständig dissoziiert aufgefasst). Kurve V ist das empirisch gefundene Potentialdifferenz zwischen den Agar-Hebern und Ca-Hydroxydlösungen (Tab. 44).

zentrierteren $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen gilt offenbar, dass die Diffusionspotentialwerte in gewissem Grade sinken, wenn der Agar-KCl-Heber anstatt der idealen KCl-Lösung verwendet wird. Die Konformität dieser Teile der Kurve geht aus Fig. 22 gut hervor. In dem Konzentrationsgebiete, das zwischen $\eta = 8-12 \cdot 10^{-6}$ liegt, schwankt das empirisch gefundene Diffusionspotential derart, dass kleine Konzentrationsänderungen etwas mehr unregelmässige Änderungen der Potentialwerte mit sich führen können. Das fragile Konzentrationsgebiet soll deshalb bei genaueren Berechnungen vermieden werden.

Da die berechneten und die empirischen Flüssigkeitspotentialkurven für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen grösstenteils konform verlaufen, so ist eine Korrektion für die aluminathaltigen Lösungen innerhalb dieser Gebiete so ausgeführt worden, dass die Differenz zwischen den berechneten Kurven der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen und denjenigen der Aluminatlösungen zu dem für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen empirisch gefundenen Diffusionspotential bei der betreffenden Normalität addiert wird. Es handelt sich in der Regel um recht geringe Potentialkorrekturen, weshalb ein solches Verfahren berechtigt sein kann.

Andererseits erfordert das genaue Berechnen hinreichend exakte Bestimmungen der Beweglichkeiten der in den Lösungen vorkommenden Ionen.

Solche Angaben können nur durch direkte Bestimmungen erhalten werden, was eine grosse Arbeit bedeutet. Bei den hier vorgelegten Untersuchungen sind die Beweglichkeiten der fraglichen Ionen so berechnet worden, dass das Leitvermögen der Elektrolyte auf Anion und Kation verteilt wird, wie es aus dem Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung und aus der Osagerschen Gleichung berechnet wurde; dieses Verfahren wurde schon im Zusammenhang mit den Kalziumhydroxydlösungen beschrieben.

Bestimmungen der Leitfähigkeit und Wasserstoffionenkonzentration bei Lösungen des Systems $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ bei 20°.

Methodisches.

Die wässrigen Lösungen von Kalziumaluminat enthalten immer zwei integrierende Bestandteile: Kalziumhydroxyd und Kalziumaluminat. Wenn die gegenseitige Proportion und die Konzentration dieser Komponenten allmählich verändert werden, so wechseln die Eigenschaften der Lösungen, und aus der Feststellung dieses Wechsels ergibt sich die Möglichkeit, die Eigenschaften des gelösten Kalziumaluminats abzuleiten. Solche Lösungen, die so stark instabil sind, dass sie Bodenkörper verschiedener Art rasch abscheiden, lassen sich nur ausnahmsweise zuverlässig untersuchen. Die Eigenschaften solcher Lösungen muss man deshalb durch Extrapolation aus den Ergebnissen gut untersuchbarer Lösungen zu erforschen suchen. Die von praktischen Gesichtspunkte aus wichtigste Erscheinung, d. h. die Bodenkörperbildung aus Lösungen der grössten Konzentration, kann nur in dieser Weise behandelt werden. Die wirkliche oder scheinbare Stabilität, die für die Untersuchung der Lösung erforderlich ist, damit man überhaupt Messungen ausführen kann, begrenzt stark die geeigneten Konzentrationsgebiete. Nur diejenigen Lösungen kommen deshalb in Frage, deren Konzentration den Gebieten entspricht, die sehr verdünnte Lösungen darstellen, so dass sie als ungesättigt aufzufassen sind. Diese Lösungen gehören zu den Gebieten, die durch die CaO -Dreieckseite und die Linie *a—c—b* in dem Dreistoffdiagramm (Fig. 3, S. 32) begrenzt werden. Solche Lösungen dieses Gebietes, die eine grosse Ca -Konzentration besitzen ($\text{CaO} > \text{etwa } 30 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3$), enthalten teilweise zu geringe Mengen Aluminium, um sich für die Untersuchung gut zu eignen. Andererseits stellt das Gebiet *H* des Dreieckdiagramms solche Lösungen dar, die metastabil sind; diese lassen sich gut untersuchen. Zuletzt können die frisch bereiteten, nicht zu konzentrierten Lösungen, die eine beinahe monoaluminatische Zusammensetzung besitzen und innerhalb des Gebiets *G* liegen, bei gewissen Versuchen verwendet werden.

Für die Leitfähigkeits- und pH-Bestimmungen wurden dieselben Versuchsanordnungen verwendet, die oben bei Behandlung der Messungen an Kalziumhydroxydlösungen beschrieben wurden. Einige Erläuterungen sollen jedoch hier hinzugefügt werden.

Die mit λ -Wasser gefüllten Leitfähigkeitsgefässe wurden durch langsames Durchströmen der zu messenden Lösungen gefüllt, unter sorgfältiger Beob-

achtung dass keine Luftblasen durch die Elektrodengefässe mitgerissen wurden. Bei den ersten Versuchen kamen trotzdem oft offenbare Unregelmässigkeiten in den Messungen vor, die sich nicht auf die schon erwähnten Übelstände beziehen konnten. Durch mehrmaliges Füllen der Elektrodengefässe und unmittelbare Bestimmung des Tonminimums ohne jede Verzögerung konnten gute, genau übereinstimmende Werte erreicht werden. Wenn zu lange Zeit für das Füllen des Gefässes mit frischer Flüssigkeit verging, änderte sich oft die Nullpunktstellung. Diese Beobachtung gilt vor allem für die monoaluminatischen Lösungen; wenn der Ca-Gehalt der Lösungen grösser ist, bleibt die erste Einstellung unverändert. Am wahrscheinlichsten muss dieses Verhalten durch eine Wandwirkung erklärt werden, da die monoaluminatischen Lösungen immer recht instabil sind. Die Messungen wurden immer in zwei, nach einander geschalteten Elektrodengefässen ausgeführt; die berechneten μ -Werte (spezifische Leitfähigkeit) stimmten immer sehr gut überein; Abweichungen bis auf 0.15 Proz. kamen nur einige Male vor.

Die pH-Messungen wurden in derselben Weise wie bei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen ausgeführt.

Die Aluminatlösungen wurden in folgender Weise hergestellt. Eine hinreichend grosse Flasche wurde mit λ -Wasser gefüllt und dasselbe in dem Thermostat temperiert. Eine abgewogene Menge Kalziumaluminat wurde dann in dieser Flasche aufgeschlämmt und die Mischung während einer halben Stunde von Zeit zu Zeit geschüttelt. Die Lösung wurde dann durch einen Jenaer Glasfiltertrichter abgehebert, was höchstens eine halbe Stunde beanspruchte, und mit den Widerstandsgefässen luftblasenfrei verbunden. Bei allen Operationen wurde das Kohlendioxyd der Luft mit grösster Sorgfalt entfernt.

Eine Schwierigkeit für die genaue Verwertung der elektrischen Messungen liegt darin, dass die Genauigkeit der analytischen Methoden mit derjenigen der elektrischen Leitfähigkeitsbestimmung nicht übereinstimmt. Alle Konzentrationsbestimmungen müssen durch direkte Analysen ausgeführt werden. Es kommt dabei auf die Zuverlässigkeit an, mit welcher die zu bestimmende Substanz rein und vollständig abgetrennt werden kann. Oben (S. 30) wurde gezeigt, dass die CaO- und Al_2O_3 -Bestimmungen einen Fehler von etwa 0.3 Proz. enthalten können. Einzelne Analysen können grössere Abweichungen aufweisen.

Auch soll hier die nicht gewünschte, durch Alkalien verursachte Verunreinigung der Anhydrokalziumaluminatate kurz erwähnt werden. Es wurde oben (S. 118) gezeigt, dass die reinsten Anhydroaluminatate, die hergestellt wurden, immer noch einen Alkaligehalt von 0.01 Proz. enthalten. Bei Herstellung der wässrigen Aluminatlösungen nach obigem Verfahren reagiert nur derjenige Teil der Anhydroverbindung, der später in der Lösung wiedergefunden wird. Man kann deshalb den Lösungen denselben Alkaligehalt zuschreiben.

Die Berechnung der Ca-Aluminat- und Ca-Hydroxydgehalte sowie der Leitfähigkeit der Ca-Aluminatlösungen.

Bei der früheren Berechnung des Flüssigkeitspotentials wurde die einfache Formel von Debye-Hückel (6) für die aktive Masse der OH-Ionen angewendet. Die pH-Bestimmungen sind in dieser Weise von den festgestellten Bedingungen abhängig. Wenn also die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration aus den pH-Bestimmungen berechnet werden soll, so findet man die richtigen Werte dieser Konzentration, indem man die betreffenden Bedingungen beachtet. Die Aluminatlösungen enthalten indessen ebenfalls Aluminationen, deren aktive Masse gleichfalls nach der Formel von Debye-Hückel berechnet wird. Da auch diese Ionen die Aktivität der OH-Ionen beeinflussen, so dürfte — theoretisch gesehen — die Summierung für die Berechnung von I über alle anwesenden Ionenarten zu erstrecken sein, und die aktive Masse der OH-Ionen ist dann von den Eigenschaften der Aluminationen abhängig. Um nicht zu komplizierte Gleichungen für die Berechnung des Flüssigkeitspotentials zu erhalten, wurde oben angenommen, dass nur einwertige Aluminat-Ionen anwesend sind; unten wird gezeigt, dass diese Bedingung fast ganz erfüllt ist.

Die gemessenen Potentialwerte der Gaskette wurden zuerst für das Flüssigkeitspotential korrigiert, als wenn es sich um reine Kalziumhydroxylösungen handelte, und die Konzentration von Ca-Hydroxyd und Ca-Aluminat wurde vorläufig unter dieser Voraussetzung berechnet. Aus diesen approximativen Konzentrationswerten kann das Flüssigkeitspotential hinreichend genau bestimmt und die Konzentration von Ca-Hydroxyd und Ca-Aluminat unter Berücksichtigung der obigen Korrektur für die Aktivität des OH-Ions endgültig berechnet werden. Es soll auch betont werden, dass I von dem Dissoziationsgrad des analytisch gefundenen Aluminatgehalts abhängt; bei Berechnung des Diffusionspotentials muss auch dieser Umstand beachtet werden.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen haben den Zweck, die Ionisierung der Aluminat-~~er~~ zu erläutern. Das ~~Leitvermögen~~ Leitvermögen setzt sich aus folgenden Gliedern zusammen:

$$\kappa_{\text{total}} = \kappa_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + \kappa_{\text{CaAlum}_3}$$

wobei das Aluminat-Ion mit *Alum* bezeichnet wird.

Da die Konzentration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus den pH-Bestimmungen gefunden werden kann, so lässt sich $\kappa_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ berechnen, und dann auch κ_{CaAlum_3} .

Aus Gründen, die unten erörtert werden, ist das Ca-Aluminat der Lösungen wenigstens zu Anfang der Versuche als ionen- und moleküldispers gelöst aufzufassen. Alle Berechnungen sind deshalb unten unter dieser Voraussetzung vorgenommen worden.

Bei der Berechnung des Dissoziationsgrades (α) wird angenommen, dass derselbe dem Verhältnis Λ_c/Λ_x entspricht. Λ_c bedeutet hier die experimentell gefundene Leitfähigkeit und Λ_x die Leitfähigkeit, bei welcher alle Moleküle des Elektrolyts dissoziiert sind. Um Λ_x zu finden, muss man nach Davies (1927, 1933) diesen Wert in Onsagers Gleichung einsetzen:

$$A_x = A_0 - a\sqrt{ac}$$

wobei a die Neigung der Onsagerschen Grenzlinie ist.

Wenn a in diese Gleichung eingesetzt wird:

$$a = \frac{A_c}{A_x}$$

so können A_x und a durch schrittweise Näherung ermittelt werden.

Messungen der Monoaluminatlösungen.

Wie schon oben erwähnt wurde (S. 28), können sich zwei Arten Aluminatlösungen bilden; die Verschiedenheit dieser Arten bezieht sich auf ihre verschiedene Stabilität. Obwohl dieser Unterschied nur graduell sein kann, so können Messungen nur an den s t a b i l e r e n Lösungen ausgeführt werden.

Wenn das Anhydroaluminat mit Wasser geschüttelt wird, so ist die sich auflösende Menge Aluminat von der Proportion zwischen Anhydroverbindung und Wasser abhängig. Im allgemeinen enthält die Lösung um so mehr gelöstes Aluminat, je grösser die relative Menge der Anhydroverbindung ist. Die Lösungen, die in dieser Weise hergestellt werden, zeigen alle eine beinahe monomolekulare Zusammensetzung; ein kleiner Ca-Überschuss ist jedoch immer vorhanden. Die Messungen der Lösungen, die in Tab. 45 zusammengestellt sind, wurden in obiger Weise erhalten; sie wurden also nicht — weder durch Verdünnung noch durch Zusatz von Kalziumhydroxydlösung der zuerst erhaltenen Lösungen — verändert.

pH-Messungen. Die erste Frage ist, in welcher Weise sich die Ca-Ionen zwischen den Hydroxyl- und den Aluminat-Ionen verteilen. Die Berechnung (Tab. 45) zeigt, dass diese beiden Ionenarten für die Absättigung der Ca-Ionen nicht ganz hinreichend sind, wenn die Aluminationen als einwertig angenommen werden. Der Überschuss ist gering, aber gewiss grösser als die Versuchsfehler; die molare Proportion des Aluminatanteils der Lösungen schwankt um $Al_2O_3 : CaO = 1 : 1.03$, und die extremen, in diesen Fällen gemessenen Werte sind $1 : 1.06$ und 1.01 . Die frisch bereiteten Monoaluminatlösungen, von denen hier die Rede ist, enthalten also einen geringen Teil kalkreicheres Aluminat.

Leitfähigkeitsmessungen. Es ist offenbar nicht möglich, ganz reine Monoaluminatlösungen ohne irgend eine Beimengung von den Ca-reicheren Aluminaten zu erhalten. Wenn also das Äquivalentleitvermögen zu berechnen ist, so muss man die spezifische Einwirkung dieses beigemischten Aluminats berücksichtigen, um die Leitfähigkeit des Monoaluminats berechnen zu können. Man ist deshalb darauf angewiesen, das Äquivalentleitvermögen zuerst für die Mischung zu berechnen. Aus Tab. 45 geht hervor, dass der relative Ca-Überschuss recht konstant ist, wodurch eine Berechnung möglich ist.

