

Prom. Nr. 2154

**Beiträge zur analytischen und
physikalisch-chemischen
Charakterisierung von Schlammern**

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

JAN PFEIFFER
VON BASEL

REFERENT: HERR PROF. DR. W. D. TREADWELL
KORREFERENT: HERR PRIV.-DOZ. DR. O. GÜBELI

ZÜRICH 1952
BRUNNER & BODMER

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W.D. Treadwell

möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit
und Herrn Priv. Doz. Dr. O. Gübeli für seine
ständige Hilfe bei deren Durchführung meinen
herzlichsten Dank aussprechen.

INHALTSVERZEICHNIS

I.	EINLEITUNG	5
II.	UNTERSUCHUNGEN UEBER KORNGROESSEN UND KORNVERTeilUNG	6
	A. Theoretische Betrachtungen	6
	B. Praktischer Teil	11
	1. Apparatives und Methode	11
	2. Berechnung der Fallgeschwindigkeiten und der Korndurchmesser	12
	3. Vorbereitung der Proben	15
	4. Aufnahme der Kornverteilungskurven	15
	5. Messergebnisse	16
	6. Betrachtung der Resultate	38
III.	TRENNUNG DES SCHLAMMES IN VERSCHIEDENE KORNFRAKTIONEN	39
	A. Theoretischer Teil	39
	B. Praktischer Teil	41
	1. Entwicklung einer Fraktionierungsap- paratur	41
	2. Vorbereitung der Proben	43
	3. Berechnung der Fraktionsgrenzen mit Natriumoxalat als Schlämmlüssigkeit	43
	4. Fraktionierung des Schlammes mit $5 \cdot 10^{-3}n$ Natriumoxalat	46
	5. Berechnung der Fraktionsgrenzen mit Lithiumchlorid als Schlämmlüssigkeit	47
	6. Fraktionierung des Schlammes mit Lithiumchlorid	48

IV. ANALYTISCHE UND PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN	49
A. Rationelle Analyse	49
1. Theoretisches	49
2. Praktischer Teil	50
3. Zusammenstellung der Resultate der rationellen Analyse	52
4. Rationelle Analyse der Schlammreaktionen mit Natriumoxalat	53
5. Rationelle Analyse der Schlammfraktionen mit Lithiumchlorid	55
B. Elektrometrische Bestimmung der Pufferungseigenschaften	56
1. Untersuchung der mit $5 \cdot 10^{-3}n$ Natriumoxalat geschlammten Proben	57
2. Untersuchung der mit $7 \cdot 10^{-4}n$ Lithiumchlorid geschlammten Proben	59
3. Betrachtung der Resultate	61
V. ZUSAMMENFASSUNG	62
VI. LITERATURZUSAMMENSTELLUNG	63

I. EINLEITUNG

In der Balneologie werden in neuerer Zeit verschiedenartige Peloide medizinisch verwendet. Die Abklärung ihres physikalisch-chemischen Verhaltens ist für die Unterscheidung dieser Heilschlamme von grundlegender Bedeutung.

Herr Prof. Dr. W.D. Treadwell hatte angeregt, es sollten im Anschluss an die im Gang befindlichen Neuanalysen der Schweizerischen Mineralquellen auch systematische Untersuchungen über physikalisch-chemische Eigenschaften der Quellsedimente in Angriff genommen werden. Dabei sollten die Kornverteilung, Zusammensetzung und Adsorptionseigenschaften der Quellsedimente untersucht werden.

Im Rahmen dieses Programmes ist die vorliegende Arbeit über die Untersuchung von Quellsedimenten unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. O. Gübeli ausgeführt worden. Als praktisches Beispiel wurde der Quellschlamm von Val Sinestra in Bezug auf Kornverteilung, Zusammensetzung und kolloide Eigenschaften untersucht.

II. UNTERSUCHUNGEN UEBER KORNGROESSEN UND KORNVERTeilUNG

A. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

Zur Charakterisierung disperser Systeme gehört in erster Linie die Kenntnis der Teilchengrößen. Besitzen in einem System alle Teilchen die gleiche Grösse, so nennt man es monodispers. Liegen verschiedene Grössen vor, wie in unserem Falle, so spricht man von polydispersen Systemen.

Je nach Teilchengrösse sind verschiedene Methoden zur Bestimmung der Korndurchmesser geeignet.

Makroskopische Systeme (größer als 1 mm) werden nach der Siebmethode, mikroskopische Systeme (1 mm bis $0,1\mu$) mit Hilfe der Schlämmanalyse und kolloiddisperse Systeme durch Ultrafiltration bestimmt.

Da die brauchbaren Peloiden den mikroskopischen, teilweise auch kolloiddispersen Systemen angehören, wurde in der vorliegenden Arbeit die Bestimmung der Korngrößen nach dem Prinzip der Schlämmanalyse vorgenommen.

Die physikalische Grundlage der Schlämmanalyse besteht in den Gesetzmässigkeiten der Sedimentation kleiner Körper in Flüssigkeiten. Die Fallgeschwindigkeit eines kleinen Körpers in einer Flüssigkeit ist durch die STOKES'sche Formel gegeben (1).

Für kugelförmige Körper gilt

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(D_1 - D_2) \cdot g \cdot r^2}{\eta} \quad (1)$$

wobei

v = Fallgeschwindigkeit des Teilchens in cm/sec

D_1 = Spezifisches Gewicht des Teilchens in g/ccm

D_2 = Spezifisches Gewicht der Flüssigkeit in g/ccm

- g = Erdbeschleunigung
 η = Zähigkeit der Flüssigkeit in Poises
 (g/cm.sec)
 r = Radius des Teilchens in cm

Die STOKES'sche Formel (1) gilt für Teilchen mit einer Fallgeschwindigkeit unter 0,5 cm/sec, was Mineralteilchen einer Korngrösse von etwa 0,003 cm entspricht. Obwohl die Formel nur für kugelförmige Partikel genaue Gültigkeit besitzt, hat sie sich in der Praxis, wo man meist unregelmässig geformten Teilchen begegnet, dennoch als zweckmässig und brauchbar erwiesen. Man berechnet die Teilchengrössen aus der Sedimentationsgeschwindigkeit für kugelförmige Partikel und setzt den Aequivalentradius ein. Unter diesem Begriff versteht man den Radius des entsprechenden kugelförmigen Gebildes gleicher Dichte und gleicher Fallgeschwindigkeit. In folgenden Resultaten sind stets Aequivalentradius oder -durchmesser gemeint, wenn von Radius oder Durchmesser die Rede ist.

