

666.9

P 601

Über  
**hydraulischen Gips**  
(Cementgips)

und über

das sogenannte Alaunisieren des Gipses

von

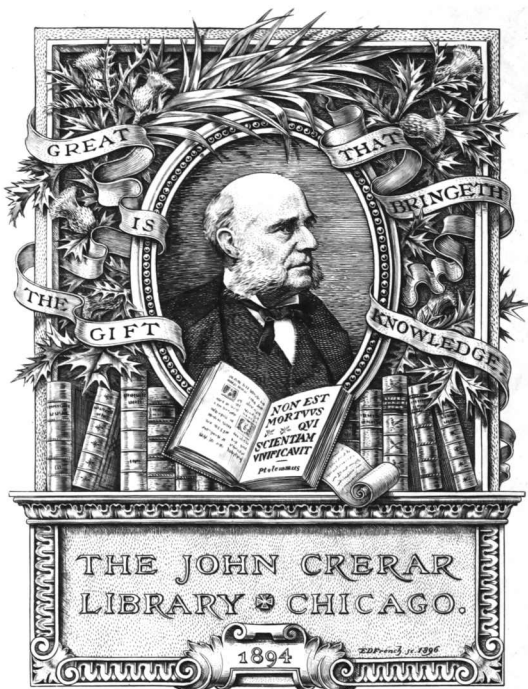
**Ludwig Mack.**



**Stuttgart.**

Verlag von Konrad Wittwer.

1896.



PRESENTED BY

Carl Becklen

Über

# hydraulischen Gips

(Cementgips)

und über

das sogenannte Alaunisieren des Gipses

von

**Ludwig Mack.**



Stuttgart.

Verlag von Konrad Wittwer.

1896.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

Der hydraulische, früher als „todtgebrannt“ bezeichnete Gips bindet bekanntlich das Wasser erst im Verlauf von Wochen und erstarrt zu einer sehr harten Masse, vorausgesetzt, dass letztere vor Austrocknung geschützt wird. Diese Bedingung kann in der Baupraxis nur bei dem Legen von Fussböden (Estrichen) erfüllt werden, indem man den Gipsmörtel auf eine Unterlage von feuchtem Sand giesst und indem man die Gussmasse durch Stampfen oder Klopfen möglichst dicht zu machen sucht. Aus diesem Grund hat der hydraulische Gips bis jetzt nur grössere Verwendung zu Estrichen gefunden, so dass er in der Technik kurzweg als Estrichgips bezeichnet wird.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass eine allgemeinere Verwendung des hydraulischen Gipses nur möglich wäre, wenn es gelänge, das Wasserbindevermögen desselben zu erhöhen und dadurch den Einfluss der Verdunstung unschädlich zu machen. Diese Aufgabe glaube ich gelöst zu haben, indem ich Salze oder Basen, welche sich direkt oder indirekt mit Gips zu Doppelsalzen oder zu Polyhalit verbinden, auf den hydraulischen Gips einwirken lasse. Derartige Salze resp. Basen sind: schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, Pottasche, Soda, Ätzkali oder Natron, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat etc., und zwar genügen zur Erreichung des Effekts ganz schwache Lösungen (vergl. unten). Da nun das ersterwähnte Salz, welches Gips gegenüber besonders wirksam ist, einen Bestandteil des Alauns bildet und da das sogenannte „Alaunisieren des Gipses nach

Elsner“ (Dinglers Polyt. Journal vom Jahre 1844 S. 356) ein, meinen Erzeugnissen ähnliches, wenn auch für die Baupraxis zu teures Produkt ergibt, so lag mir daran, festzustellen, in welcher Weise der Alaun nach dem Verfahren von Elsner wirkt, bzw. ob das „Alaunisieren des Gipses“ und mein Verfahren auf denselben Prinzipien beruhen. Zu diesem Zweck sind in dem chemischen Laboratorium von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip \*) auf meine Veranlassung folgende Versuche angestellt worden:

## Analyse der verwendeten Gipspräparate.

	I.	II.	III.	IV.
	Gewöhnlicher Gips	Technischer hydraul. Gips „Estrich-Gips“	Im Laboratorium hergestellter hydraul. Gips, stark gegläht	Chemisch reines Calciumsulfat, stark gegläht
Glühverlust . (Wasser etc.)	8.02 0/0	0.86 0/0 (Wasser u. Kohle.)	— 0/0	—
Calciumoxyd (vorwiegend als Ca Co <sub>3</sub> )	2.23 „	1.65 0/0	1.73 „	—
Calciumsulfid	0.008 „	0.063 „	Spur	—
Calciumsulfat	97.95 „	96.05 „	96.00 „	99.90 0/0.

NB. Der natürliche Gipsstein, welcher zur Herstellung von III. diente, war auch das Rohmaterial für den Estrichgips II.

\*) Dr. Hundeshagen und Dr. Philip, Vereidigte Handelschemiker und Nahrungsmittelchemiker in Stuttgart.

## Versuchsreihe A.

### Gewöhnlicher Gips (Analyse I) und techn. hydraul. Gips (Analyse II).

Mit Wasser und verdünnten Salzlösungen.

Je 100 Gramm Gips und 35 cc Wasser, bzw. Salzlösung, in glasierten Porzellantellern mit ebenem Boden und steilem Rand, 10 cm Durchmesser, rasch gleichmässig verrührt. Offen stehen gelassen, nach dem Festwerden die Masse aus der Form genommen und weiter an der Luft getrocknet, bis Gewicht konstant ( $17.5^{\circ}$  C).