Um die Eigenschaften des gelösten Aluminats eingehender zu untersuchen, ist es nötig, die Berechnungen durch Approximierung auszuführen. Zunächst kann doch angenommen werden, dass das Aluminat nur aus Monoaluminat besteht.

Wenn die Äquivalentleitfähigkeit der gesamten Ca-Aluminatkonzentration (als Monoaluminat aufgefasst) berechnet wird, so erhält man die ersten Werte; diese Werte als Ordinate und $\sqrt{\eta}$ als Abszisse, in einem Koordinatensystem eingetragen, liefern eine Kurve, die einer geraden Linie sehr nahe kommt. Nur die sehr verdünnten Lösungen weichen in grösserem Grade ab (Tab. 45, Vers. Nr. 1, 2). Die übrigen Bestimmungen gestatten eine Schätzung der Grenzleitfähigkeit; diese beträgt 84. Bezüglich der sehr verdünnten Lösungen ist zu beachten, dass die Leitfähigkeit durch die parasitären Verunreinigungen stark beeinflusst wird.

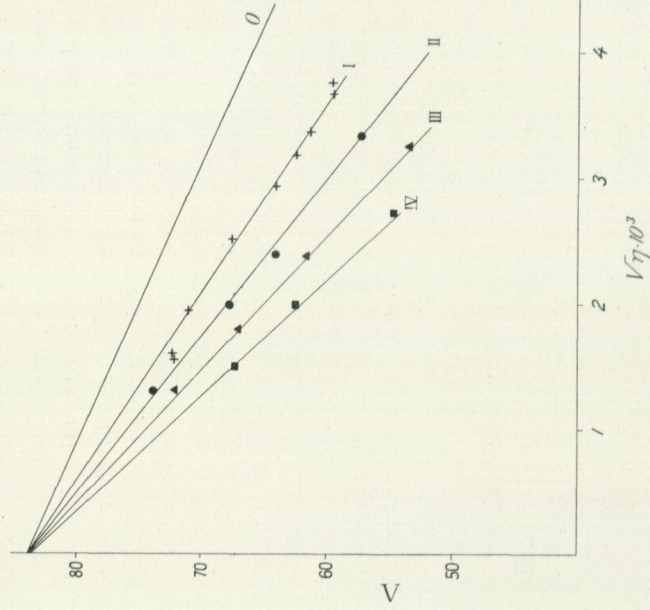


Fig. 23. Schematische Darstellung des Äquivalentleitvermögens des Monokalziumaluminats als Funktion der Quadratwurzel der Konzentration,

O, die Onsager'sche Grenzlinie.

I, die Versuche der Tabelle 45.

II, III und IV die Versuche 1, 3 und 4 der Tabelle 46.

Die Äquivalentleitfähigkeit des Ca-Ions bei 20° wurde oben nach früheren Untersuchungen als 54 angegeben. Das Grenzleitvermögen des Aluminat-Ions beträgt deshalb approximativ 30.

Werden diese Werte in die Onsager'sche Gleichung eingesetzt, so erhält man

$$\text{für } \frac{1}{2} \text{ Ca-Ion } \lambda = 54 - 92\sqrt{c}$$

$$\text{für Alum-Ion } \lambda = 30 - 50\sqrt{c}$$

$$\text{für Ca-Monoaluminat } \Lambda = 84 - 142\sqrt{c}$$

Die zwei ersten Gleichungen wurden oben bei Berechnung des Diffusionspotentials unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades (vgl. unten) verwendet.

Diese Überlegungen gelten also für den Fall, dass das Aluminat einen geringen Überschuss an Ca enthält ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1.02$, vgl. Tab. 45). In welcher Form dieser Überschuss vorkommt, ist nicht möglich zu beurteilen. Man kann annehmen, dass die zweite Sättigungsstufe dialuminatisch ist, da diese Sättigungsstufe der Aluminiumsäure immer bei Kristallisation der nicht zu sehr verdünnten, relativ Al-reichen Lösungen entsteht. Andererseits erhält man immer Tetraaluminat als Bodenkörper aus den verdünnten Aluminatlösungen bei 20° . Dies könnte zugunsten dafür sprechen, dass der Ca-Überschuss als Tetraaluminat in der Lösung anwesend ist; es soll jedoch daran erinnert werden, dass das Tetraaluminat, der Phasenregel gemäss, als die stabilste Verbindung der verdünnten Ca-Aluminatlösungen anzusehen ist, und dass die Bildungsbedingung wahrscheinlich nur unter diesem Gesichtspunkte beurteilt werden soll. Entsprechend dieser Überlegung wird hier der Ca-Überschuss bei den Berechnungen als Dialuminat aufgefasst. Um eine approximative Schätzung der Einwirkung des Ca-Überschusses auf die berechneten Werte der Leitfähigkeit zu ermitteln, wurde in folgender Weise verfahren. Man kann annehmen, dass die Monoaluminatlösung das Grenzleitvermögen 84 besitzt. Das Grenzleitvermögen der gesamten Aluminat-Ionen beträgt also 32. Da das Dialuminat-Ion als ein Monoaluminat-Ion mit zwei Ladungen aufzufassen ist, so kann man das Leitvermögen des Dialuminat-Ions approximativ dem zweifachen des Monoaluminats gleichsetzen, was im allgemeinen für grosse Ionen gelten dürfte. Demgemäss beträgt das Grenzleitvermögen des Dialuminat-Äquivalents 84.

Die Berechnung des Leitvermögens des Dialuminats kann approximativ nach der Gleichung von Onsager ausgeführt werden. Wenn die betreffenden Werte in die Gleichung eingesetzt werden, so wird das Äquivalentleitvermögen des *Dialuminats*

$$A = 84 - 330\sqrt{c}$$

Andererseits kann die Dissoziation bei der Berechnung mit hineinspielen. Weiter unten wird gezeigt, dass das Dialuminat von dem relativen Ca-Gehalt der Lösung nicht merkbar abhängig ist. Man kann daher bei der Berechnung entweder die vollständige Dissoziation des Dialuminats oder auch denselben Dissoziationsgrad wie beim Monoaluminat annehmen. Die Dialuminatgehalte sind im allgemeinen recht klein, sodass ein solches Verfahren ohne grosse Fehler anwendbar ist.

Nach Abziehen des Leitvermögens des Dialuminats von demjenigen des Aluminats kann das Äquivalentleitvermögen des Monoaluminats berechnet werden. In dieser Weise wurden die Werte des Äquivalentleitvermögens des Monoaluminats berechnet; sie sind in Tab. 45 angeführt (s. auch Fig. 23). Diese Berechnungen liefern Werte für die Leitfähigkeit, die etwas kleiner sind, als die ersten, approximativ berechneten Werte der Mischung Di-Monoaluminat. Durch Ausgleichrechnung erhält man als wahrscheinlichsten Wert der Grenzleitfähigkeit des Mono-Ca-Aluminats 84.

Die Onsagersche Gleichung wird dann für das reine *Monoaluminat*

$$A = 84 - 142\sqrt{c}$$

Tabelle

Das Leitvermögen, die Dissoziation und der Kalzium-

Vers. Nr.	Zusammensetzung der Lösung			Diffen- poten- tial ber. m Volt	Span- nung der Gas- kette für Diff. pot. kor- m Volt	Für Ca(OH) ₂ - Gehalt der Lösung ber.		Für die Versuchs- lösung gefund. $\kappa_{\text{total}} \cdot 10^4$
	mg in 100 cm ³		$\eta \cdot 10^6$			$\kappa \cdot 10^4$		
	Al ₂ O ₃	CaO						
1	11.49	7.02	1 : 1.11	- 0.3	836.6	0.104	0.240	1.967
2	12.00	7.08	1.07	- 0.3	825.8	0.069	0.160	1.928
3	18.53	10.85	1.06	0	846.0	0.154	0.354	2.994
4	21.70	12.87	1.08	+ 0.1	852.7	0.243	0.558	3.596
5	31.20	18.43	1.07	+ 0.2	866.4	0.342	0.780	4.993
6	42.46	25.40	1.09	0	877.1	0.550	1.25	6.704
7	49.84	30.10	1.10	+ 0.3	881.7	0.664	1.51	7.793
8	55.82	33.64	1.10	+ 0.4	885.9	0.796	1.79	8.663
9	67.58	40.40	1.09	+ 0.4	892.8	1.06	2.37	10.30
10	70.11	42.46	1.10	+ 0.4	893.1	1.07	2.40	10.79

Es wurde auch versucht, Messungen an den *weniger stabilen* Monoaluminatslösungen auszuführen. Es zeigte sich jedoch immer sowohl bei Leitfähigkeits- als bei pH-Messungen, dass man gute Bestimmungen nicht erhalten konnte, da das Potential und das Leitvermögen bei den Messungen wanderten. Wahrscheinlich spielt hierbei die Wandwirkung der platinieren Pt-Elektroden eine gewisse Rolle.

Auch bei *Monodaluminatlösungen*, die nach ihrer Herstellung mit Wasser *verdünn*t wurden, wurde dieselbe Erscheinung beobachtet, weshalb auch solche Lösungen nicht untersucht werden konnten.

Messungen an Monodaluminatlösungen, die mit Ca-Hydroxydlösung gemischt sind.

Wenn die Ca-Aluminatlösungen unmittelbar nach der Herstellung mit einer nicht zu grossen Menge Ca-Hydroxydlösung gemischt werden, sodass ihre Zusammensetzung dem Gebiete H der metastabilen Lösungen entspricht, so können diese Mischungen aufbewahrt werden ohne dass sich Bodenkörper abscheiden. Es wurden daher solche Lösungen hergestellt und bis zur gewünschten Konzentration verdünnt. In dieser Weise konnte eine Reihe Lösungen hergestellt werden. Einige dieser Messungen werden in Tab. 46 angeführt; die Proben a, b, c und d beziehen sich auf eine gemeinsame Anfangslösung. *pH-Messungen.* Aus den in Tab. 46 dargestellten Ergebnissen geht hervor, dass das Aluminat nicht merkbar durch einen Ca-Überschuss beeinflusst wird. Die berechnete Aluminatmenge besitzt dieselbe Zusammensetzung, auch wenn ein recht grosser Ca-Überschuss vorhanden ist. Der geringe Gehalt an einem

45.

hydroxydgehalt der Monoaluminatlösungen bei 20°.

Für das reine Ca-Aluminat der Lösung ber.		Für Monoaluminat berechn.					
g-Äquivalente $\eta \cdot 10^6$	Mol. Prop. $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$	Äquivalentgehalt $\eta \cdot 10^6$		Äqui- valent- leitver- mögen λ	Disso- zia- tions- grad ϵ	pK_c	pK_o
		Mono- aluminat	Di- aluminat				
$\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$	$\frac{1}{2}\text{CaO}$						
2.26	1 : 1.06	2.12	0.28	(71.8)	(0.924)	(4.24)	— (B = 17.5)
2.35	1.05	2.24	0.22	(71.7)	(0.925)	(4.22)	—
3.64	1.02	3.56	0.16	70.7	0.933	3.76	4.05
4.26	1.03	4.17	0.18	69.7	0.927	3.58	4.03
6.12	1.02	6.01	0.22	67.4	0.917	3.43	3.99
8.33	1.02	8.15	0.36	63.8	0.887	3.34	4.04
9.78	1.03	9.49	0.58	62.1	0.873	3.27	4.05
10.95	1.02	10.70	0.50	61.1	0.869	3.19	4.05
13.26	1.01	13.17	0.18	59.3	0.861	3.01	4.00
13.76	1.02	13.44	0.64	59.3	0.863	3.02	4.07
						Mittel:	4.04

Ca-reicheren Aluminat kommt auch in demselben Masse vor, wie schon oben bezüglich der Monoaluminatlösungen erwähnt wurde; wenn dieses Ca-reichere Aluminat als Dialuminat aufgefasst wird, so beläuft sich der Dialuminat-gehalt auf etwa 4 bis 12 Proz. der gesamten Aluminatmenge.

Leitfähigkeitsmessungen. Durch die Verdünnung der Lösungen verändert sich das Leitvermögen. Wenn die Äquivalentleitfähigkeit des Monoaluminats in schon oben beschriebener Weise berechnet wird (Tab. 46) und im Koordinatensystem als Funktion der Quadratwurzel der Äquivalentkonzentration eingetragen wird, so zeigt es sich, dass die so bestimmten Punkte im allgemeinen wenigstens bei den Lösungen mit kleinem Ca-Hydroxyüberschuss annähernd auf einer Gerade liegen. Wenn diese Linien bis zur Konzentration 0 ausgezogen werden, so schneiden sie die Achse der Leitfähigkeit bei etwa $A_0 = 83-84$.

Messungen von Lösungen mit grossem Ca-Überschuss.

Die oben beschriebenen Versuche beziehen sich auf Lösungen, die der Konzentration des Gebietes der metastabilen Lösungen entsprechen. Wenn man solche Lösungen messen will, die einen grösseren Ca-Überschuss enthalten, so müssen diese eine kleine Al-Konzentration besitzen, damit sie nicht Bodenkörper abscheiden. Indessen werden dabei die Schwierigkeiten, die Messungen genau auszuführen, viel grösser (vgl. unten).