Es ergibt sich, dass ein Gemisch ungleicher Korngrössen nach verschiedenen Sedimentationsgeschwindigkeiten getrennt werden kann.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Durchführung einer Schlämmanalyse ist die Ueberführung der pulverförmigen Substanz in eine Suspension, wo die Teilchen in Einzelkornzertheilung sedimentieren und dabei einander gegenseitig nicht beeinflussen. Es müssen also bei der Vorbereitung der Proben, d.h. bei der mechanischen Zerteilung, Koagulations- und Peptisationseinflüsse vermieden werden.

Viele Mineralteilchen lassen sich in destilliertem Wasser sehr gut suspendieren, sie werden dabei elektrisch aufgeladen, und zwar derart, dass jedes Teilchen die gleiche Aufladung erhält. Dadurch stossen sich die Teilchen auf geringe Distanzen ab. Durch Zusatz von Elektrolyten erfolgt eine Entladung der Partikel, was ein Zusammenballen, die Koagulation, zur Folge hat.

Es gibt aber auch Mineralteilchen, welche in destilliertem Wasser eine Peptisation erleiden und bei Zusatz kleiner Mengen Elektrolytlösung aufgeladen und dadurch stabilisiert werden. Durch die kleine Elektrolytkonzentration wird noch keine Koagulationswirkung erzeugt und bereits vorhandene Koagulate werden dispergiert.

Die Methoden der Schlämmanalyse lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen. Bei der Sedimentationsmethode wird die Trennung in verschiedene Korngrößen durch Sedimentation in ruhender Flüssigkeit vollzogen. Die Spülmethode benützt zur Trennung einen Flüssigkeitsstrom, der die feineren Anteile abspült.

Die Sedimentation dient hauptsächlich zur Korngrößenbestimmung, während die Spülmethode sich zur Trennung in verschiedene Kornfraktionen eignet. Man kann selten dieselbe Methode für die Bestimmung der Korngrößen und für die Trennung der Substanz in verschiedene Kornfraktionen verwenden.

Zur Ermittlung der Kornverteilung wurde nach der Sedimentationsmethode, zur Fraktionierung der Körner nach der Spülmethode gearbeitet.

Bei den Sedimentiermethoden werden meist einfache Schlämmsylinder verwendet. Es gibt verschiedene Ausführungsformen, welche sich in den Dimensionen und in der Probenahme unterscheiden. Im Prinzip wird eine gutdurchgeschüttelte Suspension in einem Zylindergefäß sedimentieren gelassen. Nach gewissen Zeitabständen wird die Flüssigkeit mit den feinen, noch nicht abgesetzten Teilchen abpipettiert. Diese Operation muss sich über eine längere Sedimentierzeit erstrecken. Die Fallzeit wird gemessen, daraus die Fallgeschwindigkeit berechnet und nach der STOKES'schen Formel (1) der Radius der Teilchen erhalten.

Ein häufig verwendeter Apparat wurde von G. WIEGNER (1) entwickelt und durch H. GESSNER (1) modifiziert. Das Prinzip des WIEGNER-GESSNER-Apparates beruht auf der Erscheinung, dass sich verschiedene Flüssigkeiten in verschiedenen, kommunizierenden Röhren so einstellen, dass sich ihre Höhen umgekehrt proportional zu ihren spezifischen Gewichten verhalten. Die Differenz der spezifischen Gewichte ist proportional der Teilchenmenge, die sich noch in der Flüssigkeit befindet. (Nähere Erläuterungen siehe H. GESSNER (2))

In neuerer Zeit werden sehr oft Pipettapparate verwendet. Man saugt eine Probe von bestimmtem Volumen aus einer bestimmten Tiefe eines sedimentierenden Systems und bestimmt die darin enthaltene Teilchenmenge.

Bei der Verwendung dieser Apparate geht man von der Annahme aus, dass die Proben nur aus einer ganz dünnen horizontalen Schicht eingesaugt werden. Für die Auswertung der Resultate ergeben sich dabei folgende Ueberlegungen.

In der abgesaugten Schicht befinden sich noch sämtliche Teilchen, deren Fallgeschwindigkeit kleiner als h/t ist. (h = Fallhöhe, t = Fallzeit) Alle Fraktionen mit grösseren Teilchen und entsprechend grösseren Fallgeschwindigkeiten sind dagegen restlos ausgefallen. Die verschiedenen Teilchengrössen sind in ihrer ursprünglichen Konzentration vorhanden, sodass die abgesaugte Menge direkt den proportionalen Anteil der Teilchen unter dem bestimmten Grenzwert angibt. Durch Wiederholung der Operation zu verschiedenen Zeiten kann auf einfache Weise die Verteilungskurve des Systems erhalten werden. Die mathematische Erfassung der Sedimentationsanalysen wurde von SVEN ODEN (3) ausführlich behandelt.

Die aus einem polydispersen System bei der Sedimentation betrachtete Menge $P(t)$ lässt sich in zwei Anteile zerlegen. Ein Teil (S) besteht aus den Fraktionen mit grosser Fallgeschwindigkeit, die zur Zeit t schon alle vollständig sedimentiert sind und der zweite Teil $\left(\frac{dP(t)}{dt} \cdot t\right)$ aus Anteilen, die noch in Sedimentation begriffen sind.

$$\text{Also} \quad p(t) = S(t) + \frac{dP(t)}{dt} \cdot t \quad (2)$$

Durch Differenzierung der Gleichung (2) erhält man Funktionen, aus welchen die gesuchte Zerteilungskurve (Korngrössenverteilung als Funktion des Radius) ermittelt werden kann.