1) **Gewöhnlicher Gips und Wasser.** Erstarrt binnen wenigen Minuten zu einer harten Masse, die nach dem Austrocknen klingend hart ist. Scharfer Abguss, keine Kontraktion. Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die erhärtete lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 26.36 Th.  $\text{H}_2\text{O}$   
(Theorie für  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 26.47 Th.)

also nahezu die theoretische Wasseraufnahme.

2) **Technischer hydraulischer Gips und Wasser.** Die Masse ist noch nach vielen Stunden breiig, wird erst allmählich steifer. Nach dem Austrocknen sehr mürbe, kreidig. Ziemlich starke Kontraktion. Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 2.3 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 8.7 % von 26.47).

3) **Technischer hydraulischer Gips und 0.5%ige Potasche-Lösung.** Die Masse ist noch nach mehreren Stunden breiig, wird dann langsam steifer. Nach dem Austrocknen ziemlich mürbe, kreidig. Geringe Kontraktion. Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält  
auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 4.0 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 15.1\%$  von 26.47).

4) **Technischer hydraulischer Gips und 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ige Kaliumsulfat-Lösung.** Die Masse wird schon nach einigen Stunden steif, dann allmählich fester, nach dem Austrocknen ziemlich fest, klingend hart, doch etwas kreidig-mürbe. Kontraktion sehr gering. Abguss sehr scharf. Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält  
auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 7.57 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 28.6\%$  von 26.47).

5) **Technischer hydraulischer Gips und 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ige Kali-Alaunlösung.** Die Masse wird nach einigen Stunden steif, doch etwas langsamer als bei 4. Dann allmählich fester, nach dem Austrocknen klingend hart, doch kreidig, etwas weniger fest als 4. Abguss sehr scharf. Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält  
auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 7.05 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 26.6\%$  von 26.47).

## Versuchsreihe B.

### Im Laboratorium geglühter hydraul. Gips (Analyse III.)

Mit Wasser und verdünnten Salzlösungen.

Je 100 Gramm Gips mit 35 cc Wasser, bezw. Lösung in Porzellantellern wie unter A beschrieben. Die Salzlösungen wurden in äquivalenter Stärke hergestellt und zwar  $\frac{2}{5}$  normal in Bezug auf den Gehalt an  $\text{SO}_3$ , bezw.  $\text{CO}_2$ ; sie enthielten also in 1 Liter:

27.6 Gr.	Kaliumkarbonat:	$\text{K}_2\text{CO}_3$
bezw. 34.8	„ Kaliumsulfat:	$\text{K}_2\text{SO}_4$
„ 47.4	„ Kaliumalaun:	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .



Nach Eintritt der Gewichtskonstanz wurden die gehärteten Massen fein pulverisiert, mit der doppelten Menge Wasser geschüttelt, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde die Lösung abfiltriert und in einem Teil des Filtrats durch quantitative Bestimmung von  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Natur und Menge der vom Wasser ausgelaugten Stoffe festgestellt und aufs ganze berechnet.

1) **Gips und Wasser.** Nach mehreren Stunden noch breiig, nach 1 Tag steif. Dann allmählich fester werdend. Nach dem Trocknen sehr mürbe, etwas rissige Masse. Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 8.8 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 33.2 % von 26.47).

2) **Gips und Pottasche-Lösung.** Nach einigen Stunden noch breiig, dann langsam fester werdend. Nach 1 Tag ziemlich fest. Nach dem Austrocknen äusserst harte, marmorartige Masse. Abdruck der Porzellanform wie glasiert! Glanz gegen Feuchtigkeit ziemlich unempfindlich. Keine Kontraktion. Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 14.3 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 54.0 % von 26.47).

Der (wie oben beschrieben erhaltene) wässrige Auszug ist eine gesättigte Gipslösung und enthält ausserdem alles Kali der Pottasche-Lösung in Form von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Stattgehabte Reaktion:  $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .

3) **Gips und Kaliumsulfat-Lösung.** Der Brei wird schon nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden steif und erhärtet dann ziemlich rasch. Masse nach 1 Tag sehr fest, nach dem Austrocknen sehr hart. Äusserst scharfer, fast glänzender Abguss. Keine Kontraktion. Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 15.0 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 60.1 % von 26.47).

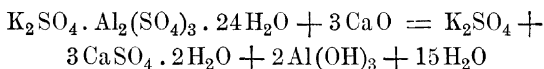
Der wässrige Auszug ist eine gesättigte Gipslösung und enthält alles dem Gips zugesetzt gewesene  $K_2SO_4$ .

4) **Gips und Kaliumalaun-Lösung.** Der Brei wird schon nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden steif und erhärtet dann ziemlich rasch, doch langsamer, als bei 3. Masse nach 1 Tag sehr fest, nach dem Austrocknen sehr hart, etwas weniger als 3. Scharfer Abguss, sehr geringe Kontraktion. Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $CaSO_4$  : 12.1 Th.  $H_2O$  ( $= 46.0\%$  von 26.47).

Der wässrige Auszug ist eine gesättigte Gipslösung und enthält alles Kali in Form von  $K_2SO_4$ . Thonerde nicht gelöst. Stattgehabte Reaktion: Der im hydraulischen Gips enthaltene Kalk ( $CaCO_3$  etc.) hat den Alaun zersetzt nach der Gleichung:



oder:  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O + 3CaCO_3 = K_2SO_4 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2Al(OH)_3 + 15H_2O + 3CO_2$ .