Eine Versuchsreihe mit Lösungen kleiner Al- und grösserer Ca-Konzentrationen soll hier angeführt werden. Bei diesen Versuchen war der Al-Gehalt der Lösungen konstant (12 mg Al_2O_3 in 100 cm^3); die Ca-Konzentration dagegen

Tabelle

Das Leitvermögen und die Dissoziation der mit

Nr. der Vers.	Zusammensetzung der Lösung			Diff. Potential Diff. ber. m Volt	Spannung der Gaskette, für Diff. pot. korr. m Volt	Für d. Ca(OH) ₂ -Gehalt der Lösung ber.		Für der Vers.-Lösung gefund. $\kappa_{\text{total}} \cdot 10^4$
	mg in 100 cm ³		Mol. Prop.			$\eta \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^4$	
	Al ₂ O ₃	CaO						
			Al ₂ O ₃ : CaO					
Ia	54.88	37.30	1:1.236	+ 0.4	912.9	2.28	4.99	11.28
b	27.75	18.85		+ 0.4	896.5	1.16	2.59	6.159
c	18.47	12.55		0	885.9	0.747	1.68	4.211
d	8.13	5.53		- 0.5	862.3	0.272	0.615	1.875
2a	48.87	33.84	1:1.259	+ 0.3	909.8	2.02	4.45	10.25
b	26.01	18.01		+ 0.1	893.7	1.03	2.31	5.775
c	16.41	11.36		- 0.1	882.2	0.644	1.45	3.757
d	10.29	7.13		- 0.3	866.4	0.339	0.771	2.340
3a	52.56	40.50	1:1.401	+ 0.6	926.3	3.94	8.47	14.14
b	28.05	21.62		+ 0.3	910.5	2.03	4.47	7.960
c	15.71	12.11		- 0.1	895.9	1.11	2.48	4.627
d	8.45	6.51		- 0.3	880.4	0.586	1.33	2.567
4a	36.85	34.99	1:1.726	+ 0.5	932.8	5.06	10.70	14.70
b	19.63	18.63		+ 0.2	918.2	2.74	5.93	8.373
c	11.03	10.52		- 0.1	903.3	1.48	3.29	4.810
d	5.95	5.65		- 0.4	887.5	0.773	1.74	2.571
5	12.00	7.08	1:1.07	- 0.3	825.8	0.069	0.160	1.928
6	12.00	10.13	1:1.53	- 0.1	896.7	1.14	2.53	4.228
7	12.00	15.87	1:2.41	+ 0.3	922.3	3.21	6.97	8.330
8	12.00	22.38	1:3.39	+ 0.6	933.6	5.50	11.6	12.80
9	12.00	31.8	1:4.83	+ 0.8	947.2	8.93	17.9	18.90

schwankte zwischen 7 mg und 31 mg (Tab. 47). Die berechnete Zusammensetzung des Ca-Aluminats dieser Lösungen weicht nicht merkbar von derjenigen ab, die früher bei den anderen Versuchen gefunden wurde; die molare Proportion des Aluminats ist auch hier trotz eines grossen Ca-Überschusses etwa monoaluminatisch (Al₂O₃: CaO = 1:1.05).

Leitfähigkeitsmessungen an diesen Lösungen lieferten keine sicheren Resultate.

46.

Ca-Hydroxyd gemischten Ca-Monoaluminatlösungen bei 20°.

Für das reine Ca-Aluminat der Lösung ber.				Für Monoaluminat berechn.				
g.-Äquivalent $\eta \cdot 10^6$		Mol. Prop.	Äquivalentgehalt $\eta \cdot 10^6$		Äqui- valent- leitver- mögen A	Disso- zia- tions- grad α	pK_c	pK_o
$\frac{1}{2}Al_2O_3$	$\frac{1}{2}CaO$	$Al_2O_3; CaO$	Mono- aluminat	Di- aluminat				
10.77	11.02	1 : 1.02	10.52	0.50	56.8	0.801	3.43	4.62 ($B = 30$)
5.44	5.57	1.02	5.31	0.26	64.1	0.862	3.76	4.55
3.62	3.72	1.03	3.52	0.20	67.9	0.894	3.97	4.55
1.60	1.70	1.06	1.50	0.20	74.0	0.943	4.36	4.65
							Mittel:	4.59
9.59	10.05	1 : 1.05	9.13	0.90	57.6	0.801	3.53	4.56 ($B = 22.5$)
5.10	5.40	1.06	4.80	0.60	64.2	0.857	3.86	4.51
3.22	3.44	1.07	3.00	0.44.	67.0	0.874	4.17	4.65
2.02	2.20	1.09	1.84	0.36	71.2	0.911	4.39	4.74
							Mittel:	4.61
10.31	10.51	1 : 1.02	10.11	0.40	53.8	0.751	3.97	4.59 ($B = 17.5$)
5.50	5.68	1.03	5.32	0.36	61.3	0.822	4.16	4.50
3.08	3.21	1.04	2.95	0.26	66.8	0.870	4.40	4.60
1.66	1.73	1.04	1.59	0.14	71.7	0.912	4.61	4.72
							Mittel:	4.60
7.23	7.42	1 : 1.03	7.04	0.38	53.5	0.724	3.86	4.62 ($B = 12.5$)
3.85	3.91	1.02	3.79	0.12	62.5	0.821	4.09	4.59
2.16	2.26	1.04	2.06	2.20	67.0	0.859	4.43	4.77
1.17	1.24	1.06	1.10	0.14	(66.3)	—	—	—
							Mittel:	4.66
2.354	2.46	1 : 1.05	2.24	0.22	72.1	0.933	4.22	—
2.354	2.47	1.05	2.23	0.24	68	0.89	4.3	—
2.354	2.45	1.04	2.25	0.20	55	0.71	4.6	—
2.354	2.48	1.06	~ 2.2	~ 0.3	~ 48	~ 0.6	—	—
2.354	~ 2.42	~ 1.03	—	—	~ 40	~ 0.5	—	—

Messungen stark konzentrierter Monoaluminatlösungen.

Die Bestimmungen der konzentrierteren Aluminatlösungen müssen auf pH-Messungen der Monoaluminatlösungen beschränkt werden. Diese sollen immer an frisch bereiteten Lösungen angeestellt werden, da oft schon bald nach der Herstellung eine Wanderung des Potentials auftritt und die Messungen unmöglich macht. Da auch kein Leitvermögen bestimmt werden konnte, so musste der Dissoziationsgrad des Aluminats durch Extrapolieren geschätzt

werden, damit man die Zusammensetzung der Lösungen für die Schätzung des Diffusionspotentials bestimmen konnte.

In Tab. 47 sind einige Bestimmungen an Lösungen erwähnter Art angeführt. Die Zusammensetzung des Aluminats ist ganz dieselbe wie bei allen übrigen Versuchen: Monoaluminat neben einem geringen Ca-Überschuss. Der Ca-Hydroxydgehalt der Lösungen schwankt etwas und ist etwa von derselben Grösse, wie derjenige der nicht zu sehr verdünnten Lösungen (Tab. 45, Vers. 8—10).

Die sich spaltenden Monoaluminatlösungen enthalten immer einen gewissen Ca-Überschuss. Das Aluminat dieser Lösungen besitzt genau dieselbe Zusammensetzung wie dasjenige der mit Ca-Hydroxyd gemischten Aluminatlösungen ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = \text{etwa } 1 : 1.05$). Die Messungen einiger solcher Lösungen sind in Tab. 48 angeführt. Von besonderem Interesse sind die Versuche mit den verdünnten Lösungen (Vers. Nr. 1—5); bei diesen sind die Ca-Gehalte der Lösungen vor und nach der Kristallisation des Al-Hydroxyds dieselben; bei dieser Kristallisation entstand also kein Ca-Aluminat. Die Versuche zeigen auch, dass die Zusammensetzung des Aluminats nicht davon abhängt, dass sich die Kristallisation des Al-Hydroxyds nur teilweise abspielt.

Endlösungen, die nach Spaltung konzentrierter Monoaluminatlösungen entstehen, zeigen auch die erwähnten Eigenschaften. Wenn sie eine grosse Ca-Hydroxydkonzentration besitzen, so können die pH-Messungen nur sehr schwer genau ausgeführt werden.

Die Schätzung der numerischen Beträge der experimentellen Fehler bei den Bestimmungen.

Ehe die Ergebnisse eingehender behandelt werden, sollen die bei den Bestimmungen vorkommenden experimentellen Fehler besprochen werden, da die Fehlergrenzen der Messungen für die Angrenzung der Versuche entscheidend sind.

Die Genauigkeit der analytischen Konzentrationsbestimmungen wurde schon oben erörtert (S. 31).

Mit der grössten Sorgfalt wurden gleichfalls die Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt. Wenn vorausgesetzt wird, dass nur das beste Leitfähigkeitswasser und die reinsten Lösungen verwendet werden, so können bei einem richtigen und genauen Arbeitsverfahren, unter Berücksichtigung der schon erwähnten Vorsichtsmassregeln für Lösungen dieser Art, nur ganz zuverlässige Leitfähigkeitsbestimmungen erreicht werden. Wesentliche Messungsfehler müssen sich auf anderen Ursachen beruhen; vor allem dürfte ungenügende Reinheit des 4-Wassers oder des Anhydroaluminats besonders bei den sehr verdünnten Lösungen, hauptsächlich dabei in Frage kommen.

Bei den pH-Messungen wird auch ein bis auf etwa 0.1—0.2 m Volt reproduzierbares Potential der Kette erreicht. Eine fragliche mangelhafte Genauigkeit dürfte bei diesen Bestimmungen teils auf Einwirkung von Verunreinigungen teils wohl auch eingermassen auf die Versuchsanordnung zurückzuführen sein.

Diese Bestimmungen gelten also für die Versuchslösungen als solche, die Ca-Aluminat und Ca-Hydroxyd enthalten. Die Eigenschaften, die Dissoziationskonstante und die Leitfähigkeit, des reinen Ca-Aluminats der Lösungen hängen von der Differenz zwischen zwei Arten von Werten ab, nämlich einerseits von den Werten, die sich auf die Versuchslösung als solche beziehen, und anderseits von denjenigen, die sich auf die Ca-Hydroxydlösungen beziehen. Da das Leitvermögen des Ca-Aluminats im Vergleich zu demjenigen des Ca-Hydroxyds klein ist, so folgt daraus, dass die Werte, die auf kleinen Differenzen des Leitvermögens beruhen, von kleinen Schwankungen der Bestimmungen stark abhängig sind.

Um einen Begriff von der Einwirkung der Bestimmungsfehler zu geben seien hier einige Berechnungen angeführt. Hierbei wird angenommen, teils dass die analytischen Konzentrationsbestimmungen fehlerfrei sind, teils dass die Leitfähigkeitsbestimmungen hinreichend genau sind (Fehler < 0.3 Proz.). Die Fehlerquelle liegt also in der ungenauen pH-Bestimmung, und als Fehler wird 1 mVolt der Spannung angenommen. Einige Versuche der Tab. 45—46 seien unter dieser Voraussetzung aufs neue berechnet (s. Tab. 49). Hierbei kommen die Veränderungen bei der Bestimmung des Dissoziationsgrades (α) und der Dissoziationskonstante (pK_c) am besten zum Vorschein (s. unten).

Aus diesen Berechnungen geht hervor, dass ein Spannungsfehler von 1 mVolt bei den Monoaluminatlösungen in sehr geringem Grade auf die Messungsergebnisse einwirkt. Auch die konzentrierteren Lösungen, die einen Ca-Überschuss enthalten, werden durch diesen Fehler nicht wesentlich beeinflusst; die Bestimmungen der stark verdünnten Lösungen ändern sich in etwas grösserem Grade.

Wenn dagegen angenommen wird, dass die Grenzleitfähigkeit etwas kleiner ist (83 statt 84), so ändern sich die α - und pK_c -Werte auch in geringem Grade, die stark verdünnten Lösungen etwas mehr als die konzentrierteren.

Diese Berechnungen zeigen also, dass Bestimmungen an dem reinen Ca-Aluminat der Lösungen als recht genau anzusehen sind, wenn keine grösseren Messungsfehler als die oben angenommenen vorkommen, und wenn nicht zu grosse Ca-Hydroxydmengen anwesend sind.

Diskussion der Ergebnisse.

Die obigen Messungen an den Ca-Aluminatlösungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

Die Zusammensetzung des Aluminats ist von dem Ca-Überschuss der Lösungen unabhängig und fast monoaluminatisch; ein kleiner Überschuss an Ca in dem Aluminat kommt in allen Lösungen vor.

Die Grenz-Äquivalentleitfähigkeit des Ca-Monoaluminats beträgt 84 und ist von der Anwesenheit von Ca-Hydroxyd wenigstens annähernd unabhängig. Das Grenzleitvermögen des Monoaluminat-Ions beträgt demgemäss 30, welcher Wert etwas niedriger als der von Heyrovsky gefundene Wert von 33 ist.

Dissoziation des Aluminats.

In den Tabellen 45—46 wird der Dissoziationsgrad angegeben, den man aus der erweiterten Form der Onsagerschen Gleichung berechnen kann. Der Dissoziationsgrad verändert sich regelmässig und zeigt kleinere Werte, je nachdem die Konzentration oder der Ca-Hydroxydgehalt grösser wird.

Mit Hilfe dieser Werte sollte man die Dissoziationskonstante des Ca-Aluminats der Lösungen berechnen können. Dem Massenwirkungsgesetze gemäss wird für die Berechnung der für jeden Fall geltenden Dissoziationskonstante (nach Bjerrum u. Unmack 1929 die thermodynamische Dissoziationskonstante genannt) gelten:

$$K_c = \frac{[Ca^{++}] \cdot [Alum]^{-2} \cdot f_{Ca}^{++} \cdot f_{Alum}^{-}}{[CaAlum_2]} = K_c \cdot \frac{f_{Ca}^{++} \cdot f_{Alum}^{-}}{f_{CaAlum_2}}$$

wobei K_c die Konzentrations-Dissoziationskonstante ist (Bjerrum u. Unmack).

Anderseits wird der Aktivitätskoeffizient nach der Formel von Debye-Hückel-Bjerrum (9) berechnet, und man erhält, wenn $-\log K = \phi K$ und $f_{CaAlum_2} = I$ gesetzt wird,

$$\phi K_c = \phi K_c + 0.352 \cdot \Sigma z^2 \sqrt{I} + B\Gamma = \phi K_c + 0.352 \cdot 6 \sqrt{I} + B\Gamma$$

Wenn ϕK_0 berechnet werden soll, muss die Konstante B bekannt sein. Die zwei ersten Glieder der rechten Seite der Gleichung können berechnet werden; wenn die Summe dieser Glieder als Funktion von Γ im Koordinatensystem eingetragen wird, so ist B die Neigung dieser Linie und ϕK_0 die Ordinate in Origo. Die Voraussetzung dieser Bestimmung ist, dass die Punkte hierbei auf einer Grade liegen.