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{dS}{dt} + \frac{dP(t)}{dt} + t \frac{d^2P(t)}{dt^2}$$

$$\frac{dS}{dt} = - t \frac{d^2P(t)}{dt^2} \quad (3)$$

Um Gleichung (3) in Abhängigkeit des Kornradius auszudrücken, differenziert man die STOKES'sche Fallformel (1) partiell und multipliziert die erhaltene Gleichung mit Gleichung (3).

Für die STOKES'sche Fallformel $v = C \cdot r^2$ kann auch gesetzt werden:

$$\frac{1}{t} = C \cdot r^2 \quad \text{oder} \quad C = \frac{1}{t \cdot r^2}$$

Differenziert man $\frac{1}{t} = C \cdot r^2$ partiell, so entsteht

$$-\frac{dt}{t^2} = C \cdot 2r \cdot dr$$

$$\frac{dt}{dr} = -C \cdot 2r \cdot t^2$$

Setzt man für $C = \frac{1}{t \cdot r^2}$ ein, so erhält man

$$\frac{dt}{dr} = -\frac{2t}{r} \quad (4)$$

Multipliziert man schliesslich Gleichung (3) mit Gleichung (4), so ergibt sich

$$\frac{dS}{dt} \cdot \frac{dt}{dr} = -\left(t \frac{d^2P(t)}{dt^2}\right) \cdot \left(-\frac{2t}{r}\right)$$

oder

$$\frac{dS}{dr} = \frac{d^2P(t)}{dt^2} \cdot \frac{2t^2}{r} \quad (5)$$

Mit dieser Gleichung wird die Korngrössenverteilung als Funktion des Radius charakterisiert.

B. PRAKTISCHER TEIL

1. Apparatives und Methode

Für die praktischen Versuche der Teilchengrößenbestimmung wurde der Sedimentierzylinder nach ANDREASEN (4) leicht vereinfacht. Dieser Apparat erlaubt durch seine handliche Konstruktion eine rasche und saubere Probenahme auch für rasch sedimentierende Substanzen.

Der Apparat besteht aus einem 650 ccm fassenden Standzylinder von 24 cm Höhe vom Zylinderboden bis zur 650 ccm Marke, in welchen eine Pipette von 10 ccm Inhalt mit der Spitze bis ca. 5 cm über Boden eintaucht. Die Ansaugkapillare ist unterhalb der Pipettenkugel durch einen Dreiweghahn mit seitlichem Ausflusstutzen abgeschlossen.

Eine abgewogene Menge der zu prüfenden pulverförmigen Substanz wird mit Schlämflüssigkeit in den Zylinder gefüllt. Nach gleichmässiger Verteilung lässt man sedimentieren. Schon nach kurzer Zeit sind alle gröberen Teilchen, welche eine Fallgeschwindigkeit $v > h_1/t_1$ (h_1 = Fallhöhe) besitzen, unterhalb der Pipettenspitze angelangt. Es werden nun 10 ccm Lösung hochgesaugt und aus der Pipette in ein Gefäss abgelassen. Nach eindampfen zur Trockne kann die Festsubstanz gewogen werden. Multipliziert man das Gewicht mit 65, so ergibt sich der Anteil aller Fraktionen, deren Teilchen eine kleinere Fallgeschwindigkeit als v_1 aufweisen. Auf diese Weise kennt man die Summe aller Fraktionen mit einem kleineren Durchmesser und kleinerer Fallgeschwindigkeit als v_1 . Die Wiederholung nach fortlaufenden Zeitintervallen ergibt die vollständige Kornverteilung. Man erhält also mit der Pipettmethode direkt die Menge $\frac{dP(t)}{dt}$. Die Differenz von der Gesamteinwaage liefert den Anteil S aller Fraktionen, die bereits vollständig sedimentiert sind.

Zur graphischen Auswertung trägt man die S-Werte als Funktion der Zeit t auf und erhält eine Summenlinie, die den prozentualen Anteil der vollständig sedimentierten Fraktionen nach verschiedenen Zeitabschnitten darstellt.

Die gleichen Werte für die sedimentierte Menge S können in Abhängigkeit vom Kornradius dargestellt werden. Die er-

haltene Kurve liefert dann eine vollständige Kornanalyse und entspricht den Granulometrie Kurven. Die Kornzerteilungskurve erhält man aus der Summenlinie $S = f(r)$ durch Bestimmung der Tangentenkoeffizienten in beliebigen Punkten.

2. Berechnung der Fallgeschwindigkeiten und der Korndurchmesser

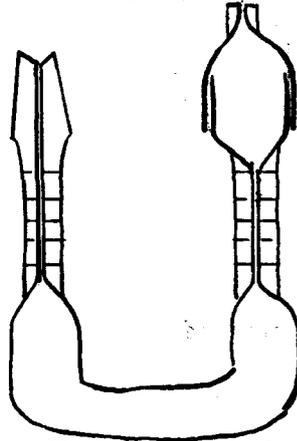
Zur Berechnung der Korndurchmesser der Teilchen wurden in der Formel (1)

$$v = \frac{2}{9} \frac{(D_1 - D_2)g}{\eta} \cdot r^2$$

für die Konstanten folgende Werte eingesetzt:

- g die Erdbeschleunigung zu 981 cm/sec^2
 - D_2 Dichte der Schlämmlüssigkeit bei Zimmertemperatur - darf, solange mit hochverdünnten Lösungen gearbeitet wird, in erster Näherung gleich 1 gesetzt werden
 - η die Viskosität der Schlämmlüssigkeit zu 10^{-2} Poises
 - D_1 die Dichte des Schlammes
-musste separat bestimmt werden.
- Dazu wurde ein spezielles Pyknometer verwendet. 1)

Fig. 1



1) Nach einem Pyknometertypus für gashaltige Mineralwässer von W.D. TREADWELL und H. GUYER.