5) **50 gr Gips mit 18 cc 2.8%iger Natriumsulfat-Lösung**, enthaltend 0.5 gr  $Na_2SO_4 = 1\%$  des Gipses, angerührt. Ziemlich dicker Brei, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde steifer werdend, nach 1 Stunde sehr steif, nach 4 Stunden lederhart, nach 6 Stunden klingend hart, nach 1 Tag steinhart. Nach dem Trocknen sehr fester, harter, glänzender Abguss, keine Spur von Auswitterungen. Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

In der lufttrockenen Masse

auf 100 Th.  $CaSO_4$  : 12.75 Th.  $H_2O$  ( $= 48.2\%$  von 26.47).

6) **50 gr Gips mit 18 cc 1%iger Natriumsulfat-Lösung**, enthaltend 0.18 gr  $Na_2SO_4 = 0.36\%$  des Gipses, angerührt. Ziemlich dicker Brei, etwas langsamer erstarrend und erhärtend,

als 5. Nach dem Trocknen sehr fester, harter, schön glänzender Abguss ohne Spur von Auswitterungen. Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

In der lufttrockenen Masse

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 10.0 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 38.0 % von 26.47).

NB. Ähnlich verhielt sich der hydraulische Gips, wenn er, anstatt mit Natriumsulfat-Lösung angerührt zu werden, mit Natriumsulfat (1% u. 0.36%) in Substanz innig gemischt und dann mit Wasser angerührt wurde. —

7) **50 gr Gips mit 18 cc 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Ammoniumsulfat-Lösung.** Starke Entwicklung von Ammoniak. Ziemlich dicker Brei, schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde steifer werdend, nach 2 Stunden ziemlich starr, nach 6 Stunden lederhart, nach 1 Tag klingend hart, doch noch etwas plastisch. Nach dem Trocknen ziemlich fest, aber wenig hart. Konstanz nach 4 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 8.3 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 31.4 % von 26.47).

NB. Die Wirkung des Ammoniumsulfats ist hier stark beeinträchtigt worden dadurch, dass ein grosser Teil des Salzes durch den Kalk des Gipses zersetzt wurde; bei kalkfreiem Gips ist eine bessere Wirkung zu erwarten.

8) **50 gr Gips mit 18 cc 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Magnesiumsulfat-Lösung,** (ca. 2% kristallisiertes Salz enthaltend). Ziemlich dicker Brei, schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde steifer werdend, nach 2 Stunden ziemlich starr, nach 5 Stunden lederhart, nach 1 Tag klingend hart, nur noch wenig plastisch. Nach dem Trocknen ziemlich fest und hart. Guter Abguss. Konstanz nach 4 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 9.8 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 37.8 % von 26.47).

## Versuchsreihe C.

### Im Laboratorium geglühter hydraul. Gips (Analyse III.)

Mit Wasser und verdünnten Salzlösungen.

Ausführung wie bei B, 1—4, der Gipsbrei jedoch sogleich auf Holzbrett ausgegossen, in dünner Schicht (ca. 5 mm) ausgebreitet und an der Luft trocknen gelassen.

1. **Gips und Wasser.** Nach einigen Stunden noch steifer Schlamm. Nach dem Trocknen ausserordentlich mürbe Masse.

2. **Gips und Pottaschelösung.** Wie 1, doch nach dem Trocknen etwas fester.

3. **Gips und Kaliumsulfat-Lösung.** Schon nach  $11\frac{1}{2}$  Stunden ziemlich fest, nach dem Austrocknen ziemlich hart.

4. **Gips und Alaunlösung.** Wie 3, doch weniger schnell fest werdend und nach dem Austrocknen viel weniger hart.

## Versuchsreihe D.

### Chemisch reines Calciumsulfat, stark geglüht (Analyse IV.)

Mit Wasser und Alaunlösung.

Je 50 Gr. mit 17.5 cc Wasser, bezw.  $\frac{2}{5}$  normaler Alaunlösung wie unter B beschrieben. Erst 2 Tage bedeckt gehalten, dann offen an der Luft trocknen gelassen. Nach Eintritt der Gewichtskonstanz werden die gehärteten Massen wie unter B ausgelaugt und die Lösungen untersucht.

1. **Gips und Wasser.** Noch nach 1 Tag ist die Masse breiig. Wird dann langsam fester. Nach dem Austrocknen recht hart. Scharfer Abguss. Keine Kontraktion. Gewichtskonstanz 4 Tage nach dem Aufdecken. — Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 8.5 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 32.1 % von 26.47).

**2. Gips und Alaunlösung (neutral).** Nach 1½ Stunden steif werdend, nach 4 Stunden lederhart, nach 1 Tag steinhart. Nach dem Austrocknen äusserst harte, dichte Masse. Keine Kontraktion. Gewichtskonstanz 4 Tage nach dem Aufdecken.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 18.4 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 69.5 % von 26.47).

**3. Gips und Alaunlösung. Spur freie Schwefelsäure.**

Noch nach 4 Stunden breiig, nach 1 Tag steif, dann langsam erhärtend. Nach dem Austrocknen äusserst harte, fein kristallinische, glasartig klingende, etwas durchscheinende Masse, sehr ähnlich dem unglasierten Porzellan (Biscuit). Sehr scharfer, glänzender Abguss. Keine Kontraktion. Gewichtskonstanz 4 Tage nach dem Aufdecken.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 18.1 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 68.4 % von 26.47).