Die Berechnung dieser Werte für das Monoaluminat der mit Ca-Hydroxyd nicht behandelten Monoaluminatlösungen findet man in Tab. 45. Die ϕK_c -Werte zeigen in bezug auf die Konzentration einen systematischen Gang; K_c ändert sich von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ bis zu $2 \cdot 10^{-4}$, wenn die Konzentration η von ungefähr $13 \cdot 10^{-6}$ bis auf $3 \cdot 10^{-6}$ sinkt. Dies führt mit sich, dass die empirische Konstante B der Gleichung (12) einen grossen numerischen Wert besitzen muss. Der Wert $B = 17.5$ liefert gut übereinstimmende Werte ($\phi K_0 = 4.04$). Bei diesen Berechnungen sollen jedoch die Werte der verdünntesten Lösungen nicht mitgerechnet werden; sie unterscheiden sich beträchtlich von den übrigen dieser Messungsreihe, was wohl auf die Schwierigkeiten der genauen Messungen solcher Lösungen zurückzuführen ist.

Wenn diese Berechnung von ϕK_c und ϕK_0 für die mit Ca-Hydroxyd gemischten Aluminatlösungen ausgeführt wird, so tritt die erwähnte beträchtliche Veränderung des Faktors ϕK_c mit der Konzentration auch hier zu Tage (Tab. 46). Der Koeffizient B besitzt auch hier grosse numerische Werte. Indessen zeigen sämtliche Versuche, dass diese mit Ca-Hydroxyd stabilisierten Lösungen annähernd übereinstimmende Werte für ϕK_0 aufweisen; ϕK_0 ist diesen Berechnungen gemäss gleich 4.6 zu setzen. Wenn die Messungen der verdünntesten Lösungen ausser acht gelassen werden, so erhält man etwas kleinere ϕK_0 -Werte (etwa 4.5).

Die ϕK_0 -Werte, die einerseits aus den aus Anhydroaluminat und Wasser hergestellten und andererseits aus den mit Ca-Hydroxyd stabilisierten Aluminatlösungen erhalten werden, weichen erheblich von einander ab. Die Erklärung dieser Erscheinung muss darin gesucht werden, dass das Aluminat der Lösung nach dem Hinzufügen von Ca-Hydroxyd andersartig ionisiert ist, als vor demselben.

Die Voraussetzung für diese Berechnungen ist, dass das Ca-Aluminat der Lösung nur als ion- und moleküldispers gelöst wird, und dass die Grenzleitfähigkeit des Aluminats $A_0 84$ ist, auch bei Anwesenheit von Ca-Hydroxydüberschuss.

Sichere direkte Belege für die Auffassung, dass die frisch bereiteten Aluminatlösungen kein kolloides Al-Hydroxyd enthalten, können wohl kaum erbracht werden (vgl. Slade u. Polack 1914). Da alle Monoaluminatlösungen, die nicht durch Mischung mit Ca-Hydroxyd verändert sind unmittelbar nach ihrer Herstellung übereinstimmende Eigenschaften besitzen, so müsste, wenn kolloides Al-Hydroxyd anwesend ist, die relative Kolloidmenge konstant sein, da das reine Aluminat der Lösungen immer Al_2O_3 und CaO in der molaren Proportion von etwa $Al_2O_3 : CaO = 1 : 1.02$ enthält. Bei den frisch bereiteten Lösungen wurde nachgewiesen, dass der analytisch gefundene Al-Gehalt also immer kleiner ist als derjenige, der dem als Monoaluminat gebundenen Ca-Gehalt entspricht. Wenn grössere Menge kolloides Al-Hydroxyd anwesend wäre, so könnte man erwarten, dass Al_2O_3 in Lösungen wenigstens einiger Art überwiegen sollte.

Wenn den Aluminatlösungen Ca-Hydroxyd beige mischt wird, so sollte das eventuell anwesende, kolloide Al-Hydroxyd wahrscheinlich dem Hydroxyd gegenüber reagieren. Demnach sollte die Leitfähigkeit des Aluminats der Lösung grösser werden, was auch ein Kleinerwerden von ϕK_0 mit sich führen müsste. In Wirklichkeit trifft aber das Entgegengesetzte ein.

Wenn sich die metastabilen Monoaluminatlösungen des Gebietes H spalten, so scheidet sich nur Al-Hydroxyd ab. Die Messungen an den Lösungen zeigen, dass das reine Aluminat sowohl vor, als auch nach der Spaltung dieselbe Zusammensetzung besitzt. Wenn kolloides Al-Hydroxyd anwesend wäre, so müsste demgemäss der relative Kolloidgehalt im Verhältnis zu der Ca-Konzentration des Aluminats den gleichen Betrag vor und nach der Spaltung besitzen, was kaum anzunehmen ist.

Wenn man also annehmen muss, dass nachweisbare Mengen kolloides Al-Hydroxyd in den Lösungen nicht anwesend sein können, so geht es jedoch aus den Beobachtungen nicht hervor, ob kleine Mengen kolloides Al-Hydroxyd anwesend sein können. Andererseits gibt jedoch keinen ganz sicheren Grund für die Annahme, dass kolloides Al-Hydroxyd hier gar nicht vorkommen könnte. Mit diesem Vorbehalt müssen deshalb sowohl die frisch bereiteten, als auch die mit Ca-Hydroxyd gemischten Monoaluminatlösungen praktisch als ion- und moleküldispers gelöst aufgefasst werden.

Der zweite Faktor, von dem die ϕK -Werte abhängig sind, ist die Grenzz-leitfähigkeit (A_0). Berechnungen von ϕK_c -Werten, wenn A_0 etwas

kleiner als der gefundene Wert anzunehmen wäre, wurde oben angeführt; der Einfluss bei einer Veränderung von diesem Betrag ist gering. Nur wenn A_0 in grösserem Grade verändert wird, werden wesentlich andere pK -Werte erhalten.

Aus den Versuchen geht also hervor, dass dem Aluminat der mit Ca-Hydroxyd nicht gemischten Monoaluminatlösungen und demjenigen der mit Ca-Hydroxyd gemischten verschiedene Eigenschaften zukommen müssen. Wenn man die Entstehungsbedingungen dieser Monoaluminatlösungen näher betrachtet, findet man, dass die Verschiedenheit der Eigenschaften mit der Reaktion bei der Entstehung der Lösung an der Phasengrenze Anhydroverbindungen — Wasser zusammenhängen dürfte; in den Lösungsschichten soll eine besondere Geneigtheit für die Bildung des Aluminats kleineren pK_0 -Wertes herrschen. Bei der Mischung dieser Lösung mit Ca-Hydroxyd wird dann das Aluminat in eine stabilere Lösung, die Aluminat grösseren pK_0 -Wertes enthält, übergeführt. Unter allen Umständen bewirkt das beigemischte Ca-Hydroxyd, dass das Aluminat andere Eigenschaften erhält.

Die starke Abhängigkeit der pK_c -Werte von der Verdünnung scheint auf grosse Veränderungen des Aluminats hinzudeuten. Einerseits beruht die Konstante B der Formel (9), in Übereinstimmung mit der Formel von Hückel (8), auf der Dimension der Aluminat-Ionen. In wie grossem Grade diese Eigenschaften der Ionen auf den Gang der pK_c -Werte Einfluss haben, ist nicht möglich zu beurteilen. Andererseits muss auch beachtet werden, dass die Aluminat-Ionen stark hydratisiert sein können, und dass Assoziation der Ionen oder undissoziierten Moleküle vorhanden sein kann.

Es soll hervorgehoben werden, dass den untersuchten Lösungen nicht ein wahres Gleichgewicht entspricht, die Lösungen müssen vielmehr als metastabil aufgefasst werden. Auch wenn die Moleküle des Aluminats gesetzmässig dissoziiert sind, so muss das Gleichgewicht zwischen den Ionen und dem nicht dissoziierten Teil dieser übersättigten Lösungen stark von der Verdünnung abhängig sein, und zwar wahrscheinlich in einem anderen Grade als bei nicht übersättigten oder nicht metastabilen Lösungen. Man sollte also erwarten, dass in diesen Aluminatlösungen eine Assoziation der Aluminatmoleküle oder möglicherweise Aluminat-Ionen stattfindet, und dass dadurch die Konstante pK_c von der Verdünnung der Lösung abhängig wird.

Noch eine Eigenschaft der Aluminatlösungen muss die Verhältnisse komplizieren, nämlich die, dass wenigstens zwei Ionen in den Lösungen vorkommen müssen. Das eine Aluminat-Ion muss als Monoaluminat-Ion aufgefasst werden; das andere ist wahrscheinlich auf den Ca-Überschuss des Aluminatteils der Lösungen zurückzuführen. Die Einwirkung des Ca-Überschusses auf das Leitvermögen des Aluminats ist jedoch schon bei der Berechnung der pK_c -Werte approximativ abgezogen worden. Es könnte jedoch auch möglich sein, dass mehrere einwertige Aluminat-Ionen vorhanden wären.

Bei allen oben angeführten Überlegungen wurde immer vorausgesetzt, dass die Absättigung und die Dissoziation des Ca-Ions bei den beiden Valenzen gleichartig verlaufen.

Der Zusammenhang zwischen der Entstehung der Bodenkörper und den Eigenschaften der Lösungen.

Oben wurde ausführlich erörtert, dass sich die pK_c -Werte des in den Lösungen vorkommenden Aluminats mit der Konzentration der Aluminatlösungen stark ändern. Die pK -Werte beziehen sich indessen ebenfalls auf Gleichgewichte, und daher sollen in diesem Zusammenhang auch die Bedingungen für die Entstehung der Bodenkörper behandelt werden.

Eine etwas eingehendere Erörterung des Zusammenhanges zwischen den Bodenkörpern und den Eigenschaften der Mutterlaugen möge hier folgen. Wenn man stark übersättigte Lösungen herstellt und diese ihre Bodenkörper abgeben haben, so enthalten die Endlösungen gelöstes Aluminat von etwa derselben Zusammensetzung wie alle Lösungen des Systems $(Al_2O_3 : CaO = 1 : \text{etwa } 1.02)$. Die Bodenkörper lassen sich lange Zeit in diesen Lösungen aufbewahren, ohne dass sie sich in grösserem Grade verändern, trotz der Tatsache, dass die Bodenkörper gegenüber den Endlösungen nicht stabil sein können. Aus frisch bereiteten Lösungen derselben Konzentration wie diejenige der Endlösungen kristallisieren Bodenkörper anderer Art. Diese Beobachtungen gelten für Lösungen sowohl grosser, als auch kleiner relativer Ca-Konzentration bei 20° .

Den in den Lösungen des Systems vorhandenen Aluminaten scheint die allgemeine Eigenschaft zuzukommen, dass sich die pK_c -Werte mit der Verdünnung stark ändern. Es liegt nahe, einen Zusammenhang zwischen den sich stark ändernden pK_c -Werten und der scheinbaren Stabilität der Bodenkörper zu suchen. Setzt man eine Assoziation, z. B. von dem nicht dissoziierten Molekül, voraus, so muss diese mit zunehmender Konzentration grösser werden, und die pK_c -Werte werden dabei kleiner. Werden die Erscheinungen bei den Lösungen in dieser Weise gedeutet, so dürften die Eigenschaften der Bodenkörper mit der Beschaffenheit und der Konzentration des nicht dissoziierten Teils zusammenhängen. Die aluminatischen Bodenkörper bei 20° sind nur solche, die Ca-reich sind (Di- bis Tetraaluminat); nur bei niedriger Temperatur (5°) kristallisiert Monoaluminathydrat. Da Ca- und Aluminat-Ionen in den Lösungen immer in beträchtlicher Konzentration vorhanden sind, so können diese Ionen für die Bildung der Bodenkörper nicht allein entscheidend sein. Die Übersättigungselemente müssen also immer eine beträchtliche Umwandlungsträgheit besitzen.

Man kann auch annehmen, dass die Veränderung der pK_c -Werte auf Assoziation der Aluminat-Ionen zurückzuführen ist. Unter dieser Voraussetzung kann eine derartige Überlegung wie die obige durchgeführt werden. Man muss dann von der Annahme ausgehen, dass die Assoziation der Aluminat-Ionen mit der Verdünnung wächst. Die Bildung der Aluminatbodenkörper ist dann auf die Aluminat-Ionen zu beziehen. Auch kann in Betracht genommen werden, ob eine Stufendissoziation des Ca-Aluminats vorhanden wäre (vgl. S. 185).

Leider gründen sich diese Erklärungen der Kristallisationserscheinungen auf Annahmen. Es ist möglich, dass eingehendere Untersuchungen von Aluminatlösungen verschiedener Art diese scheinbar anomalen Verhältnisse besser erläutern werden können.

Diese Erscheinungen treten auch bei der Kristallisation der Lösungen bei höherer Temperatur auf. Obwohl keine Messungen bei 40° ausgeführt wurden, so sollen doch die Eigenschaften der Lösungen hier kurz erwähnt werden. Die ersten Stufen der Kristallisation bei 40° stimmen ganz mit denjenigen bei 20° überein; man dürfte sie deshalb in derselben Weise erklären können. Bei der letzten Kristallisationsstufe erfolgt eine Spaltung des Aluminats, wobei sehr langsam neue Bodenkörper entstehen. Diese Spaltung ist auf eine langsame Verschiebung des Gleichgewichts zurückzuführen. Bei 20° spielt sich diese Reaktion so langsam ab, dass keine Produkte entstehen.

Bei der Auflösung der Aluminate in reinem Wasser oder verdünnten Ca-Hydroxydlösungen wurden immer nur Lösungen niedrigerer Konzentration als diejenigen Endlösungen erhalten, welche die Aluminate bei den niedrigsten Konzentrationen durch Kristallisation abzuschneiden vermögen. Zwischen den Lösungen dieser zwei Arten besteht also eine Kristallisationslücke, die durch die Annahme der sehr langsam reagierenden Übersättigungselemente erklärt werden kann. Bei geeigneter Wahl der Anfangskonzentration kann ein beträchtlicher Konzentrationsunterschied zwischen diesen Lösungen entstehen.