Durch Bildung hydrophober Schichten der Schlammteilchen an den Flüssigkeitsmenisken wurden Fehler in der Volumbestimmung hervorgerufen. Diese wurden durch Mittelwertbildung ausgeglichen. Die mittlere Dichte des Schlammes betrug 3,5 g/ccm.

Eingesetzt in die Formel (1) erhält man

$$v = \frac{2}{9} \frac{(3,5 - 1) \cdot 981}{10^{-2}} \cdot r^2$$

$$\underline{r^2 = 1,835 \cdot 10^{-5} \cdot v}$$

Zur Berechnung von v wurden die Fallzeiten gemessen. Die Fallzeit für die erste Probe betrug

$$t_1 = \frac{H_1}{v_1}$$

H_1 , Fallhöhe von der Suspensionsoberfläche bis zur Pipettenspitze

v_1 , zugehörige Fall-Geschwindigkeit

Für die zweite Fraktion ist die Fallhöhe H_2 um die Höhe der abgesaugten ersten Probe kleiner, sodass

$$t_2 = \frac{H_1 - \Delta H}{v_2}$$

ΔH , die Höhendifferenz durch Absaugen von 10 ccm Flüssigkeit betrug bei unserem Apparat 0,36 cm.

Für weitere Fraktionen ergibt sich

$$t_n = \frac{H_1 - (n-1) \cdot \Delta H}{v_n}$$

Tabelle 1Berechnung der Durchmesser aus den Fallzeiten

Probe	Höhe cm	Fallzeit sec	Fallgeschw. cm.sec ⁻¹	Radius μ	Durchmesser μ
1	20,00	30	0,666	35,00	70,00
2	19,64	60	0,327	24,50	49,00
3	19,28	90	0,214	19,75	39,50
4	18,92	120	0,158	17,05	34,10
5	18,56	150	0,124	15,05	30,10
6	18,20	210	0,0866	12,60	25,20
7	17,84	240	0,0743	11,70	23,40
8	17,48	270	0,0647	10,80	21,60
9	17,12	300	0,0571	10,50	21,00
10	16,76	330	0,0508	9,63	19,26
11	16,40	360	0,0456	9,14	18,28
12	16,04	390	0,0412	8,69	17,38
13	15,68	480	0,0326	7,73	15,46
14	15,32	720	0,0213	5,88	11,76
15	14,96	900	0,0166	5,52	11,04
16	14,60	1200	0,0122	4,73	9,46
17	14,24	1500	0,0095	4,18	8,36
18	13,88	1800	0,0077	3,76	7,52
19	13,52	2100	0,0064	3,44	6,88
20	13,16	2400	0,0055	3,17	6,34

3. Vorbereitung der Proben

Um die Koagulationseinflüsse zu vermindern wurden geeignete Elektrolytlösungen gesucht. Als Stabilisatoren für Tonsubstanzen sind verdünnte Lösungen von Lithiumchlorid und Natriumoxalat in Gebrauch. Sie erwiesen sich für den Heilschlamm als sehr geeignet.

Um eine geeignete Kornzerteilung zu erzielen, war eine mechanische Vorbehandlung der Peloide notwendig. Zuerst wurde der Rohschlamm im Trockenschrank bei 120° C getrocknet, durch ein 40 Maschen-Sieb getrieben und nachgetrocknet. Der Rückstand war beim Quellsediment von Val Sinestra verhältnismässig klein. Er bestand hauptsächlich aus artfremden Verunreinigungen und gröberem Erdmaterial. Das gesiebte Produkt wurde verschieden aufbereitet.

Einmal wurden die Proben in einer Porzellanschale mit einer Gummifahne in der entsprechenden Schlämmlüssigkeit kurze Zeit sorgfältig zerrieben, stehen gelassen und dann ein Teil der Flüssigkeit dekantiert. Diese Behandlung wurde wiederholt.

Bei einer andern Vorbehandlung wurden die zerriebenen Proben in der Schlämmlüssigkeit während 1/2 Std. maschinell geschüttelt.

Als dritte Vorbereitung wurden geschüttelte Proben noch während einer halben Stunde bei 90°C digeriert.

Die vorbereiteten Proben wurden darauf in den Pipettapparat gefüllt und die noch fehlende Schlämmlüssigkeit bis zur Marke von 650 ccm aufgefüllt.

4. Aufnahme der Kornverteilungskurven

Der mit der vorbereiteten Probe gefüllte Pipettapparat wurde während 10 Min. geschüttelt. Nach den in Tabelle I aufgeführten Zeiten wurden 10 ccm hochgesaugt und in Porzellanschalen ablaufen gelassen. Die Pipette wurde kurz mit destilliertem Wasser nachgespült. Im Trockenschrank eingedampft und bei 120° C getrocknet wurden die Proben nach Erkalten im Exsikkator gewogen.

5. Messergebnisse

Versuch (1)

Einwaage	3,0	g
Anfangsvolumen	650	ccm
Pipetteninhalt	10	ccm
Fallhöhe h_1	20	cm
Absenkung bei Entnahme von 10 ccm	0,36	cm
Vorbereitung der Probe: Zerreiben		
Stabilisator: Lithiumchlorid	$7 \cdot 10^{-4}$ n	

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse	Gewicht d. Probe	Proz. Zusammen- setzung
	μ	g	%
	70,00		5,00
1	70,00	0,0438	95,00
2	39,50	0,0426	92,25
3	30,10	0,0420	91,00
4	25,20	0,0392	85,00
5	23,40	0,0365	79,00
6	21,60	0,0294	63,70
7	21,00	0,0181	39,20
8	19,30	0,0113	24,50
9	18,30	0,0080	17,35
10	17,40	0,0068	14,70
11	15,50	0,0047	10,16
12	11,00	0,0040	8,67
13	9,50	0,0038	8,23
14	8,20	0,0033	7,13
15	6,30	0,0023	4,98

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
μ	%
gröber als 70,00	5,00
70,00 - 39,50	2,75
39,50 - 30,10	1,25
30,10 - 25,20	6,00
25,20 - 23,40	6,00
23,40 - 21,60	15,30
21,60 - 21,00	24,50
21,00 - 19,30	14,70
19,30 - 18,30	7,15
18,30 - 17,40	2,65
17,40 - 15,50	4,54
15,50 - 11,00	1,49
11,00 - 9,50	0,44
9,50 - 8,20	1,10
8,20 - 6,30	2,15
feiner als 6,30	4,98
	<hr/>
	100,00 %
	<hr/>

Kurven siehe Tab. II und IIa im Anhang.