Die wässerigen Auszüge von 2. und 3. sind gesättigte Gipslösungen und enthalten nahezu allen Alaun in unveränderter Form.

## Versuchsreihe E

im Anschluss an D.

1. In einer gesättigten Gipslösung wurde eine dem darin enthaltenen  $\text{CaSO}_4$  äquivalente Menge Kaliumalaun gelöst.

2. In einer gesättigten Gipslösung wurde erst Kaliumsulfat, dann Aluminiumsulfat wie oben in dem Alaun äquivalenten Mengen gelöst.

Beide Lösungen wurden in flachen Glasschalen der freiwilligen Verdunstung überlassen.

In beiden Fällen schied sich beim Eindunsten Gips, dann Alaun in schönen Kristallen ab. Ein Rest von freiem Aluminiumsulfat konnte auch bei 2. nicht oder nur in verschwindend kleiner Menge nachgewiesen werden.

Eine Doppelverbindung von  $\text{CaSO}_4$  mit dem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  des Alauns oder mit dem Alaun selbst kann demnach unter den gegebenen Bedingungen nicht entstehen, selbst wenn die Komponenten des Alauns getrennt der Lösung einverleibt werden.

## Versuchsreihe F.

### Alaunierter Gips und Wasser, bezw. Salzlösungen.

(Vergl. Dr. L. Elsner, Über das Härten des Gipses, Polytechn. Journ. 1844, p. 356 f.)

#### I. Geglühter Gips (Analyse III),

teils in Stücken, teils in Pulver, mit soviel 8 $\frac{0}{10}$ iger Alaunlösung übergossen, dass diese eben noch vom Gips verschluckt wird.

Auf je 100 Th. Gips erforderlich: 37 cc Alaunlösung.  
Also auf 100 Th. hydr. Gips (enthaltend 1.73 CaO) vorhanden:  
2.96 Th. Alaun = 0.5433  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 0.317  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nach dem Trocknen im Platintiegel stark gegläht. Keine Entwicklung von  $\text{SO}_3$  oder  $\text{SO}_2$ , da reichlich genug CaO vorhanden, um diese zu binden. Geglühter „Alaungips“ mürbe, rissig, lässt sich ziemlich leicht pulverisieren.

Bei folgenden Versuchen wurden je 100 gr. Alaungips, fein pulverisiert, mit 35 cc Wasser, bezw. 8 $\frac{0}{10}$  Alaunlösung, bezw. 8 $\frac{0}{10}$  Kaliumsulfatlösung angerührt (cfr. wie unter A beschrieben):

1. **Alaungips und Wasser.** Breiige Masse, dünn, nach einigen Stunden erstarrend, aber noch etwas plastisch bleibend, dann allmählich lederhart, nach 1 Tag fast steinhart, kaum mehr plastisch, nach dem Austrocknen klingend hart, sehr fest. Scharfer Abguss, keine Kontraktion. Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 15.5 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 58.6  $\frac{0}{10}$  von 26.47).

**2. Alaungips und Alaunlösung.** Dünne, breiige Masse, nach wenigen Stunden erstarrt, steinhart, kaum mehr plastisch. Nach 1 Tag klingend hart, nach dem Austrocknen sehr hart und fest. Scharfer Abguss, keine Kontraktion, Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält  
auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 22.0 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 83.1 0/0 von 26.47).

Der wässrige Auszug der gepulverten Masse enthält, wie zu erwarten, keine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , da der in Gips enthaltene  $\text{CaO}$  auch zur Zersetzung des in Lösung zugesetzten Alauns mehr als ausreichend war.

**3. Alaungips und Kaliumsulfatlösung.** Steifbreiige Masse, nach wenigen Stunden erstarrt, doch noch länger etwas plastisch bleibend. Nach 1 Tag steinhart, klingend. Nach dem Austrocknen sehr hart und fest. Scharfer Abguss, keine Kontraktion, Gewichtskonstanz nach 5 Tagen.

Die lufttrockene Masse enthält  
auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 18.5 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 70.0 0/0 von 26.47).

## II. Chemisch reines Calciumsulfat,

geglüht, in gleicher Weise mit Alaunlösung getränkt, wie unter I., und nach dem Trocknen im Platintigel scharf geglüht, bis sich kein  $\text{SO}_3$  oder  $\text{SO}_2$  mehr entwickelt, d. h. bis zur völligen Zersetzung des Alauns. Von diesem „reinen Alaungips“ wurden je 50 gr fein pulverisiert mit 17.5 cc Wasser, bezw. 80/0 Alaun-, bezw. 80/0 Kaliumsulfatlösung angerührt:

**1. Reiner Alaungips und Wasser.** Dünner Brei, nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden fest, nach 2 Stunden sehr fest, noch etwas plastisch, dann härter werdend, nach 1 Tag klingend hart, nach dem Trocknen sehr hart und fest. Scharfer, glänzender Abguss. Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 19.75 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 74.7 0/0 von 26.47).

**2. Reiner Alaungips und Alaunlösung.** Dünner Brei, nach 1 Stunde erstarrt, klingend hart, nach 2 Stunden steinhart und fest. Nach dem Trocknen sehr hart und fest. Scharfer, glänzender Abguss, Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

In der lufttrockenen Masse

auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 20.1 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 76.0\%$  von 26.47).

