

Oberh.-Holten, den 17. April 1939
RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

~~099~~

~~100081~~

Über das Verhalten der anorganischen Verunreinigungen
in Kieselguren bei der Förderung und Verarbeitung zu
Kieselgur Nr. 120.

1) Eisen und Schwefel.

In der Rohgur, welche noch nicht mit Luft in Berührung gekommen ist, liegen Eisen und Schwefel in niedrigen Wertigkeitsstufen vor, beispielweise Eisen und Schwefel in zweiwertiger Form. Wahrscheinlich sind beide Elemente auch irgendwie organisch gebunden. Genaueres über die Verbindungen, in welchen Eisen und Schwefel in der rohen Gur vorliegen, ist nicht bekannt. Jedenfalls sind beide Elemente in ausserordentlich reaktionsfähiger Form vorhanden. Dies hat zur Folge, dass bei Luftzutritt sofort Umsetzung mit dem Sauerstoff der Luft eintritt. Das Eisen geht hierbei über in rostähnliche Verbindungen, welche nicht mehr wasserlöslich sind und das Eisen in dreiwertiger Form enthalten. Der Schwefel geht über in Schwefelsäure. Diese kann mit vorhandenen Basen Sulfate bilden, beispielweise mit einem Teil des Eisens oder mit Aluminium, Kalzium usw.

Diese Vorgänge, welche also bei Hinzutritt von Luft zu feuchter Rohgur eintreten, können bei grösseren Gurmen- gen zur Erwärmung führen. Eine solche Erwärmung tritt meistens ein, wenn grössere Mengen Rohgur in Haufen längere Zeit an der Luft lagern. Diese Erscheinung wird von den Kieselgurfachleuten als sogenannte kalte Verbrennung bezeichnet.

Wird Rohgur nicht in Haufen sondern flach ausgebreitet an der Luft gelagert, so angeblich die sogenannte kalte Verbrennung nicht eintreten. Es ist also noch zu prüfen, in welcher Weise der Reaktionsverlauf abhängig ist von der Temperatur.

*Reaktion in Schmelzschmelze
Eisen*

- 2 -

nicht ober

~~00005~~

Wird Rohgur, welche fast nicht mit Luft in Berührung gekommen ist, auf Temperaturen von 400 bis 500° erhitzt, ohne dass beliebige Mengen von Luft hinzutreten können, so gehen Eisen und Schwefel in Ferrosulfat über. Dies ist der Fall in Röstöfen und auch in der Hauptmenge der Keilerguren.

Einzelne Stellen in dem Keilerhaufen kommen mit grösseren Luftmengen in Berührung. In diesen oxydiert dann das Eisen zu Eisenoxyd und der Schwefel zu Schwefelsäure, welche mehr oder weniger weitgehend durch die Hitze ausgetrieben wird. Auf diese Weise kann die Bildung der roten Nester in den Keilern erklärt werden.

Wird die Kieselgur nun bei 1000 bis 1100° geglüht, so treibt die Kieselsäure aus dem Ferrosulfat die Schwefelsäure aus, welche flüchtig ist und damit, aus der Kieselgur entfernt wird, während Ferrosilikat entsteht. Derjenige Anteil des Eisens jedoch, welcher unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes schon vorher in Ferriform übergegangen war, reagiert nicht mit Kieselsäure und bildet kein Silikat.

Von dem ursprünglich in der Rohgur enthaltenen Eisen kann also nur derjenige Anteil in Form von Eisensilikat festgelegt werden, welcher nicht vor dem Glühen durch Reaktion mit Luftsauerstoff in Ferriform übergegangen war. Die Einwirkung der Luft auf die Kieselgur vor dem Glühen kann nun ausserordentlich verschieden sein, je nach Art der Behandlung, Lagerung usw. Beispielsweise wird eine im Frühjahr geförderte Gur meist unverzüglich gemellert bzw. geröstet und dann geglüht. In einer solchen Gur wird praktisch alles Eisen als Silikat festgelegt werden können. Die in später Jahreszeit dagegen geförderten Anteile werden zum grossen Teil längere Zeit draussen gelagert und somit der Luft ausgesetzt. In solchen Guren lässt sich dann durch Glühen nicht mehr alles Eisen als Silikat festlegen. Ein mehr oder weniger grosser Anteil des Eisens wird vielmehr als weiterhin reaktionsfähiges Oxyd enthalten bleiben.