Versuch (2)

Einwaage 3,0 g
Vorbereitung der Probe : Zerreiben, Schütteln
Stabilisator : Lithiumchlorid $7 \cdot 10^{-4}$ n

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse	Gewicht d. Probe	Proz. Zusammen- setzung
	μ	g	%
	70,00		9,00
1	70,00	0,0421	91,00
2	39,50	0,0418	90,60
3	34,10	0,0413	89,40
4	30,10	0,0412	88,90
5	25,20	0,0390	84,40
6	23,40	0,0373	80,60
7	21,00	0,0289	62,50
8	19,30	0,0212	45,90
9	18,30	0,0144	31,20
10	17,40	0,0060	13,00
11	15,50	0,0041	8,86
12	11,80	0,0034	7,37
13	11,00	0,0029	6,29
14	7,50	0,0020	4,34
15	6,30	0,0020	4,34

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
μ	%
größer als 70,00	9,00
70,00 - 39,50	0,40
39,50 - 34,10	1,20
34,10 - 30,10	0,50
30,10 - 25,20	4,50
25,20 - 23,40	3,80
23,40 - 21,00	18,10
21,00 - 19,30	16,60
19,30 - 18,30	14,70
18,30 - 17,40	18,20
17,40 - 15,50	4,14
15,50 - 11,80	1,49
11,80 - 11,00	1,08
11,00 - 7,50	1,95
7,50 6,30	0,00
feiner als 6,30	4,34
	<hr/>
	100,00 %
	<hr/>

Kurven siehe Tab. II und IIa im Anhang.

Versuch (3)

Einwaage 3,0 g
Vorbereitung der Probe : Zerreiben, Schütteln, Kochen
Stabilisator : Lithiumchlorid $7 \cdot 10^{-4}$ n

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse	Gewicht d. Probe	Proz. Zusammen- setzung
	μ	g	%
	70,00		7,00
1	70,00	0,0428	93,00
2	49,00	0,0428	93,00
3	39,50	0,0420	91,00
4	34,10	0,0413	89,60
5	25,20	0,0400	86,60
6	21,60	0,0308	66,60
7	21,00	0,0195	42,40
8	19,30	0,0117	25,30
9	18,30	0,0081	17,50
10	17,40	0,0064	13,80
11	15,50	0,0043	9,30
12	11,00	0,0035	7,57
13	9,50	0,0031	6,70
14	7,50	0,0028	6,06
15	6,90	0,0026	5,64
16	6,30	0,0024	5,20

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
μ	%
größer als 70,00	7,00
70,00 - 49,00	0,00
49,00 - 39,50	2,00
39,50 - 34,10	1,40
34,10 - 25,20	3,00
25,20 - 21,60	20,00
21,60 - 21,00	24,20
21,00 - 19,30	17,10
19,30 - 18,30	7,80
18,30 - 17,40	3,70
17,40 - 15,50	4,50
15,50 - 11,00	1,73
11,00 - 9,50	0,87
9,50 - 7,50	0,64
7,50 - 6,90	0,42
6,90 - 6,30	0,44
feiner als 6,30	5,20
	<hr/>
	100,00 %
	<hr/>

Kurven siehe Tab. II und IIa im Anhang.

Versuch (4)

Einwaage 3,0 g
Vorbereitung der Probe : Zerreiben
Stabilisator : Natriumoxalat $5 \cdot 10^{-3}$ n

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse μ	Gewicht d. Probe g	Proz. Zusammen- setzung %
	70,00		4,40
1	70,00	0,0442	95,60
2	49,00	0,0439	95,00
3	34,10	0,0423	91,60
4	23,40	0,0403	87,40
5	21,60	0,0399	86,40
6	21,00	0,0392	84,60
7	19,30	0,0384	83,00
8	17,40	0,0340	73,60
9	15,50	0,0190	41,00
10	11,80	0,0129	27,90
11	11,00	0,0107	23,20
12	9,50	0,0093	20,00
13	8,40	0,0084	18,20
14	7,50	0,0079	17,10
15	6,90	0,0070	15,20

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
μ	%
größer als 70,00	4,40
70,00 - 49,00	0,60
49,00 - 34,10	3,40
34,10 - 23,40	4,20
23,40 - 21,60	1,00
21,60 - 21,00	1,80
21,00 - 19,30	1,60
19,30 - 17,40	9,40
17,40 - 15,50	32,60
15,50 - 11,80	13,10
11,80 - 11,00	4,70
11,00 - 9,50	3,20
9,50 - 8,40	1,80
8,40 - 7,50	1,10
7,50 - 6,90	1,90
feiner als 6,90	15,20
	<hr/>
	100,00
	<hr/>

Kurven siehe Tab. III und IIIa im Anhang.