Aus der gepulverten Masse wird durch Wasser fast alle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgezogen, auch der durch Glühen mit dem Gips ursprünglich unlösliche Teil! Die löslichen und unlöslichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  haben sich also zu löslichen, basischen Verbindungen umgesetzt! (Vergl. Versuch G 2).

**3. Reiner Alaungips und Kaliumsulfatlösung.** Steifer Brei, im Übrigen wie 1., nur rascher erhärtend.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 20.2 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $76.3\%$  von 26.47).

## Versuchsreihe G

im Anschluss an F, II, 2.

### Geglühter Alaun und Alaunlösung.

Kalialaun, geglüht, bis keine Dämpfe von  $\text{SO}_3$  oder  $\text{SO}_2$  mehr entweichen. Glührückstand  $29.5\%$  des Alauns (theoretisch  $29.15\%$ ). Zersetzung also nahezu vollständig. Durch Wasser werden aus dem Glührückstand keine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verbindungen gelöst.

1) 1.475 gr geglühter Alaun (entsprechend 5 gr Alaun) mit 5.000 gr Alaun (enthaltend 0.538 gr lösliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zusammen feinst verrieben und im Tiegel mit Wasser zu feinem Brei verrührt, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hinterbleibt feinkörnige, ziemlich feste, harte Masse. Diese fein pulverisiert und mit 100 cc Wasser ausgezogen.



Die Lösung enthält:

0,725 gr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anstatt 0.538 zum Versuch verwendeter löslicher Thonerde.

2) 1.475 gr geglähter Alaun (= 5 gr Alaun) mit 50 cc 10% Alaunlösung (= 5 gr Alaun mit 0.538 gr löslicher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in der Porzellanschale bei mässiger Wärme digeriert und Lösung allmählich verdampfen lassen. Hinterbleibt zum grössten Teil amorpher hornartig harter Rückstand. Dieser pulverisiert und mit Wasser ausgezogen, giebt an das letztere ab:

0.805 gr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anstatt 0.538 zum Versuch verwendeter löslicher Thonerde.

Der Alaun hat sich also in beiden Fällen mit einem Teil des geglähten Alauns zu löslichen basischen Thonerdeverbindungen umgesetzt. Wahrscheinlich die gleiche Reaktion, nur noch vollständiger wegen der feineren Verteilung der Agentien, in Versuch F, II, 2.

## Versuchsreihe H.

### Gips in inniger Mischung mit Kaliumsulfat gegläht.

#### I.

Je 100 Th. reines **Calciumsulfat** mit 36 Th. 8%iger **Kaliumsulfatlösung** (2.68 Th.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) getränkt, nach dem Trocknen im Platintigel  $\frac{1}{2}$  Stunde scharf gegläht, pulverisiert.

Je 50 gr des „Kaliumsulfatgipses“ mit 17.5 cc Wasser, bezw. 8%iger Kaliumsulfat-, bezw. Alaunlösung angerührt:

1) **Kaliumsulfatgips und Wasser.** Dünner Brei, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde starr, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde lederhart, nach 1 Stunde kaum noch plastisch, klingend hart. Nach dem Trocknen sehr hart

und fest. Scharfer, glänzender Abguss. Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 22.9 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 86.7 % von 26.47).

2) **Kaliumsulfatgips und Kaliumsulfatlösung.** Steifer Brei, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde starr u. s. w. wie bei 1.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 23.1 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 87.3 % von 26.47).

3) **Kaliumsulfatgips und Alaunlösung.** Dünner Brei, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde starr u. s. w. wie bei 1.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 23.3 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 88.0 % von 26.47).

## II.

**Calciumsulfat mit Kaliumsulfat in Substanz** innig verrieben und dann im Platintiegel  $\frac{1}{2}$  Stunde geglüht.

1) **50 gr  $\text{CaSO}_4$  + 1.5 gr  $\text{K}_2\text{SO}_4$**  (= 3 % des Gipses) innig vermischt, geglüht. Masse nochmals gepulvert, mit 18 cc Wasser angerührt. Dicker Brei, binnen 10 Minuten starr, dann rasch erhärtend, nach 1 Stunde klingend hart. (Vergl. H. I, 1.)

2) **50 gr  $\text{CaSO}_4$  für sich allein geglüht**, fein pulverisiert, mit **18.5 cc 8 %iger  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung** (= 1.5 gr  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , wie bei 1) angerührt: Dünner Brei, noch nach 1 Stunde breiig, dann langsam steifer werdend.

3) **50 gr  $\text{CaSO}_4$  für sich geglüht**, dann mit **1.5 gr  $\text{K}_2\text{SO}_4$**  fein verrieben, mit 18 cc Wasser angerührt: Wie 2).

NB. Der Unterschied des Verhaltens von 1 und 2 (= 3), trotz gleicher Mengen  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , ist auffallend!

4) **50 gr  $\text{CaSO}_4$  + 13 gr  $\text{K}_2\text{SO}_4$**  (das sind 5 Mol.  $\text{CaSO}_4$ : 1 Mol.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) innig gemischt, geglüht. Harte, zum grossen Teil geschmolzene Masse, fein pulverisiert, mit 18 cc Wasser angerührt: Erstarrt in Berührung mit Wasser momentan zu harten Klumpen, braucht zur völligen Durch-

feuchtung noch weitere 12 cc (im Ganzen also 30 cc!), lässt sich jedoch wegen der festen Stücke und fehlender Plastizität nicht mehr gleichmässig durcharbeiten.