Die Kristallisation des Al-Hydroxyds aus den Monoaluminatlösungen scheint auf besonderen Eigenschaften dieser Lösungen zu beruhen. Oben wurde betont, dass den aus Anhydromonoaluminat und Wasser frisch bereiteten Aluminatlösungen andere Eigenschaften zukommen müssen als denjenigen Lösungen, die mit Ca-Hydroxyd gemischt werden. Dieser Unterschied dürfte in den verschiedenen pK_s -Werten am besten zum Vorschein kommen. Bei den Messungen (Versuche der Tabelle 45) konnte oft der Verlauf der Al-hydroxydbildenden Reaktion beobachtet werden. Die verdünnten Lösungen dieser Versuchsreihe konnten wochenlang aufbewahrt werden, ohne dass sich das Leitvermögen und die Wasserstoffionenkonzentration in bestimmbarer Grade änderten. Dann fingen diese plötzlich an zu steigen. Etwa gleichzeitig kristallisierten die ersten sichtbaren Mengen Al-Hydroxyd. Bei den konzentrierteren Lösungen spielt sich die Reaktion auch auf solche Weise ab; die Zeit aber, während welcher die Lösung unverändert bleibt, nimmt mit der Zunahme der Konzentration rasch ab. Bei der Kristallisation des reinen Al-Hydroxyds wird das Ca-Hydroxyd in entsprechender Menge frei, da die Zusammensetzung des in den Lösungen vorkommenden Aluminats nach beendeter Kristallisation analytisch dieselbe ist als vor der Kristallisation. Bei dieser Reaktion wird das Gebiet der metastabilen Lösungen durchschritten. Durch wiederholte Beseitigung der Bodenkörper kann die weitgehende Kristallisation verhindert werden; die Bildung des Al-Hydroxyds dürfte daher von einer Keimwirkung abhängig sein. Auch die erste Bildung des Al-Hydroxyds beruht wahrscheinlich auf einer Keimwirkung. Obwohl sich keine sicheren Messungen an der Endlösung nach der Kristallisation des Al-Hydroxyds ausführen lassen, so dürfte man doch annehmen können, dass diese Lösungen ein grösserer pK_s -Wert als die Anfangslösungen besitzen.

Die sehr instabilen Lösungen, die sich schon bald nach ihrer Herstellung spalten, müssen als keimreiche Lösungen aufgefasst werden. Indessen kommt

auch der Umstand hinzu, dass der Ca-Hydroxygehalt der aus Anhydroaluminat und Wasser hergestellten Lösungen nicht unbeträchtlich schwanken kann; ein solches Beispiel geben die Versuche der Tabelle 48. Wenn der Ca-Hydroxyüberschuss grösser ist, so dürfte man erwarten können, dass die Lösungen länger haltbar sind. Messungen an Lösungen dieser Art konnten jedoch nicht ausgeführt werden.

Es wurde hervorgehoben, dass die Stufenkristallisation der Aluminatlösungen wahrscheinlich von wenigstens zwei Aluminat-Ionen abhängen muss. Oben wurde auch nachgewiesen, dass der Hauptteil der Aluminat-Ionen als Monoaluminat gebunden werden muss. Die Berechnungen zeigen gleichfalls, dass wenigstens ein Ion anderer Sättigungsstufe in den Lösungen vorkommen dürfte. Der Sättigungsgrad dieses Ions kann nicht experimentell bestimmt werden. Die Reaktion, die sich bei Mischung der Hydroxyd- und Aluminatlösungen abspielt, ist vor allem von der Verdünnung und dem relativen Ca-Gehalt der Mischungen abhängig. Ist die relative Ca-Konzentration nicht zu gross, so bildet sich aus den nicht zu verdünnten Lösungen zuerst — bei 20° — Tetraaluminat und danach Dialuminat. Nimmt man an, dass das Monoaluminat und das kalkreichere Aluminat der Aluminatlösung verschiedenartig reagieren, so dürfte die Entstehung der reichlichen Mengen Dialuminat aus den stark übersättigten Lösungen auf das Monoaluminat zurückzuführen sein. Ist das mehrwertige Aluminat-Ion schon in der Anfangslösung Dialuminat, so wird dieses durch den Ca-Überschuss in Tetraaluminat umgewandelt. Falls dagegen das Aluminat-Ion tetraaluminatisch ist, so führt der Ca-Überschuss nur eine Aussalzung des Tetraaluminats mit sich.

Andererseits kann man, in Übereinstimmung mit den früheren Überlegungen, von der Stabilität der entstehenden Verbindungen gegenüber den Mutterlaugen nicht absehen. Deshalb bewirkt ein gegenüber der Al-Konzentration grosser Ca-Überschuss eine Zunahme des Tetraaluminatgehalts der Bodenkörper.

In den oben erwähnten Fällen sind nur diejenigen Reaktionen angeführt, die als primär anzusehen sind. Innerhalb gewisser Konzentrationsgebiete wandelt sich das Dialuminat in reguläres Dialuminat um, was wohl auf den bei diesen Lösungen herrschenden Konzentrationen und dem Charakter des Dialuminats zurückzuführen ist.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit behandelt folgende Fragen der Kalziumaluminat-System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$: 1) die Bestimmung der wichtigsten Eigenschaften der Kalziumaluminathydrate; 2) den Nachweis der Gesetzmässigkeit bei den Kristallisationserscheinungen der Kalziumaluminathydrate; 3) die Prüfung der Kalziumaluminathydrate auf ihre Stabilität gegenüber Lösungen des Systems; 4) die Anwendung der Kristallisationsergebnisse auf den Hydratisierungsprozess der Anhydrokalziumaluminat-Systeme; 5) die Konstitution der Aluminathydrate, wodurch die Bildung der hydratischen Bodenkörper aus den Lösungen bedingt ist.

Der Zweck der Untersuchung ist, die Bedingungen für die Bildung der Bodenkörper bei der Hydratisierung im System Anhydrokalziumaluminat — Wasser sowie die Art der entstehenden hydratischen Bodenkörper nachzuweisen.

Erster Abschnitt. Im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ wurden folgende Verbindungen gefunden:

Kalziumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Prismen; hexagonal, optisch negativ; ω 1,574, ε 1,545 (Ashton und Wilson).

Pentakalziumaluminat, $5 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$, dünne, hexagonale Nadeln; optisch negativ; ω 1,487, ε 1,480.

α -Tetrakalziumaluminat, $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, sechsseitige Tafeln, oft Kompositenkristalle; pseudohexagonal; optisch negativ; ω 1,535—539, ε 1,520; $2 V$ 10° .

α -Tetrakalziumaluminat-12-Hydrat(?), sechsseitige Tafeln; optisch negativ; ω 1,549, ε 1,527.

β -Tetrakalziumaluminat, $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, sechsseitige Tafeln; pseudohexagonal, optisch negativ; ω 1,535; ε 1,507; $2V$ 14° .

Trikalziumaluminat, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, reguläre Kristalle; 1,605.

Trikalziumaluminat, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12(?) \text{H}_2\text{O}$, sechsseitige Tafeln; ω 1,529, ε 1,505.

Dikalziumaluminat, $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, sechsseitige, wahrscheinlich pseudohexagonale Kristalle; ω 1,519, ε 1,506; $2 V$ 7° .

Monokalziumaluminat, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, doppelbrechende Tafeln, optisch negativ in der Längsrichtung; mittlere Lichtbrechung 1.48.
Al-Hydroxyd:

- doppelbrechende Tafeln von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Hydrargillit), mittlere Lichtbrechung etwa 1.58 (α 1.56, γ 1.58);
- sehr schwach doppelbrechende Nadeln; n 1,585;
- nicht merkbar doppelbrechende Tafeln (Bayerit); n 1,577.
- Körner, Schuppen schwankender Zusammensetzung ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3-4 \text{H}_2\text{O}$) und Lichtbrechung (n 1.58—1.52);
- Gel.

Von sämtlichen Verbindungen wurden Pulverphotogramme aufgenommen.

Zweiter Abschnitt. Aus den Lösungen, die durch Mischung frisch bereiteter Kalziumaluminat- und Kalziumhydroxydlösungen bei 5°, 20°, 40° und 90° hergestellt werden, kristallisieren Bodenkörper in einer regelmässigen Folge, die immer reproduzierbar ist.

Ein Hauptzug der Kristallisationserscheinungen ist, dass die Anfangskonzentration der Mischung von entscheidender Bedeutung für die Kristallisationsfolge ist; erst in zweiter Hand sind die sich bildenden Produkte zu einem gewissen Zeitpunkt von der herrschenden Konzentration abhängig. Die Kristallisation kennzeichnet sich also durch Überschreitungserscheinungen und die Kristallisationsstufen überlagern einander.

Wegen dieser Kristallisationserscheinungen wurden die Dreieckdiagramme des Systems $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ in Kristallisationsgebiete eingeteilt. Die innerhalb der einzelnen Gebiete bei jeder Konzentration beginnende Kristallisation erzeugt Bodenkörper in gleichartiger Folge. Die einander überlagernden Stufen der Kristallisation treten gesetzmässig auf, nämlich so, dass die Bodenkörper, die bei einer gewissen Konzentration entstehen, von der Art abhängig sind, durch welche diese Konzentration erreicht worden ist.

Die Kristallisation der Kalziumaluminatlösungen zeigt einige allgemeine, bei jeder Temperatur auftretende Züge.

Wenn stark konzentrierte Ca-Aluminat- und Ca-Hydroxydlösungen gemischt werden, scheiden sich immer sehr rasch Bodenkörper aus, die grösstenteils aus sehr kleinen Kristallen bestehen; sie enthalten gewöhnlich Geflocken in wechselnder Menge. Diese Mischungen sind stark übersättigt und werden in den Dreieckdiagrammen mit E—F bezeichnet.

Weniger stark konzentrierte Ca-Aluminat-Hydroxydlösungen liefern Mischungen, bei deren Kristallisation die verschiedenen Kristallisationsstufen mikroskopisch und analytisch nachgewiesen werden können.

Wenn die Lösungen relativ Ca-arm sind ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1-2$), und die Al-Konzentration nicht zu gering ist ($\text{Al}_2\text{O}_3 >$ etwa 60 mg in 100 cm³), scheidet sich Al-Hydroxyd verschiedener Formen neben den Aluminathydraten aus. Wenn dagegen die Lösungen verdünnter sind, bildet sich gewöhnlich kein Bodenkörper; diese Lösungen sind als metastabil anzusehen. Die Lösungen, die eine fast monoaluminatische Zusammensetzung besitzen, scheiden jedoch bei jeder Verdünnung Al-Hydroxyd ab.

Bei 5° kristallisiert Monokalziumaluminat aus den Lösungen, die nicht zu verdünnt sind und die eine molare Proportion von etwa $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1-2$ besitzen (Gebiet G). Aus denselben Lösungen kristallisieren dagegen bei 20°—90° Al-Hydroxyd und Aluminate verschiedener Art. Durch diese Kristallisation verändert sich die Konzentration derart, dass innerhalb der Gebiete der nicht zu verdünnten Lösungen immer eine beinahe monoaluminatische Lösung vorhanden ist.

Bei dem Ausscheiden der Aluminate aus den Lösungen der molaren Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : > 2$ entstehen hauptsächlich kristalline Di- und Tetraaluminat. Nachdem sich das immer zuerst kristallisierende Tetraaluminat abgeschieden hat, kristallisieren gesetzmässig die Verbindungen, die für die

respektiven Kristallisationsgebiete charakteristisch sind; oft erhält man zwei oder mehrere Verbindungen gleichzeitig. Dabei werden die Grenzen der Anfangskristallisationsgebiete weit überschritten.

Die Endkonzentrationen solcher Lösungen, aus denen sich Al-Hydroxyd bildet, ist längs einer Linie zerstreut; nach Abtrennung der früher entstandenen Bodenkörper kristallisieren jedoch immer aus den nicht zu verdünnten dieser Lösungen kleine Mengen eines von den Aluminaten.

Die kleinste Konzentration, die bei der Kristallisation der Lösungen erreicht werden kann, ist gewöhnlich grösser als diejenige, die man durch Auflösen der Aluminathydrate in Kalziumhydroxydlösungen von verschiedener Verdünnung erhält. Dieses Verhältnis tritt besonders bei einer kleinen Kalziumkonzentration bei 5° — 20° auf.

In diesem Zusammenhang wurde das entstehende Al-Hydroxyd näher untersucht. Das Al-Hydroxyd scheidet sich teils als Körner, Schuppen und Sphärolithen, teils als Kristalltafeln und -nadeln ab. Die Körner und die sich bei niedriger Temperatur bildenden Schuppen sind optisch isotrop. Die Sphärolithen und gewöhnlich auch die Schuppen, die sich bei 40° und 90° bilden, sind aus optisch beobachtbaren Nadeln oder Tafeln zusammengesetzt. Wenn die Körner bei niedriger bzw. höherer Temperatur entstanden sind, so wechselt ihre Lichtbrechung zwischen 1.52 und 1.58; der Wassergehalt des Hydroxyds schwankt in demselben Masse zwischen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Lichtbrechung des nadelförmigen Al-Hydroxyds ist 1.585 und die Doppelbrechung sehr gering; dieses Hydroxyd bildet sich bei etwa 20° — 40° . Die Zusammensetzung des nadelförmigen Hydroxyds konnte, wegen Mangels an ganz reinem, in auch für die Mikroanalyse hinreichender Menge vorhanden Material, nicht festgestellt werden. Von dem tafelförmigen Hydroxyd gibt es zwei Formen; die eine besitzt eine Lichtbrechung von etwa n 1.56 und 1.58, die andere dagegen eine solche von n 1.577 und ist scheinbar optisch isotrop. Beide sind Trihydrate; die erstere bildet sich überwiegend bei höherer Temperatur, die letztere kristallisiert aus sehr verdünnten Lösungen bei niedriger Temperatur.

Die Röntgenaufnahmen zeigen für sämtliche Präparate, die ohne besondere Bedingungen erhalten werden, ganz übereinstimmende Reflexe, die mit denjenigen des Minerals Hydrargillit identisch sind. Das nadelförmige Hydroxyd zeigt ein anderes Photogramm, das nicht mit früher bekannten Photogrammen identifiziert werden konnte. Das tafelförmige Hydroxyd (n 1.577) zeigt dieselben Reflexe wie das von Fricke gemessene Bayerit.

Bezüglich der optischen Eigenschaften und der Entstehungsbedingungen liegt die Möglichkeit vor, dass eine Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vorhanden ist. Die Erklärung der übereinstimmenden Pulverphotogramme mag dann darin gesucht werden, dass die Entstehungsbedingungen des Tetrahydrats für die Bildung gut reflektierender Kristallelemente ungünstig sind, da sich das Hydroxyd aus recht rasch kristallisierenden Lösungen bildet. Das fragliche Tetrahydrat ist demgemäss amorph. Dass jedoch eine Hydrargillitstruktur in den meisten Photogrammen hervortreten kann, dürfte auf Beimischung von

Kristalliten dieser Art beruhen. Das vierte Wassermolekül kann nicht in das Hydrargillitgitter eingesetzt werden, ohne dass sich die Zelldimensionen verändern. Für das Bayerit und das nadelförmige Hydroxyd besteht jedoch diese Möglichkeit; die Atomlagerung dieser Verbindungen ist jedoch nicht bekannt.