Versuch (5)

Einwaage 3,0 g
Vorbereitung der Probe : Zerreiben, Schütteln
Stabilisator : Natriumoxalat $5 \cdot 10^{-3}$ n

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse	Gewicht d. Probe	Proz. Zusammen- setzung
	μ	g	%
	70,00		6,70
1	70,00	0,0431	93,30
2	39,50	0,0428	92,60
3	34,10	0,0421	91,00
4	30,10	0,0418	90,70
5	25,20	0,0410	88,70
6	23,40	0,0403	87,30
7	21,60	0,0395	85,40
8	19,30	0,0386	83,70
9	18,30	0,0384	83,00
10	17,40	0,0365	79,00
11	15,50	0,0193	41,70
12	11,80	0,0175	32,50
13	11,00	0,0146	31,60
14	9,50	0,0119	25,80
15	8,20	0,0101	21,90
16	7,50	0,0094	20,30
17	6,90	0,0086	18,60
18	6,30	0,0076	16,50

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
μ	%
größer als 70,00	6,70
70,00 - 39,50	0,70
39,50 - 34,10	1,60
34,10 - 30,10	0,30
30,10 - 25,20	2,10
25,20 - 23,40	1,30
23,40 - 21,60	1,90
21,60 - 19,30	1,70
19,30 - 18,30	0,70
18,30 - 17,40	4,00
17,40 - 15,50	37,30
15,50 - 11,80	3,70
11,80 - 11,00	6,40
11,00 - 9,50	5,80
9,50 - 8,20	3,90
8,20 - 7,50	1,60
7,50 - 6,90	1,70
6,90 - 6,30	2,10
feiner als 6,30	16,50
	<hr/>
	100,00 %
	<hr/>

Kurven siehe Tab. III und IIIa im Anhang.

Versuch (6)

Einwaage 3,0 g
Vorbereitung der Probe : Zerreiben, Schütteln, Kochen
Stabilisator : Natriumoxalat $5 \cdot 10^{-3}$ n

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse	Gewicht d. Probe	Proz. Zusammen- setzung
	μ	g	%
	70,00		5,30
1	70,00	0,0437	94,70
2	49,00	0,0437	94,70
3	34,10	0,0429	93,00
4	25,20	0,0424	92,00
5	23,40	0,0417	90,20
6	21,00	0,0412	89,40
7	19,30	0,0410	88,70
8	18,30	0,0397	86,00
9	17,40	0,0378	82,00
10	15,50	0,0156	33,80
11	11,80	0,0097	21,00
12	11,00	0,0074	16,00
13	9,50	0,0065	14,05
14	7,50	0,0053	11,10
15	6,30	0,0046	9,97

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
μ	%
größer als 70,00	5,30
70,00 - 49,00	0,00
49,00 - 34,10	1,70
34,10 - 25,20	1,00
25,20 - 23,40	1,80
23,40 - 21,00	0,80
21,00 - 19,30	0,70
19,30 - 18,30	2,70
18,30 - 17,40	4,00
17,40 - 15,50	48,20
15,50 - 11,80	12,80
11,80 - 11,00	5,00
11,00 - 9,50	1,95
9,50 - 7,50	2,95
7,50 - 6,30	1,13
feiner als 6,30	9,97
	<hr/>
	100,00 %
	<hr/>

Kurven siehe Tab. III und IIIa im Anhang.

Tabelle IV und V

Tabelle zur Ermittlung der zweckmässigsten Vorbereitung
der Proben

Es werden die prozentualen Zusammensetzungen der Versuche (1) bis (6) miteinander verglichen.

Probe	Korn-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	durch-						
	messer						
	μ	%	%	%	%	%	%
1	70,00	5,00	9,00	7,00	4,40	6,70	5,30
2	49,00	-	-	7,00	5,00	-	5,30
3	39,50	7,75	9,40	9,00	-	7,40	-
4	34,10	-	10,60	10,40	8,60	9,00	7,00
5	30,10	9,00	11,10	-	-	9,30	-
6	25,20	15,00	15,60	13,40	-	11,40	8,00
7	23,40	21,00	19,40	-	12,60	12,70	9,80
8	21,60	36,30	-	33,40	13,60	14,60	-
9	21,00	60,80	37,50	57,60	15,40	-	10,60
10	19,30	75,50	54,10	74,70	17,00	16,30	11,30
11	18,30	82,65	68,80	82,50	-	17,00	14,00
12	17,40	85,30	87,00	86,20	26,40	21,00	18,00
13	15,50	89,84	91,14	90,70	59,00	58,30	66,20
14	11,80	-	92,63	-	72,10	67,50	79,00
15	11,00	91,30	93,71	92,43	76,80	68,40	84,00
16	9,50	91,77	-	93,30	80,00	74,20	85,95
17	8,20	92,87	-	-	81,80	78,10	-
18	7,50	-	95,66	93,94	82,90	79,70	88,90
19	6,90	-	-	94,36	84,80	81,40	-
20	6,30	95,02	95,66	94,80	-	83,50	90,03

Aus Tabelle II und III ist ersichtlich, dass sich bei diesem Schlamme Natriumoxalat zur Verhinderung von Koagulationseinflüssen besser eignet als Lithiumchlorid, da die Einzelkornzerteilung in Natriumoxalat feiner ist als in Lithiumchlorid.

Auch die verschiedenen mechanischen Vorbereitungen bewirken Verschiebungen. Diese Einflüsse sind aber bedeutend kleiner wie die der Elektrolytzusätze.

Aus den Tabellen II, III, IV und V geht hervor, dass mit Zerreiben und Schütteln die günstigste Einzelkornzerteilung erzielt wurde. Man wählte daher diese Vorbereitungsmethode für die folgenden Versuche.

Um die ideale Kornzerteilung und das Ausbleiben von Koagulaten feststellen zu können wurden mit Natriumoxalat- und Lithiumchlorid-Lösungen als Schlämmlösungen mit grösseren Schlammengen weitere Versuche vorgenommen.