Nach dem Trocknen brüchige, krümelige, 2 Th. sehr harte Masse.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 9.0 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= nur 34.0 % von 26.47).

5) **50 gr  $\text{CaSO}_4$  für sich gegläht**, dann mit **13 gr  $\text{K}_2\text{SO}_4$**  fein gemischt, mit 18 cc Wasser angerührt. Erdig-krümeliger Brei, braucht zur völligen Durchfeuchtung noch weitere 12 cc (im Ganzen also auch 30 cc). Bleibt ziemlich lange krümelig-plastisch.

Nach dem Trocknen wie 4, doch noch mürber, rissiger. Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 7.2 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= nur 27.2 % von 26.47).

NB. Die ungünstige Wirkung eines Überschusses an  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ist unverkennbar!

## Versuchsreihe J.

### Gips (Gipsstein) in Stücken

mit Kaliumsulfat (3 % und 0.3 % des Gipses), bezw. äquivalenten Mengen anderer Salze, gegläht.

Je  $\frac{1}{2}$  Stunde lebhafte Rotglut. 100 Th. Gipsstein = 78.8 Th. gegl. Gips. (Analyse III.)

#### I. Zusatz entsprechend 3 % $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

1) **50 gr Gipsstein + 1.25 gr  $\text{K}_2\text{SO}_4$** . Teils mürbe, teils sehr harte Masse, pulverisiert mit 15 cc Wasser rasch angerührt: Steifer, etwas sandig-körniger Brei, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde erstarrend, nach 1 Stunde fest, nach 2 Stunden lederhart. Nach 1 Tag fast steinhart, nach dem Austrocknen harte, ziemlich feste Masse von nicht sehr gleichmässigem Gefüge. Wenn das Einrühren des Wassers nicht sehr rasch gelingt, fällt die

Masse weniger gleichmässig und mürber aus, da die Bindung sehr schnell erfolgt. — Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : ca. 8 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 30.2 0/0 von 26.47).

2) **50 gr Gipsstein + 1.23 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .** Teils mürbe, teils sehr harte Masse, pulverisiert, mit 15 cc Wasser rasch angerührt: Dünner Brei, mehrere Stunden kaum verändert, dann langsam steifer werdend. Nach 1 Tag steinhart. Mehliges Auswitterungen. Nach dem Trocknen steinhart und fest. — Konstanz nach 4 Tagen.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : ca. 8 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 30.2 0/0 von 26.47).

3) **50 gr Gipsstein + 1.20 gr  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .** Teils mürbe, teils harte Masse, pulverisiert mit 15 cc Wasser rasch angerührt: Dicker, etwas sandig-körniger Brei, nach 1/2 Stunde erstarrend, nach 1 Stunde fest, nach 1 1/2 Stunden lederhart, nach 1 Tag steinhart. Nach dem Austrocknen harte, feste Masse. Glänzender Abguss. Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 10 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 37.8 0/0 von 26.47).

4) **50 gr Gipsstein + 8.15 gr Kaliumalaun.** Entwicklung von  $\text{SO}_3$  und  $\text{SO}_2$ , da der in den Gipsstücken enthaltene  $\text{CaO}$  diese nicht binden kann. Mürbe, zum Teil harte Masse, pulverisiert, mit 15 cc Wasser angerührt: Dicker, ziemlich gleichmässiger Brei. Wie 1 und 3, doch etwas rascher erhärtend. Nach dem Austrocknen sehr hart und fest. Guter Abguss. Konstanz nach 4 Tagen.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 11.5 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 43.5 0/0 von 26.47).

## II. Zusatz entsprechend 0.3 0 0 $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

1) **50 gr Gipsstein + 0.15 gr  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .** Feingepulverte Masse mit 15 cc Wasser angerührt: Dicker Brei, nach 1 1/2 Stunden steifer werdend, nach 4 Stunden fest und hart. Nach

dem Austrocknen recht fester, harter und scharfer, fast glänzender Abguss. Gewichtskonstanz nach 4 Tagen.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 9.1 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 34.3\%$  von 26.47).

2) **50 gr Gipsstein für sich allein gegläht**, dann mit 0.27 gr  $\text{K}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 = \text{Schmelze}$  (vergl. Versuch K, 1)  $= 0.15$  gr  $\text{K}_2\text{SO}_4$  vermischt, feingepulvert, mit 15 cc Wasser angerührt: Ähnlich wie 1, doch länger plastisch bleibend und etwas rissige, weniger harte und feste Masse gebend.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 7.85 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 29.5\%$  von 26.47).

3) **50 gr Gipsstein + 0.13 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$** . Ähnlich wie 1. Scharfer, fast glänzender, kaum kreidiger, harter Abguss.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 9.2 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 34.7\%$  von 26.47).

4) **50 gr Gipsstein + 0.815 gr Alaun**. Ähnlich wie 1. Scharfer, fast glänzender, harter Abguss.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 10.0 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 37.7\%$  von 26.47).

5) **50 gr Gipsstein + 0.14 gr  $\text{KCl}$** . Dünner Brei, nach 3 Stunden etwas steifer werdend, dann langsam erhärtend. Nach 1 Tag lederhart. nach dem Trocknen ziemlich hart, doch mürbe und zerbrechlich.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 4.1 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 15.5\%$  von 26.47).

6) **50 gr Gipsstein + 0.10 gr  $\text{NaCl}$** . Wie 5, doch noch etwas langsamer erhärtend. Nach dem Trocknen sehr mürbe und brüchig.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$ : 3.9 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $= 14.7\%$  von 26.47).