Auf diese Weise lassen sich die jahreszeitlichen Schwankungen in der Beschaffenheit in der Kieselgur Nr. 120 erklären.

~~100006~~

B) Kalzium und Schwefel.

Ein Teil des Kalziums kann in der Rohgur als Karbonat vorliegen. Ein anderer Teil kann bereits in der Rohgur als Kalziumsulfat enthalten sein. Letzteres ist bei einigen Guren mit grosser Wahrscheinlichkeit ausschliesslich der Fall, z.B. bei Kieselguren aus den Gruben B e c k e r und Kieselgur-Industrie.

Durch Zutritt von Luft ändert sich bei normaler Temperatur oder auch beim Rosten an den genannten Bindungsformen des Kalziums nichts. Ebenso wenig ist die Kieselsäure in der Lage, beim Glühen aus Gips die Schwefelsäure auszutreiben, im Gegensatz zum Ferrosulfat, unter Einschränkung ^{auf die} bei der Herstellung der Kieselgur Nr. 120 angewendeten Temperaturen von 1000 bis 1100°.

Enthält also die Rohgur Gips, so ^{es} scheint dieser unverändert in der Kieselgur 120 wider.

Das in der Rohgur enthaltende Kalziumkarbonat dürfte bei der Verarbeitung ~~des~~ Kieselgur 120 seine Kohlensäure verlieren und als Kalziumoxyd zurückbleiben. Hieraus erklärt sich der bei einigen Guren gefundene hohe pH-Wert. Ob Kalziumoxyd bei 1000 bis 1100° mit der Kieselgur ~~Sulfat~~ bildet, darüber ist bis jetzt nichts Näheres bekannt. *Wahrscheinlich*

C) Aluminium.

In Anbetracht der geringen Mengen ist Näheres über die Veränderung der Bindungsform des Aluminiums nicht untersucht worden.

Gemeinsame Abfassung von
Bühner, Heckel, Roelen.

Handwritten signature and stamp
Geführer des Schmelzwerks
Chemisches Labor

Oberh.-Walden, den 17. April 1939
ED Abt. STA Res/10m.-

~~100007~~

Über das Verhalten der anorganischen Feuerlösungen
in Klaseuren bei der Färbung und Verwitterung im
Klaseuren Nr. 12a.

A) Kiese und Schwefel.

In der Bohgur, welche noch nicht mit Luft in Berührung gekommen ist, liegen Kiese und Schwefel in niedrigen Wertigkeitstufen vor, beispielsweise Kiese und Schwefel in zweiwertiger Form. Wahrscheinlich sind beide Elemente auch irgendwie organisch gebunden. Genauer über die Verbindungen, in welchen Kiese und Schwefel in der Bohgur vorliegen, ist nicht bekannt. Jedenfalls sind beide Elemente in ausserordentlich reaktionsfähiger Form vorhanden. Dies hat zur Folge, dass bei Luftzutritt sofort Umsetzung mit dem Sauerstoff der Luft eintritt. Das Kiese geht hierbei über in wertigere Verbindungen, welche nicht mehr wasserlöslich sind und das Kiese in dreiwertiger Form enthalten. Der Schwefel geht über in Schwefelsäure. Diese kann mit vorhandenen Basen Sulfate bilden, beispielsweise mit einem Teil des Kiese oder mit Aluminium, Kalium usw.

Diese Vorgänge, welche also bei Eintritt von Luft zu feuchter Bohgur eintreten, können bei grösseren Mengen zur Erweichung führen. Eine solche Erweichung tritt meistens ein, wenn grössere Mengen Bohgur in Haufen längere Zeit an der Luft lagern. Diese Erweichung wird von den Klaseurenfachleuten als sogenannte kalte Verwitterung bezeichnet.

Wird Bohgur nicht in Haufen sondern flach ausgebreitet an der Luft gelagert, so angeblich die sogenannte kalte Verwitterung nicht eintreten. Es ist also noch zu prüfen, in welcher Weise der Reaktionsverlauf abhängig ist von der Temperatur.