Versuch (5A)

Einwaage 4,5 g
Vorbereitung der Probe : Zerreiben, Schütteln
Stabilisator : Natriumoxalat $5 \cdot 10^{-3}$ n

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse	Gewicht d. Probe	Proz. Zusammen- setzung
	μ	g	%
	70,00		7,00
1	70,00	0,0645	93,00
2	39,50	0,0637	91,80
3	30,10	0,0628	90,80
4	25,20	0,0615	88,90
5	23,40	0,0614	88,50
6	21,60	0,0608	87,80
7	21,00	0,0599	86,50
8	19,30	0,0596	86,00
9	18,30	0,0584	84,30
10	17,40	0,0543	78,20
11	15,50	0,0211	30,50
12	11,80	0,0125	18,10
13	11,00	0,0113	16,30
14	9,50	0,0102	14,70
15	8,20	0,0085	12,30
16	7,50	0,0079	11,40
17	6,90	0,0075	10,80
18	6,30	0,0069	9,50

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
<i>μ</i>	<i>%</i>
größer als 70,00	7,00
70,00 - 39,50	1,20
39,50 - 30,10	1,00
30,10 - 25,20	1,90
25,20 - 23,40	0,40
23,40 - 21,60	0,70
21,60 - 21,00	1,30
21,00 - 19,30	0,50
19,30 - 18,30	1,70
18,30 - 17,40	6,10
17,40 - 15,50	47,70
15,50 - 11,80	12,40
11,80 - 11,00	1,80
11,00 - 9,50	1,60
9,50 - 8,20	2,40
8,20 - 7,50	0,90
7,50 - 6,90	0,60
6,90 - 6,30	1,30
feiner als 6,30	9,50
	<hr/>
	100,00 <i>%</i>
	<hr/>

Kurven siehe Tab. VI und VI A im Anhang.

Versuch (5B)

Einwaage 6,0 g
Vorbereitung der Probe : Zerreiben, Schütteln
Stabilisator : Natriumoxalat $5 \cdot 10^{-3}$ n

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse	Gewicht d. Probe	Proz. Zusammen- setzung
	μ	g	%
	70,00		4,00
1	70,00	0,0885	96,00
2	39,50	0,0842	91,20
3	30,10	0,0831	90,30
4	25,20	0,0830	90,00
5	23,40	0,0814	88,30
6	21,60	0,0812	87,90
7	21,00	0,0801	86,90
8	19,30	0,0798	86,50
9	18,30	0,0780	84,50
10	17,40	0,0740	80,10
11	15,50	0,0323	35,00
12	11,80	0,0149	16,10
13	11,00	0,0122	13,20
14	9,50	0,0103	11,10
15	8,20	0,0087	9,40
16	7,50	0,0080	8,70
17	6,90	0,0075	8,10

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
<i>μ</i>	%
größer als 70,00	4,00
70,00 - 39,50	4,80
39,50 - 30,10	0,90
30,10 - 25,20	0,30
25,20 - 23,40	1,70
23,40 - 21,60	0,40
21,60 - 21,00	1,00
21,00 - 19,30	0,40
19,30 - 18,30	2,00
18,30 - 17,40	4,40
17,40 - 15,50	45,10
15,50 - 11,80	18,90
11,80 - 11,00	2,90
11,00 - 9,50	2,10
9,50 - 8,20	1,70
8,20 - 7,50	1,70
7,50 - 6,90	0,60
feiner als 6,90	7,10
	<hr/>
	100,00 %
	<hr/>

Kurven siehe Tab. VI und VI A im Anhang.

Versuch (5C)

Einwaage 4,0 g
Vorbereitung der Probe: Zerreiben, Schütteln
Stabilisator : Lithiumchlorid 7.10^{-4} n

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse μ	Gewicht d. Probe g	Proz. Zusammen- setzung %
	70,00		9,20
1	70,00	0,0560	90,80
2	49,00	0,0558	90,70
3	39,50	0,0553	89,80
4	30,10	0,0546	88,70
5	23,40	0,0497	80,90
6	21,60	0,0399	64,75
7	21,00	0,0242	39,20
8	19,30	0,0124	20,10
9	17,40	0,0083	13,40
10	15,50	0,0062	10,10
11	11,00	0,0033	5,40
12	9,50	0,0029	4,70
13	7,50	0,0025	4,00
14	6,30	0,0019	3,20

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
μ	%
größer als 70,00	9,20
70,00 - 49,00	0,10
49,00 - 39,50	0,90
39,50 - 30,10	1,10
30,10 - 23,40	7,80
23,40 - 21,60	16,15
21,60 - 21,00	25,55
21,00 - 19,30	19,10
19,30 - 17,40	6,70
17,40 - 15,50	3,30
15,50 - 11,00	4,70
11,00 - 9,50	0,70
9,50 - 7,50	0,70
7,50 - 6,30	0,80
feiner als 6,30	3,20
	<hr/>
	100,00 %
	<hr/>

Kurven siehe Tab. VII und VII A im Anhang.

Versuch (5D)

Einwaage 3,5 g
Vorbereitung der Probe : Zerreiben, Schütteln
Stabilisator : Lithiumchlorid 7.10⁻⁴ n

Berechnung der prozentualen Zusammensetzung

Probe	Korngrösse	Gewicht d. Probe	Proz. Zusammen- setzung
	<i>μ</i>	g	%
	70,00		8,00
1	70,00	0,0496	92,00
2	39,50	0,0490	91,00
3	34,10	0,0488	90,60
4	25,20	0,0462	85,50
5	23,40	0,0424	78,60
6	21,60	0,0311	57,70
7	21,00	0,0118	21,90
8	19,30	0,0093	17,20
9	17,40	0,0059	11,00
10	15,50	0,0048	9,00
11	11,80	0,0027	5,00
12	9,50	0,0023	4,27
13	7,50	0,0017	3,16
14	6,30	0,0016	2,97

Prozentuale Anteile der Korngrößen

Korngrößen	Prozentualer Anteil
μ	%
größer als 70,00	8,00
70,00 - 39,50	1,00
39,50 - 34,10	0,40
34,10 - 25,20	5,10
25,20 - 23,40	6,90
23,40 - 21,60	20,90
21,60 - 21,00	35,80
21,00 - 19,30	4,70
19,30 - 17,40	6,20
17,40 - 15,50	2,00
15,50 - 11,80	4,00
11,80 - 9,50	0,73
9,50 - 7,50	1,11
7,50 - 6,30	0,19
feiner als 6,30	2,97
	<hr/>
	100,00 %
	<hr/>

Kurven siehe Tab. VII und VII A im Anhang.