7) **50 gr Gipsstein für sich allein gegläht**. Feingepulverte Masse mit 15 cc Wasser angerührt: Dünner Brei, sich lange unverändert haltend, nach 1 Tag noch sehr plastisch, langsam erhärtend. Nach dem Trocknen sehr mürbe, rissige, brüchige Masse.

Auf 100 Th.  $\text{CaSO}_4$  : 4.5 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  (= 17.0 % von 26.47).

NB. Vergl. Versuchsreihe B; die Wasserbindung ist bei den früheren Versuchen grösser, weil der Gips dort weniger heftig und lange geglüht wurde.

## Versuchsreihe K

im Anschluss an H und J.

### Calciumsulfat, im Aequivalentverhältnis geschmolzen mit Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Kalium-Natriumchlorid.

1) **6.8 gr  $\text{CaSO}_4$  + 8.7 gr  $\text{K}_2\text{SO}_4$** , innig gemischt bei lebhafter Rotglut geschmolzen, geben eine homogene dünnflüssige Schmelze, die bei der Abkühlung einheitlich-krystallinisch zu einer porzellanähnlichen Masse erstarrt. In Berührung mit Wasser wird diese augenblicklich zersetzt, indem  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisiert und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sich löst.

2) **6.8 gr  $\text{CaSO}_4$  + 7.1 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$**  geben ebenfalls eine homogene leichtflüssige Schmelze. Diese erstarrt bei der Abkühlung unter sehr bedeutender plötzlicher Zusammenziehung zu einer einheitlich-krystallinischen, perlmutterartig schuppigen Masse. Mit Wasser augenblickliche Zersetzung, ähnlich wie bei 1.

3) **6.8 gr  $\text{CaSO}_4$  + 7.5 gr  $\text{KCl}$**  lassen sich nicht zu einer homogenen Schmelze vereinigen, obwohl ein Teil des  $\text{CaSO}_4$  sich im geschmolzenen Chlorid löst. Mit Wasser bildet der geschmolzene und in  $\text{KCl}$  gelöste Anteil des  $\text{CaSO}_4$  ebenfalls augenblicklich  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; der nicht geschmolzene bleibt wasserfrei.

4) **6.8 gr  $\text{CaSO}_4$  + 5.9 gr  $\text{NaCl}$** . Im wesentlichen wie 3.

Hiernach scheint sich das Calciumsulfat mit den Alkalisulfaten in der Schmelzhitze leicht zu verbinden, aus der Verbindung durch Wasser in Statu nascendi sogleich in Form des Hydrats  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden zu werden. Die Chloride

wirken nicht wie die Sulfate, doch lösen sie in der Schmelzhitze etwas  $\text{CaSO}_4$ , das sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  ebenfalls leicht zu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verbindet.

### Folgerungen.

1. Durch Anwendung verdünnter Lösungen von Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Magnesium-Sulfat. Kaliumkarbonat etc. an Stelle von Wasser beim Anmachen des hydraulischen Gipses wird das Wasserbindungsvermögen des an sich nur sehr träge bindenden, stark gebrannten Gipses bedeutend vergrößert und dadurch das Abbinden desselben und das Erhärten sehr beschleunigt. — Am raschesten und besten wirken Kaliumsulfat und Natriumsulfat, langsamer Kaliumkarbonat, da bei diesem erst allmählich eine Umsetzung zu Sulfat stattfindet. Ein Überschuss der Salze scheint das Wasserbindungsvermögen des Gipses ungünstig zu beeinflussen. — Natriumsulfat, in kleineren Mengen (bis ca. 1 0/10 des Gipses) dem hydraulischen Gips zugesetzt, wirkt ebenso günstig wie Kaliumsulfat; ein Zuviel des Salzes bewirkt jedoch mehliges Auswitterungen. — Ammoniumsulfat wird von kalkhaltigem Gips unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  zum Teil zersetzt und dadurch in seiner Wirkung beeinträchtigt. — Alaun wirkt im reinen Gips als solcher, im kalkhaltigen jedoch lediglich als  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zusammen mit dem bei der chemischen Wechselwirkung gebildeten  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , während das gleichzeitig abgeschiedene Thonerdehydrat zunächst die Härtung etwas hintanhält. Die verzögernde Wirkung des letzteren tritt am schärfsten hervor, wenn die Härtung des Gipsbreies unter Bedingungen erfolgt, welche einer rascheren Verdunstung des Wassers günstig sind. Bei verminderter Verdunstung wirken Kaliumsulfat und Alaun in

aequivalenten Mengen nicht wesentlich verschieden. — Durch reinen (kalkfreien) Gips wird Alaun nicht zersetzt. — Spuren freier Schwefelsäure wirken bei der Erhärtung des mit Alaunlösung angemachten Gipses zunächst verzögernd, erzeugen jedoch schliesslich eine besonders harte, kristallinische Masse.