Dritter Abschnitt. Die hydratischen Verbindungen des Systems wurden um ihre Stabilität zu prüfen mit Lösungen geeigneter Art geschüttelt. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten wurden diese Versuche nur bei 20° und 40° systematisch ausgeführt. Bei Schütteln der Verbindungen mit Kalziumhydroxydlösungen verschiedener Verdünnung wurde nachgewiesen, dass die kalkärmeren Verbindungen Al-Hydroxyd, Monoaluminat, Dialuminat und hexagonales Trialuminat durch Einwirkung der Lösungen in die kalkreicheren Verbindungen Tetraaluminat und reguläres Trialuminat umgewandelt werden. Die α - und β -Tetraaluminat entstehen ganz genau so wie bei der Kristallisation der Lösungen. Dagegen liegt bei der Entstehung des regulären Trialuminats bei 20° ein gewisser Dualismus vor; Präparate derselben Verbindungen lieferten bei grosser Ca-Konzentration nur Tetraaluminat, andere Präparate eine Mischung von Tetraaluminat und regulärem Trialuminat, was auf den spezifischen, nicht sicher nachgewiesenen Eigenschaften der Präparate beruhen muss. Was die Tetra- und die regulären Trialuminate betrifft, so wurde innerhalb des ganzen Konzentrationsgebietes keine sichere Umwandlung nachgewiesen. Da die Kristallisationsversuche zeigen, dass das α -Tetraaluminat aus den verdünnten Lösungen verschiedener molarer Proportionen bei 20° und 40° fast rein kristallisiert und dabei niemals das reguläre Trialuminat erhalten wurde, so ist es wahrscheinlich, dass nur die Tetraaluminate bei der erwähnten Temperatur gegenüber den Lösungen stabil sind. Das β -Tetraaluminat gehört zu den grösseren Ca-Konzentrationen, das α -Tetraaluminat dagegen zu den verdünnten Ca-Hydroxydlösungen. Eine auffallende Reaktionsträgheit der Tetraaluminat gegenüber den Lösungen erschwert sichere Beobachtungen. Wenn die kalkarmen Aluminate mit reinem Wasser bei 90° geschüttelt werden, bildet sich reguläres Trialuminat mit Al-Hydroxyd, was darauf hindeuten dürfte, dass dieses Trialuminat die stabilste Verbindung bei dieser Temperatur ist. Versuche, invariante Punkte in den Konzentrationsdiagrammen zu bestimmen, waren wegen der grossen Trägheit der Umwandlung erfolglos. Eigentliche Löslichkeitsbestimmungen bei 20° können für Tetra- und reguläres Trialuminat nur annäherungsweise ausgeführt werden; die anderen kalkarmen Aluminate werden in α -Tetraaluminat und Al-Hydroxyd gespalten, auch wenn eine anscheinend maximale Konzentration erreicht wird, die jedoch von den Eigenschaften der Präparate verschiedener Herstellungen abhängig ist.

Vierter Abschnitt. Die Hydratisierung der vier Anhydroaluminat $3 \text{ CaO} \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ wurde untersucht. Die Konzentration der Lösungen ist von der Reaktionstemperatur abhängig; sie schwankt auch derart, dass Proben, die mit kleinen Mengen Wasser gemischt werden, eine grössere Konzentration liefern als diejenigen, die mit grösseren Mengen Wasser geschüttelt werden, obwohl ganz einheitliche Proben vorkommen, was auf die Abhängigkeit der Auflösung von der Korngrösse zurück-

zuföhren ist. Die Konzentration steigt mit der Schüttelzeit bis auf ein Maximum; danach nimmt sie ab. Während der Auflösung sind die Anhydrokörner unverändert; nachdem sich die Konzentration zu vermindern beginnt, treten in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von North und Wells hydratische Produkte auf.

Der Zusammenhang zwischen den Kristallisationserscheinungen der reinen Kalziumaluminatlösungen und denjenigen der Hydratisierungslösungen wurde nachgewiesen. Die Lösungen besitzen anfangs eine beinahe monoaluminatische Proportion, bis die Konzentration durch Ausscheiden hydratischer Bodenkörper die Konzentrationsstufe erreicht hat, die dem Gebiete der metastabilen Lösungen entspricht; danach erreicht die molare Proportion der Lösungen allmählich $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ etwa 1 : 3. Die Art der Bodenkörper ist von der Temperatur abhängig, bei der das Hydratisieren vorgenommen wird.

In den Kontaktschichten des heterogenen Systems Anhydroaluminat-Wasser sollen sich dieselben Reaktionen abspielen, die bei der Kristallisation der reinen Lösungen festgestellt wurden, und dadurch wird der Unterschied in der Geschwindigkeit der Reaktion der verschiedenen Anhydroverbindungen mit Wasser erklärt, ebenso wie die Reaktion zwischen kalziumoxydhaltigen Kalziumaluminaten und Wasser.

Bei allen diesen Reaktionen entstehen anfangs Dialuminat und Gelk Komponenten. Auch können spärliche Kristalle des α -Tetraaluminats-12-Hydrats, besonders bei den höheren Temperaturen, beobachtet werden. Bei höherer Temperatur (40° und mehr) wandelt sich das Dialuminat in reguläres Trialuminat um. Dieselbe Reaktion spielt sich auch bei 20° ab, wenn die Ca-Konzentration während des Hydratisierens grösser wird, was für das Anhydrotrialuminat gilt, oder wenn sehr feinkristalline Aluminate entstehen, was für das 5-3-Aluminat bei Verwendung einer geringen Wassermenge gilt.

Die Gelkomponenten sind schwerbestimmbar. Bei niedriger Temperatur kann wahrscheinlich Monoaluminat entstehen. Bei höherer Temperatur bildet sich hauptsächlich Al-Hydroxyd, bei welchen nur die Hydrargillitstruktur entdeckt werden kann. Die entstehenden, leichtpeptisierten Gelflocken können andere Reflexe aufweisen; ihre durchschnittliche Zusammensetzung ist monoaluminatisch.

Fünfter Abschnitt. Um die Konstitution des Ca-Aluminats der Lösungen zu untersuchen, wurden Leitfähigkeits- und pH-Messungen bei 20° ausgeführt. Für pH-Bestimmungen wurde die Kette (Pt) H_2 |Versuchslösung|gesättigte KCl-Agar-Lösung|gesättigte Kalomel-Elektrode verwendet. Der Einfluss der KCl-Agar-Heber wurde empirisch aus bekannten Ca-Hydroxydlösungen ermittelt. Auch das Leitvermögen des Ca-Hydroxyds wurde bestimmt. Das Diffusionspotential zwischen dem KCl-Agar-Heber und den Ca-Hydroxyd-Ca-Aluminatlösungen wurde nach der Diffusionsformel von Pleijel berechnet und eliminiert. Das Aluminat der Lösungen besteht hauptsächlich aus Monoaluminat, was schon Heyrovsky zeigte. Daneben muss jedoch ein kleiner Teil Ca-reicherer Aluminat anwesend sein. Die Proportion zwischen dem Monoaluminat und der Ca-reicheren Verbindung in den nicht zu Ca-reichen Lösungen

ist etwa $1 : 0.05 - 0.10$; an den Ca-reichen Lösungen konnten keine sicheren Messungen ausgeführt werden.

Die Bestimmung des Grenzleitvermögens des Monoaluminat-Ions ergab einen Wert von $3d$ was etwas niedriger ist, als der von Heyrovsky gefundene (33). Bei Berechnung der Dissoziationskonstante des Monokalziumaluminats wurde gefunden, dass dem Aluminat der aus Anhydroaluminat und Wasser hergestellten Aluminatlösungen ein niedrigerer pK_o -Wert (4.05) zukommen muss, als dem Aluminat solcher Lösungen, die durch Mischung der erwähnten Aluminatlösungen mit Ca-Hydroxyd hergestellt werden; der letztere Wert beträgt wenigstens bei den nicht zu Ca-hydroxydreichen Lösungen etwa 4.5—4.6. Bei diesen Berechnungen ist angenommen, dass Al nur als ion- und moleküldispers vorkommt. Die pK_c -Werte dieser beiden Arten von Lösungen zeigen eine sehr starke Abhängigkeit von der Konzentration. Der Zusammenhang zwischen der starken Veränderlichkeit der pK_c -Werte, der Verdünnung und den Kristallisationseigenschaften der Lösungen wurde näher erörtert; die eigentümlichen Kristallisationserscheinungen und die oft eintretende Metastabilität der Ca-Aluminatlösungen dürften mit der Abhängigkeit der pK_c -Werte von der Verdünnung zusammenhängen. Als Erklärung der starken Veränderlichkeit der pK_c -Werte und der verschiedenen pK_o -Werte könnte man einer Assoziation des undissoziierten Aluminats annehmen, was auch den Unterschied zwischen den pK_o -Werten der aus Anhydroaluminat und Wasser erhaltenen Aluminatlösungen und denjenigen der durch Ca-Hydroxyd stabilisierten Aluminatlösungen einfach erklären kann.

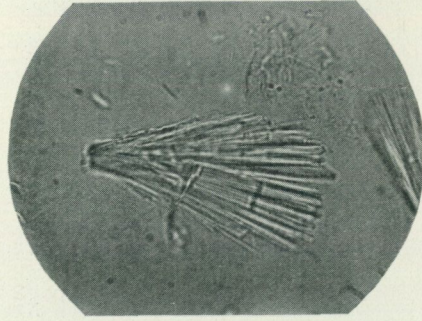


Fig. 24. Mikrophotographie von nadel förmigem Al-Hydroxyd. 500 X.

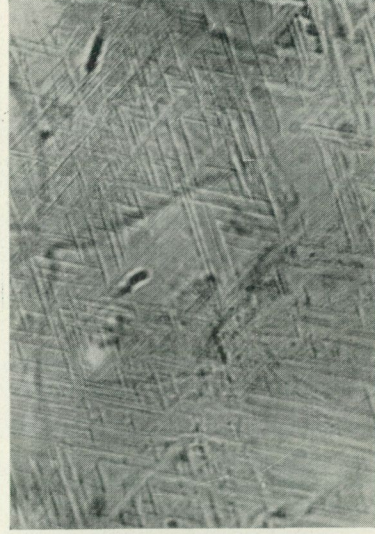


Fig. 25. Mikrophotographie, den Aufbau eines Kompositenkristalls von α -Tetrakalziumaluminat zeigend. Der ganze Kristall besteht aus dünnen Lamellen. 750 X. (Mikrophoto R. Florin.)

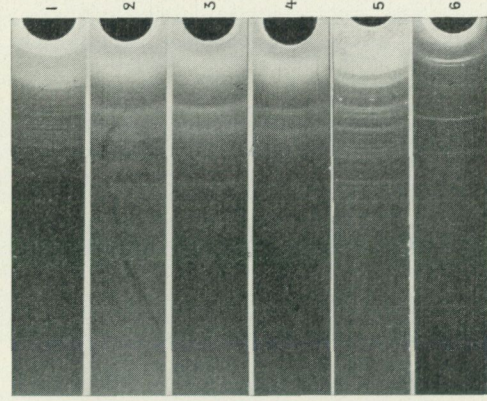


Fig. 26. Die Filme einiger Pulveraufnahmen. 1 Monokalziumaluminatthydrat, 2 Al-Hydroxyd neben etwas Monoaluminatthydrat (20°), 3, 4 und 5, Al-Hydroxyd, bei 20° , 50 und 90° kristallisiert, 6 Bayerit, bei 20° kristallisiert.

Tabelle über die Linien der Pulverphotogramme der

Cu—K α -Strahlung.

Relative Intensität sst: sehr stark, st: stark,

Pentakalziumaluminat		Tetrakalziumaluminat					
$5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		α -Form-14-Hydrat $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$		β -Form $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$		α -Form-12-Hydrat (?) $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
Intensität	$\sin^2 \theta/2$	Intensität	$\sin^2 \theta/2$	Intensität	$\sin^2 \theta/2$	Intensität	$\sin^2 \theta/2$
st	0.022	st	0.009	st	0.010	st	0.010
st	0.039	sst	0.042	st	0.037	st	0.041
st	0.043	ss	0.050	st	0.041	st	0.071
m	0.050	st	0.072	ss	0.049	s	0.092
m	0.054	m	0.080	ss	0.054	m	0.095
sst	0.067	st	0.094	s	0.066	s	0.099
s	0.076	st	0.102	st	0.072	m	0.179
st	0.083	st	0.109	s	0.076	st	0.216
sst	0.096	ss	0.121	m	0.081	m	0.220
m	0.116	s	0.128	s	0.088	s	0.258
st	0.132	m	0.134	st	0.092	s	0.289
st	0.139	s	0.146	st	0.100		
s	0.154	s	0.151	st	0.109		
st	0.166	m	0.160	s	0.112		
st	0.173	s	0.168	ss	0.122		
ss	0.184	s	0.174	m	0.125		
s	0.196	m	0.180	ss	0.129		
s	0.229	ss	0.195	m	0.146		
s	0.234	st	0.215	m	0.154		
s	0.261	s	0.221	s	0.162		
s	0.279	m	0.264	s	0.174		
s	0.292	ss	0.277	m	0.196		
s	0.301	s	0.291	st	0.215		
s	0.359	s	0.454	st	0.224		
ss	0.395	ss	0.540	m	0.252		
s	0.433			m	0.268		
s	0.452			m	0.288		
ss	0.458			m	0.298		
s	0.548			s	0.326		
s	0.586			s	0.337		
ss	0.642			s	0.483		
ss	0.672			s	0.503		
				s	0.510		
				s	0.539		

reinen Ca-Aluminathydrate des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

(Für Al-Hydroxyd s. S. 85)

m: mittelstark, s: schwach, ss: sehr schwach.