2) Das rasche Binden und vorzügliche Härten des nach dem Verfahren von Greenwood-Elsner hergestellten „alaunisierten“ Gipses beruht in erster Linie auf der Wirkung des im Alaun enthaltenen Kaliumsulfats (s. weiter unten), da der mit Kaliumsulfat allein geglühte Gips, wenn letzteres dem Gips in ähnlicher Weise zugesetzt wird, wie der Alaun beim Alaunisieren, ganz ähnlich bindet und erhärtet, wie der Alaungips, und so der Alaun, wenn nicht schon vorher durch den im Gips enthaltenen Kalk, beim Glühen unter Bildung von  $K_2SO_4$  und  $Al_2O_3$  zersetzt wird. Das etwas raschere Binden und Erhärten des, anstatt mit Wasser, mit Alaunlösung angemachten Alaungipses ist jedenfalls auf eine Bildung erstarrender basischer Alaunverbindungen durch Einwirkung des gelösten Alauns auf die unlösliche Thonerde des zersetzten Alauns, z. T. auch auf eine Reaktion zwischen dem Alaun und dem im Gips enthaltenen  $CaO$ , wobei  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  entsteht, zurückzuführen. — Ob zum Anmachen des Alaungipses Wasser oder Alaunlösung verwendet wird, hat auf die Güte des Produktes keinen wesentlichen Einfluss.

3) Beim Glühen des mit Kaliumsulfat innig gemischten Gipses bildet sich eine Verbindung von  $CaSO_4$  und  $K_2SO_4$ , die durch Wasser leicht zersetzt wird, wobei das naszierende freie  $CaSO_4$  momentan 2 Mol.  $H_2O$  bindet. Durch diese Wirkung des  $K_2SO_4$  wird das Wasserbindungsvermögen des hydraulischen Gipses innerhalb gewisser Grenzen noch wesentlich gesteigert. Ein Übermass des  $K_2SO_4$  wirkt jedoch nur schädlich, in-



dem bei Berührung mit Wasser der eine. nascierende, Teil des  $\text{CaSO}_4$  zu plötzlich bindet, während die Wasserbindung des andern Teils durch einen Überschuss an gelöstem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verhindert zu werden scheint. — Ähnlich wie  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wirkt auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beim Glühen mit Gips. — Der mit Kaliumsulfat geglähte Gips giebt beim Anmachen mit Wasser, Kaliumsulfat- oder Alaunlösung keine wesentlichen Unterschiede.

4) Wie die Behandlung des Gipses mit Kaliumsulfat etc. nach Analogie des „Alaunisierens“ für den Grossbetrieb ausgeschlossen ist, hat auch das Glühen des Gipses in Stücken mit eingestreutem Kalium- oder Natriumsulfat etc. keinen praktischen Wert, da das entstehende Produkt infolge der lokalen Einwirkung des Salzes sehr ungleichmässig ausfällt und selbst feinstgemahlen beim Anmachen mit Wasser oder Salzlösungen kein besseres Resultat liefert, als der direkt mit Salzlösungen angemachte oder der trocken mit dem Alkalisalz gemischte und dann mit Wasser angemachte hydraulische Gips.

5) Wesentlich anders als die Sulfate verhalten sich die Chloride der Alkalien gegenüber dem Gips: Sie vereinigen sich in der Schmelzhitze nicht oder nur sehr unvollkommen mit Calciumsulfat und besitzen nicht die Fähigkeit, das Wasserbindungsvermögen des hydraulischen Gipses zu steigern, üben im Gegenteil, schon in geringen Mengen, einen schädlichen Einfluss auf das Binden und Härten des Gipses aus.

### Resultate für die Baupraxis.

Der nach meiner Patentanmeldung mit 0,4 % schwefelsaurem Kali oder calciniertem Glaubersalz versetzte hydraulische Gips ist auf Grund der angeführten Versuche dem auf viel umständlichere Weise hergestellten „alaunisierten“ Gips nicht nur

gleichwertig, sondern übertrifft denselben noch, weil der nach meinen Angaben hergestellte Mörtel geringere Mengen leicht löslicher, auswaschbarer Salze enthält und weil er beim Erhärten weniger Wasser bindet (vergl. Versuchsreihe J Schlussbemerkung) somit dichter wird, als der nach Elsners Vorschrift behandelte Gips. Vermöge seiner Wetterbeständigkeit und Härte dürfte der „Mack'sche Cementgips“ aber auch den Roman- oder Portlandcement überall da ersetzen, wo es sich nicht um Arbeiten direkt unter Wasser handelt.

Durch Klopfen oder Stampfen des Mörtels wird die Härte der Erzeugnisse wesentlich erhöht. Beim Legen von Estrichen gewährt der „Mack'sche Cementgips“ infolge seines raschen Erhärtens den Vorteil, dass er auch auf trockene Unterlagen gegossen und dass die Mörtelmasse beinahe unmittelbar nach dem Ausgießen geklopft und abgeglättet werden kann.

Im Innern von Gebäuden empfiehlt sich mein Cementgips besonders zur Herstellung von sogenannten Rabitzwänden, von Decken, Gewölben und als sehr harter Verputz, welcher infolge seiner geringen Porosität sehr wenig Farbmaterial zum Bemalen erfordert.

Über das Mischungsverhältnis mit Sand oder Schlacken, welches der Mack'sche Cementgips zulässt, sowie über Belastungsproben der aus diesem Material gegossenen Bögen oder Gewölbe wird später ein Bericht erfolgen.

\* \* \*

Das Thor, welches bei Gelegenheit der Ausstellung für Elektrotechnik und Kunstgewerbe im Stadtgarten in Stuttgart ausgeführt wird, zeigt die Verwendung des Mack'schen Cementgipses im Freien in Form von Verputz, Gewölben, Wänden, Estrich und von Baudekorationen.



UNIVERSITY OF CHICAGO



73 114 113