Trikalziumaluminat			Dikalziumaluminat		Monokalziumaluminat		
reguläres $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Hexagonales $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		
Intensität	$\sin^2 \vartheta/2$	Intensität	$\sin^2 \vartheta/2$	Intensität	$\sin^2 \vartheta/2$	Intensität	
st	0.022	m	0.021	st	0.020	sst	0.010
st	0.030	ss	0.037	st	0.045	s	0.014
st	0.052	sst	0.040	sst	0.071	m	0.020
st	0.060	s	0.047	m	0.075	st	0.026
st	0.075	st	0.072	st	0.081	s	0.028
ss	0.082	m	0.088	st	0.090	s	0.034
s	0.090	st	0.097	m	0.095	s	0.038
m	0.099	s	0.120	m	0.103	st	0.046
sst	0.113	ss	0.142	s	0.112	m	0.055
ss	0.120	ss	0.148	s	0.116	m	0.061
sst	0.142	s	0.166	s	0.127	st	0.070
ss	0.149	s	0.174	st	0.133	m	0.081
m	0.179	ss	0.189	m	0.146	m	0.090
st	0.191	st	0.211	st	0.153	s	0.096
s	0.199	m	0.259	m	0.174	m	0.106
sst	0.210	m	0.309	s	0.186	m	0.114
m	0.233	ss	0.316	s	0.197	m	0.124
m	0.242	s	0.494	s	0.202	m	0.133
m	0.306			sst	0.212	s	0.139
s	0.320			m	0.217	st	0.153
ss	0.326			st	0.232	st	0.156
ss	0.334			s	0.257	ss	0.165
s	0.353			m	0.281	s	0.172
s	0.366			ss	0.291	s	0.183
ss	0.383			m	0.312	ss	0.189
m	0.411			m	0.496	s	0.199
m	0.435			m	0.508	m	0.215
m	0.450					m	0.228
m	0.472					ss	0.245
ss	0.479					ss	0.257
m	0.504					s	0.272
st	0.569					m	0.303
st	0.622					m	0.313
s	0.651					s	0.325
m	0.675						

Angeführte Literatur.

- Allen, E. u. Rogers, H., 1900. The action of caustic hydroxydes on aluminium. Am. Chem. Journ. Bd 24, S. 304.
- Ashton, F. W. u. Wilson, R., 1927. The preparation and optical properties of calcium hydroxide crystals. Amer. Journ. of Sc., V Bd 13, S. 209.
- Assarson, G., 1931. Untersuchungen über Calciumaluminat I. Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 20° C. Z. anorg. allg. Chem., Bd 200, S. 385.
- , 1932. Untersuchungen über Calciumaluminat II. Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 40° C. Z. anorg. allg. Chem. Bd 205, S. 335.
- , 1933 a. Untersuchungen über Calciumaluminat III. Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 90° C. Z. anorg. allg. Chem. Bd 214, S. 158.
- , 1933 b. Untersuchungen über Tonerdezement II. Die Reaktion zwischen Tonerdezement und Wasser. S. G. U. Årsb. 27. Nr 379, S. 22.
- , 1933 c. Om aluminatcementet och dess hydratisering. Sv. Kem. Tidskr. Bd 45, S. 49.
- , 1934. Die Kalkaluminat und ihre Bedeutung für den Zement. Zement. Bd 23, S. 1 u. 15.
- , 1935. Untersuchungen über Calciumaluminat IV. Über die Eigenschaften des aus Calciumaluminatlösungen kristallisierenden Aluminiumhydroxyds. Z. anorg. allg. Chem. Bd 222, S. 321.
- Bates, P. H. u. Klein, A., 1916. Properties of the calcium silicates and calcium aluminates occurring in normal portland cement. Bureau of Stand. Techn. Pap. Nr 78.
- , 1921. Cementing qualities of the calcium aluminates. Bureau of Stand. Techn. Pap. Nr 197.
- Benedetti-Pichler, A., 1929. Beiträge zur Gewichtsanalyse mit der Mikrowaage von Kuhlmann. Mikrochemie, Pregl-Festschr. 1929. S. 6.
- Berg, R., 1925. Bestimmung und Trennung des Aluminiums. Z. anal. Ch. Bd 71, S. 369.
- Berger, G., 1933. Beiträge zur Kenntnis des Mono-, Di- und Trikalziumsilikates und des Mono-, Pentatri- und Trikalziumaluminates. Diss. Zürich 1933.
- Bjerrum, N. u. Unmack, A., 1929. Elektrometrische Messungen mit Wasserstoffelektroden in Mischungen von Säuren und Basen mit Salzen. Kgl. danske Vidensk. Selskab Mathem.-fys. Medd. Bd 9, S. 1.
- Blum, W., 1913. The constitution of aluminates. J. Amer. Chem. Soc. Bd 35, S. 1499.
- Böhm, J., 1925. Über Aluminium- und Eisenhydroxyde. Z. anorg. allg. Ch. Bd 149, S. 203.
- Bogue, R. H. u. Lerch, W., 1934. Hydration of the minerals of Portland cement. Ind. Engng. Chem. Bd 26, S. 837.
- Bogusski, J. u. Zaljesky, J., 1890. Die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Ätzalkalien in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen. Chem. Ztg Bd 14, S. 146 (nach C. 1890 II, S. 576).
- v. Bonsdorff, P. A., 1833. Bemerkungen über Tonerdehydrat. Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie. Bd 27, S. 275.
- Building Research Board, Report 1928, S. 58.

- Candlot, 1890. Rôle du chlorure de calcium et du sulphate de chaux sur la prise et le durcissement des mortiers, Bull. d. l. Soc. d'Encouragement pour l'industrie nationale. Paris 1890. (Nach Tonind.-Ztg 1892, S. 867.)
- Carrara, G. u. Vespignani, G. B., 1900. Sopra l'energia di alcuni idrati metallici dedotta dall'idrolisi dei sali. Gazz. chim. ital. Bd 30 II, S. 35 (nach C. 1900 II, S. 660).
- Cavazzi, A., 1885. Azione degli idrossidi alcalini sull'aluminio. Gazz. chim. ital. Bd 15, S. 202.
- Chatterji, G. u. Dhar, N. R., 1920. The Physics and chemistry of colloids and their bearing on industrial questions. Chem. News. Bd 121, S. 253.
- Clark, W. M., 1922. The determination of hydrogen ions. Baltimore, 1922.
- Davies, C. W., 1927. The extent of dissociation of salts in water. Faraday Soc. Trans. Bd 23, S. 351.
- , 1932. The conductivity of solutions. London 1932.
- Ditte, A., 1893. Décomposition des aluminates alcalins en présence de l'alumine. C. R. Bd 116, S. 183.
- Dorsch, K. E., 1932. Chemie der Zemente, Berlin. 1932.
- Ebert, L., 1932. Elektrochemie. Leitfähigkeit und Überführungszahlen; Handb. d. Experimentalphysik herausgeg. von W. Wien u. F. Harms, Leipzig 1932.
- Edwards, J. D. u. Tosterud, M., 1933. The oxides and hydrates of aluminium. J. phys. Chemistry. Bd 37, S. 483.
- Flint, E. P. u. Wells, L. S., 1933. The activity coefficients of hydroxyl ion in solutions of calcium hydroxide at 30° C. Bureau of Stand. Journ. of Res. Bd 11, S. 163.
- , 1934. Study of the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 30° and of the reaction of water on the anhydrous calcium aluminates. Bureau of Stand. Journ. of Res. Bd 12, S. 751.
- Forsén, L., 1931. Om portlandcements kemi. Tekn. tidskr. Bd 61, S. 33.
- , 1932. Om koordinationslärans tillämpning på cementets och kloralkalkens kemi. Sv. kem. tidskr. Bd 10, S. 248.
- , 1935 a. Zur Chemie des Portlandzementes. Zement. Bd 24, S. 15.
- , 1935 b. Om portlandcements kemi. Svenska Tekn. Vetensk.-akademien i Finland, Acta, Bd 11.
- Fricke, R., 1920. Über die hydrolytische Spaltung der Alkalialuminate und über die Methoden zur Hydroxyionenbestimmung von konzentrierten Alkalilaugen. Ztschr. f. Elektrochem. Bd 26, S. 129.
- , 1928. Über das kristallinische Tonerdehydrat v. Bonsdorff's. Z. anorg. allg. Chem. Bd 175, S. 249.
- , 1929 a. Über das kristallinische Tonerdehydrat v. Bonsdorff's, II. Z. anorg. allg. Chem. Bd 179, S. 287.
- , 1929 b. Einige Gesichtspunkte zu den Wandlungen der Oxyhydrat. Kolloid-Z. Bd 49, S. 229.
- , 1934. Röntgenoskopie anorganischer Gele, insbesondere von Hydroxyden und Oxyden. Kolloid-Z., Bd 69, S. 312.
- Fry, H., 1922. Bull. 1108 U. S. Dep. of Agric. (nach Ashton u. Wilson 1927).
- Glinka, S., 1887. Sur la forme cristalline de l'hydrate de chaux. Bull. soc. franç. de minéral. Bd 2, S. 63.
- Haber, F., 1925. Über die Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens. Naturwissenschaften. Bd 13, S. 1007.
- Hantzsch, H., 1902. Über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten. Z. f. anorg. Chem. Bd 30, S. 289.
- Harned, H. S., 1929. The electromotoric forces of uni-univalent halides in concentrated aqueous solutions. J. amer. ch. Soc. Bd 51, S. 416.
- Harrington, E. A., 1927. X-Ray diffraction measurements on some of the pure

- compounds concerned in the study of portland cement. Amer. J. of Sc. V, Bd 13, S. 467.
- Herz, W., 1900. Zur Kenntnis der Aluminate. Z. f. anorg. Chem. Bd 25, S. 155.
- Heyrovsky, J., 1920. The electroaffinity of aluminium III. Acidity and constitution of aluminic acid. J. chem. Soc. London, Bd 117, S. 1013.
- , 1922. The constitution of aluminates. Chem. News. Bd 125, S. 198.
- Hildebrand, J. H., 1913. Some applications of the hydrogen electrode in analysis, research and teaching. J. Amer. Chem. Soc. Bd 35, S. 847.
- Hlasko, M. u. Salitowna, A., 1936. Über die elektrische Leitfähigkeit der Hydroxyde von Silber, Thallium, Magnesium und Erdalkalien in wässriger Lösung. (Roczniki Chem. 15 S. 273) nach C. 1936 I, S. 1818.
- Hüttig, G. F., 1932. Die verschiedenartigen Bindungen des Wassers mit besonderer Berücksichtigung der osmotischen Bindungen in Gelen. Kolloid-Z. Bd 58, S. 44.
- Keisermann, S., 1909. Über die Hydratation und Konstitution des Portlandzements. Koll. Beih. Bd 1, S. 423.
- Klein, A. A. u. Phillips, A. J., 1914. Hydration of Portland Cement. Bureau of Stand. Techn. Pap. No 43.
- Koyanagi, K., 1931. Die Hydratation von Kalkaluminaten in Portlandzement. Zement. Bd 20, S. 968.
- , 1933. Die Wirkung vom Kalkhydrat auf die Hydratation des Tonerdezementes. Zement. Bd 22, S. 129.
- Kühl, H. u. Ideta, S., 1930. Die Störung zwischen Portlandzement und Tonerdezement. Zement. Bd 19, S. 792.
- , Wang, T., Berchem, H. u. Kämpfe, A., 1931. Die Reaktion zwischen Wasser und Zement. Tonind.-Ztg. Bd 55, S. 1399.
- , u. Berchem, H., 1932. Die Reaktion zwischen Tonerdezement und Wasser, ein Beitrag zur Erhärtungstheorie. Zement. Bd 21, S. 547.
- , Thilo, F. u. A. Chi Yü, 1934. Die Dispersitätsverhältnisse in wässrigen Lösungen des Monoaluminates. Zement. Bd 23, S. 249.
- Lafuma, H., 1925. Recherches sur les aluminates de calcium etc. Diss. Paris. 1925.
- Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 1923—31. Physikalisch-chemischen Tabellen.
- Larsen, E., 1921. The microscopic determination of the nonopaque minerals. U. St. Geol. Surv. Bull. 679.
- Lea, F. M. u. Desch, C. H., 1935. Chemistry of cement and concrete. London 1935.
- Le Chatelier H., 1883. Application des phénomènes de sursaturation à la théorie du durcissement etc. C. R., S. 1056.
- Le Chatelier, H., 1887. Recherches expérimentales sur la constitution des ciments hydrauliques. Thèse, Paris 1887.
- Lerch, W. u. Bogue, R. H., 1927. Studies on the hydrolysis of compounds, which may occur in portland cement. J. Phys. Chem. Bd 31, S. 1627.
- Levi, G. R., 1924. Struttura cristallina dell'idrato di calcio. Giorn. d. Chim. Industr. ed Appl. Bd 6, S. 333, (nach P. P. Ewald u. C. Hermann Strukturbericht 1913—1926, S. 194).
- Macinnes, D. A., u. Dole, M., 1931. The transference numbers of potassium chloride, etc. J. Amer. chem. Soc. Bd 53, S. 1357.
- , Shedlovsky, T. u. Longsworth, L. G., 1933. The conductance of aqueous solutions of electrolytes and the interionic attraction theory. Chem. Review Bd 13, S. 29.
- Mahin, E. G., Ingraham, D. C. u. Stuart, O. J., 1913 u. 1914. The constitution of aluminates. J. Amer. chem. Soc. Bd 35, S. 30 u. Bd 36, S. 2381.
- Megaw, H. D., 1934. The crystal structure of hydragillite. Ztschr. f. Krist. Bd 87, S. 185.

- Mylius, R. W., 1933. Über Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze. Acta academiae aboenensis Mathematica et Physica VII, 3.
- Nacken, R. u. Mosebach, R., 1935 a. Untersuchungen am System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Z. anorg. allg. Chem. Bd 223, S. 161.
- , 1935 b. Untersuchungen am System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. Z. anorg. allg. Chem. Bd 225, S. 289.
- Natta, G., 1928. Costituzione degli idrossidi ed idrati. Gazz. Chim. Ital. 58, S. 775 (nach P. P. Ewald u. C. Herrmann, Strukturbericht 1913—1926).
- Neogi, P. u. Mitra, A. K., 1927. A new scaly variety of aluminium hydroxide. J. chem. Soc. London 1927, S. 1222.
- Noda, T. u. Migoshi, A., 1932. Electrical conductivity of aqueous solutions of calcium hydroxide. J. Soc. Chem. Ind. Japan. Bd 35 B, S. 317.
- North, H. B., 1909. Action de l'eau sur les aluminates de calcium. Thèse, Paris 1909.
- Noyes, A. u. Whitney, W., 1894. Kryoskopische Untersuchungen mit Aluminaten und Boraten von Alkalimetallen. Ztschr. physik. Chem. Bd 15, S. 694.
- Onsager, L., 1926. Zur Theorie der Elektrolyte I. Physik. Ztschr. Bd 27, S. 388.
- , 1927. Zur Theorie der Elektrolyte II. Physik. Ztschr. Bd 28, S. 277.
- Pfleiderer, G., 1914. Spannungsmessungen. Stählers Handb. d. Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie, Bd III, S. 863.
- Plejfel, H., 1909. Potentialskilnaden mellan tvenne elektrolytiska lösningar. Kgl. Sv. Vetensk. Akad. i Stockh. Ark. f. mat., astron., fys. Bd 5, Nr 27.
- , 1910. Die Potentialdifferenz zwischen zwei elektrolytischen Lösungen. Ztschr. physik. Chem. Bd 72, S. 1.
- v. Polheim, E. P., 1935. Die hydrolitischen Gleichgewichte der Calciumaluminathydrate. Diss. Berlin.
- Prescott, A., 1880. Aluminates of potassium and sodium in solution. J. Amer. chem. Soc. Bd 2, S. 27.
- Pulverich, H. u. Linck, G., 1924. Beiträge zur Kenntnis der Hydratationsvorgänge beim Abbinden des Portlandzements und des Klinkers. Kolloid-Z. Bd 34, S. 117.
- Radeff, K., 1925. Die Hydratation kalkreicher Aluminate. Zement. Bd 14, S. 177.
- Ramberg, L., 1924. Termostater och termoregulatorer för elektrisk uppvärmning. Sv. kem. tidskr. Bd 36, S. 101.
- Rankin, S. A., 1915. Das ternäre System: Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Siliciumdioxid, mit optischen Untersuchungen von Fr. E. Wright. Ztschr. f. anorg. Ch. Bd 92, S. 213.
- Rengade, E., 1932. Les liants hydrauliques; in *Traité de chimie minérale*. T. VII (Paris 1932).
- Riehm, H., 1932. Bestimmung des Potentials zwischen 0.1 molaren und der gesättigten Kalomelektrode bei 5° bis 50°. Z. phys. Chem. Abt. A, Bd 160, S. 1.
- Robinson, R. A. u. Sinclair, L., 1934. The activity coefficients of the alkali chlorides etc. J. Amer. chem. Soc. Bd 56, S. 1830.
- , u. Britton, H. T. S., 1931. The amphoteric nature of aluminium hydroxide. J. Chem. Soc. London 1931, S. 2817.
- Rosenstein, E., 1931. Dolomitische Romanzemente und hydraulischer Dolomit. Acta Universitatis Latviensis Ser. II Nr 2.
- Russ, Fr., 1904. Tonerdehydrate. Ztschr. f. anorg. Chem. Bd 41, S. 216.
- Salmoni, R., 1934. Gli idrati dell'aluminato bicalcico. Gazz. chim. ital. Bd 64, S. 719.
- Schwiete, H. E. u. Elsner v. Gronow, H., 1932. Die Reaktion beim Abbinden von Portlandzement-Tonerdezementgemischen. Tonind.-Ztg. 1932, S. 65.

- Seliwanow, S., 1913. Zur Frage der Hydrate von CaO und seine Molekularverbindungen. Journ. Russ. Phys. Chem. Gesellsch. Bd 44, S. 1797 (teilweise nach C. 1913 II, S. 778 u. 1810).
- Slade, R. E., 1911. Über Natriumaluminatlösungen. Z. f. Elektrochemie. Bd 17, S. 261.
- , 1912. Die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Natronlauge Z. f. Elektrochem. Bd 18, S. 1.
- , u. Polack, W. G., 1914. Die sauren u. kolloiden Eigenschaften von Aluminiumhydroxyd. Elektrochem. Ztschr. Bd 21, S. 31 (nach C. 1914 II, S. 11).
- Strebing, R. u. Reif, W., 1929. Die Mikrobefestigung des Magnesiums mit Oxychinolin und seine Trennung vom Calcium. Mikrochemie, Pregl-Festschr. 1929, S. 319.
- Thorvaldson, T. u. Grace, G. S., 1929. The hydration of the aluminates of calcium I. Canad. Journ. Res. Bd 1, S. 36.
- , u. Vigfusson, V. A., 1929. The hydration of the aluminates of calcium II. Canad. Journ. Res. Bd 1, S. 201.
- Tilley, C. E., Megaw, H. D. u. Hey, M. H., 1934. Hydrocalumite, $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Scawt Hill Co. Antrim. Mineral. Mag. J. mineral. Soc. Bd 23, S. 607.
- Tippmann, F. F., 1931. Kurze Betrachtungen über das Kalkhydrat und seine Rolle beim Erhärtungsvorgang des Portlandzementes. Kolloid-Z. Bd 55, S. 85.
- Törnebohm, A. E., 1897. Über die Petrographie des Portlandzementes. Stockholm 1897 (nach Referate).
- Travers, A. u. Senoutka, S., 1930. Étude sur les aluminates de calcium hydratés. Ann. de Chim. [10], Bd 13, S. 253.
- Washburn, E. W., 1916. The measurement of electrical conductivity. J. Amer. Chem. Soc. Bd 38, S. 2450.
- Weiser, H. B. u. Milligan, W. O., 1932. X-Ray studies on the hydrous oxides. J. phys. Chemistry, Bd 36, S. 3010.
- Wells, L. S., 1929. Reaction of water on calcium aluminates. Bureau of Stand. J. Res. Bd 1, S. 951.
- White, A. H., 1909. Free lime in Portland cement. Ind. Engng. Chem. Bd 1, S. 5.
- Wood, J. K., 1908. Amphoteric metal hydroxides. J. chem. Soc. London. Bd 93, S. 44.

SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNINGS SENAST
UTKOMNA PUBLIKATIONER ÅRO:

- Ser. Aa. Geologiska kartblad i skalan 1 : 50 000 med beskrivningar. Pris kr.
 N:o 165 *Filipstad* av N. H. MAGNUSSON och E. GRANLUND 1928 4,00
 » 166 *Lurö* av R. SANDEGREN 1927 4,00
 » 167 *Säffle* av N. H. MAGNUSSON och L. VON POST 1929 4,00
 » 168 *Malingsbo* av A. HÖGBOM och G. LUNDQVIST 1930 4,00
 » 169 *Slite* av H. MUNTHE, J. E. HEDE och G. LUNDQVIST 1928 4,00
 » 170 *Katthammarsvik* av H. MUNTHE, J. E. HEDE och G. LUNDQVIST 1929 4,00
 » 171 *Kappelshamn* av H. MUNTHE, J. E. HEDE och G. LUNDQVIST 1933 4,00
 » 172 *Lugnäs* av G. LUNDQVIST, A. HÖGBOM och A. H. JOHANSSON 1931 4,00
 » 173 *Göteborg* av R. SANDEGREN och H. E. JOHANSSON 1931 4,00
 » 174 *Karlstad* av N. H. MAGNUSSON och R. SANDEGREN 1933 4,00
 » 175 *Nya Kopparberget* av N. H. MAGNUSSON och G. LUNDQVIST 1932 . . 4,00
 » 176 *Storvik* av B. ASKUND och R. SANDEGREN 1934 4,00
 » 177 *Grängesberg* av N. H. MAGNUSSON och G. LUNDQVIST 1933 4,00
- Ser. Ba. Översiktskartor.
 N:o 12 Kvartärgeologisk karta över Stockholmstrakten. Skala 1 : 50 000. 1929. 5,00
 Stockholmstraktens kvartärgeologi, av G. DE GEER. Beskrivning till kvartärgeologisk karta över Stockholmstrakten. Bilaga med specialundersökningar. With English Explanations. 1932 3,00
- Ser. C.
 N:o 364 SAHLSTRÖM, K. E., A seismological map of Northern Europe. With one Plate. 1930 0,50
 » 365 NORDQVIST, HJ., Granitindustrien i Föreuta staterna. Med 2 tavlor. 1931 5,00
 » 366 GEIJER, PER, Berggrunden inom malnstrakten Kiruna—Gällivare—Pajala. Med en karta. Summary: Pre-cambrian geology of the iron-bearing region Kiruna—Gällivare—Pajala. 1931 4,00
 » 367 GEIJER, PER, The Iron Ores of the Kiruna type. Geographical distribution, geological characters, and origin. 1931 1,00
- Årsbok 25 (1931).
- N:o 368 GRANLUND, E., Kungshamnsmossens utvecklingshistoria jämte pollenanalytiska åldersbestämningar i Uppland. 1931 1,00
 » 369 HÖGBOM, A., Praktiskt-geologiska undersökningar inom Jokkmokks socken sommaren 1930. Med 3 tavlor. Summary: Practical investigations in the parish of Jokkmokk in the summer 1930. 1931 2,00
 » 370 SAHLSTRÖM, K. E., Jordskalv i Sverige 1926—1930. Med en karta. Resümee: Erdbeben in Schweden 1926—1930. 1931. 1,00
 » 371 FLODKVIST, H., Kulturtechnische Grundwasserforschungen. 1931 5,00
 » 372 WESTERGÅRD, A. H., Diplocraterion, Monocraterion and Scolithus from the lower Cambrian of Sweden. With ten Plates. 1931 2,00
- Årsbok 26 (1932).
- N:o 373 GRANLUND, ERIK, De svenska högmossarnas geologi. Deras bildningsbetingelser, utvecklingshistoria och utbredning jämte sambandet mellan högmossbildning och försumpning. Resümee: Die Geologie der schwedischen Hochmoore. Ihre Bildungsbedingungen, Entwicklungsgeschichte und Verbreitung, sowie der Zusammenhang von Hochmoorbildung und Versumpfung. 1932. 4,00
 » 374 SUNDIUS, N., Über den sogenannten Eisenanthophyllit der Eulysite. 1932 0,50
 » 375 BASKOW, G., Tjällyftningen och tjällyftningen med särskild hänsyn till vägar och järnvägar. Summary: Soil Freezing and Frost heaving. 1935 5,00

Årsbok 27 (1933).

Fris kr.

- N:o 376 HADDING, A., Den järnmalmsförande lagerserien i sydöstra Skåne. English summary. 1933. 1,00
- » 377 ASKLUND, B., Vemdalskvartsitens ålder. 1933. 1,00
- » 378 THORSLUND, P., Bidrag till kännedom om kambrinm och ceratopjyre-regionen inom Storsjöområdet i Jämtland. 1933. 0,50
- » 379 Undersökningar över Tonerdezemant.
1. SUNDIUS, N., Die mineralogische Beschaffenheit der Schmelzemente von Valleiven, Schweden, und von Ciment fondu der Soc. An. des Chaux & Ciment de Lafarge et du Teil, Frankreich.
2. ASSARSSON, G., Die Reaktion zwischen Tonerdezemant und Wasser. 1933 2,00
- » 380 EKSTRÖM, GUNNAR, Agrogeologiska undersökningar vid Svalöv. Med 4 tavlor. Zusammenfassung: Agrogeologische Untersuchungen bei Svalöv. 1934 5,00
- Årsbok 28 (1934).
- N:o 381 WESTERGÅRD, A. H., En kvartär Stromatolittkalksten från Bohuslän. Med 13 tavlor. Summary: A Quaternary Stromatolitic Limestone from Bohuslän, Sweden. 1934 2,00
- » 382 ASKLUND, B. och THORSLUND, P., Fjällkedjerandens bergbyggnad i norra Jämtland och Ångermanland. Med 4 tavlor. 1935 2,00
- » 383 ARRHENIUS, O., Fosfathalten i skånska jordar. Med 4 tavlor. Summary: The Phosphate content in Scanian soils. 1934 3,00
- » 384 GRANLUND, E. och WENNERHOLM, S., Sambandet mellan moräntyper samt bestånds- och skogstyper i Västerbottens lappmarker. 1935
- » 385 HÄGG, R., Die Mollusken und Brachiopoden der schwedischen Kreide. 2. Kullemölla, Lyckås, Käseberga und Gräsryd. Mit 10 Tafeln. 1935 2,00
- Årsbok 29 (1935).
- N:o 386 LUNDBEREN, ALEF, Die stratigraphischen Ergebnisse der Tiefbohrung bei Kullemölla im südöstlichen Schonen. Vorträufiger Bericht. Mit 1 Tafel. 1935 1,00
- » 387 ASKLUND, B., Stratigrafien inom södra Lapplands kvartsit-sparagmitbildningar i Långseleåns och Korpåns dalgång. Med 1 tavla. 1935 2,00
- » 388 THORSLUND, P. och ASKLUND, B., Stratigrafiska och tektoniska studier inom Föllingeområdet i Jämtland. Med 3 tavlor. English Summary: Stratigraphical and Tectonical Studies in the Föllinge Area in Jämtland. 1935. 2,00
- » 390 LUNDOQVIST, G., Blockundersökningar. Historik och metodik. Zusammenfassung: Geschiebeuntersuchungen. 1935 1,00
- » 391 ASKLUND, B., Gästrikländska fornstrandlinjer och nivåförändringsproblemen. Med 3 tavlor. 1935. 3,00
- » 392 SUNDIUS, N., On the Origin of late magmatic Solutions containing Magnesia, Iron, and Silica. 1935 0,50
- » 393 ASKLUND, B., Den marina skalbärande faunan och de seniglaciala nivåförändringarna med särskild hänsyn till den gotiglaciala avsmältningssonen i Halland. Zusammenfassung: Die marine schalentragende Fauna und die spätglazialen Niveauveränderungen. Mit besonderer Berücksichtigung der gotiglacialen Abschmelzzone in Halland. 1936 2,50

Årsbok 30 (1936).

- N:o 396 BROZEX, F., Foraminiferen aus dem schwedischen, untersten Senon von Eriksdal in Schonen. 1936 4,00
- » 397 LUNDOQVIST, G., Sjöarnas transparens, färg och areal. Zusammenfassung: Transparenz, Farbe und Areal der Binnengewässer. 1936 0,50
- » 399 ASSARSSON, G., Die Entstehungsbedingungen der hydratischen Verbindungen im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (flüssig) und die Hydratisierung der Anhydrosiliciumaluminat. 1936 4,00

Distribueras genom *Generalstabens Litografiska Anstalt, Stockholm 1.*