6. Betrachtung der Resultate

Die grössten Fehlerquellen sind Koagulationseinflüssen zuzuschreiben, die aber in unserem Falle durch zweckmässige Vorbereitung der Substanz und günstige Wahl der Schlämmlüssigkeit grösstenteils ausgeschlossen werden konnten. Dies folgt aus Tabelle V. Die Kurven (5A) und (5B) beweisen für Versuchspaare mit Proben ungleicher Konzentrationen, dass die Verschiebungen in der Kornverteilung im Bereiche von einigen Prozenten liegen. Jeder Koagulationseinfluss wirkt sich bei höheren Konzentrationen stärker aus.

Eine Uebereinstimmung der Resultate von zwei verschiedenen konzentrierten Proben mit einem mittleren Fehler von 2 % wird in der Literatur (2) als gut bezeichnet. In unserem Falle stimmen die Resultate mit einem mittleren Fehler von 1,7 % überein.

Eine weitere Fehlerquelle findet sich beim Dichtewert des Schlammes. Das Einsetzen falscher Dichten wirkt sich bei der Berechnung des Korndurchmessers aus. Eine Aenderung des Dichtewertes um 0,1 g/ccm ergibt eine Verschiebung des Korndurchmessers von $0,8\mu$.

Aus den Kurven (5A) und (5B) ist ersichtlich, dass das Korngrössenmaximum der in Natriumoxalat suspendierten Teilchen bei $16,8\mu$ liegt. Die Teilchen mit dem Durchmesser von $16,8\mu$ treten also am häufigsten auf. Es wurden daher für die folgende Kornfraktionierung des Schlammes drei Fraktionsgrenzen in der Gegend des Korngrössenmaximums gewählt:

1. Fraktion	0 - 16
2. Fraktion	16 - 20
3. Fraktion	20 - 28

Bei der Korngrössenbestimmung mit Lithiumchlorid als Schlämmlüssigkeit (Kurven (5C) und (5D) wurde das Korngrössenmaximum bei $21,5\mu$ gefunden. Die Einzelkornzerteilung wird mit $7 \cdot 10^{-4}$ n Lithiumchlorid deutlich gröber als mit $5 \cdot 10^{-3}$ n Natriumoxalat, was auf eine schwächere Stabilisierungswirkung des $7 \cdot 10^{-4}$ n Lithiumchlorides zurückzuführen ist.

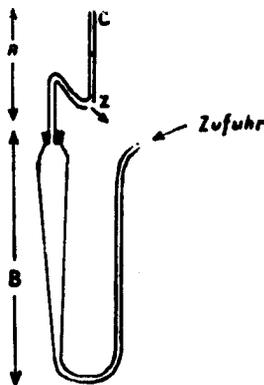
III. TRENNUNG DES SCHLAMMES IN VERSCHIEDENE KORNFRAKTIONEN

A. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

Zur Trennung polydisperser Systeme in verschiedene Kornfraktionen werden je nach der Grössenordnung der Körner Sedimentier-, Spül- oder Siebmethoden angewendet. Grobe Körner bis 0,5 mm Durchmesser werden abgesiebt, mittelfeine Teilchen von 0,5 mm - 0,001 mm, wie unsere Peloiden, werden am besten nach einer Spülmethode getrennt und nur bei noch feineren Partikeln ist die Sedimentiermethode notwendig. Die Spülmethode beruht darauf, dass die feineren Fraktionen in einem aufsteigenden Flüssigkeitsstrom abgeschlämmt werden. Durch Einstellung verschiedener Durchflussgeschwindigkeiten ist es möglich, ein System in beliebig viele Fraktionen zu zerlegen. An Stelle der Trennung in einem Zylinder mit verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten werden oft Apparate verwendet, die aus mehreren, hintereinandergeschalteten Spülzylindern von verschiedenen Querschnitten bestehen. Es werden die Rückstände aus jedem Zylinder und die aus dem letzten abgeschlämmten Anteil bestimmt.

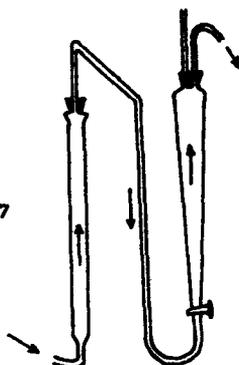
Einer der ersten Schlammapparate stammt von E. SCHÖNE (5).

Fig. 2



Der untere Teil (B) dieses Schlammzylinders ist konisch verengt und ermöglicht eine ziemlich wirbelfreie Strömung. Die Trennung erfolgt im oberen Aufsatz (A), wo die feineren Teilchen durch die Oeffnung (Z) abgespült werden. Der Apparat von SCHÖNE wurde später von A.MAYER (2) modifiziert, indem das Z-förmige Piezometer durch zwei Röhren, eine einfach gebogene Ausflussröhre und ein einfaches Steigrohr zur Druckablesung, ersetzt wurde. Ferner schaltete MAYER einen ORTH'schen Hilfszylinder vor, in welchem die groben Anteile zurückblieben.

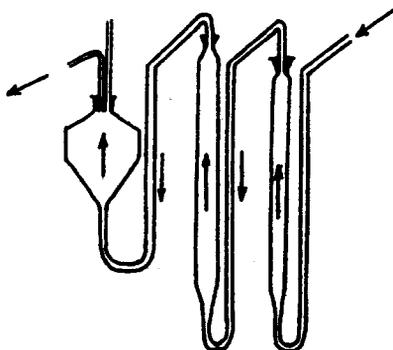
Fig. 3
Mayer'sche Modifikation



Eine weitere Entwicklung des SCHÖNE'schen Apparates stellt der Schlammapparat von KOPECKY (2) dar (Fig. 4), der heute noch in der Bodenanalyse häufig angewendet wird.

KOPECKY arbeitet mit drei hintereinander geschalteten Schlammzylindern mit Durchmessern von 3, 5,6 und 17,8 cm. Die Wassergeschwindigkeiten verhalten sich somit ungefähr wie 30:10:1. Mit diesem Apparat können mit einer Spülung vier Fraktionen erhalten werden.

Fig. 4



B. PRAKTISCHER TEIL

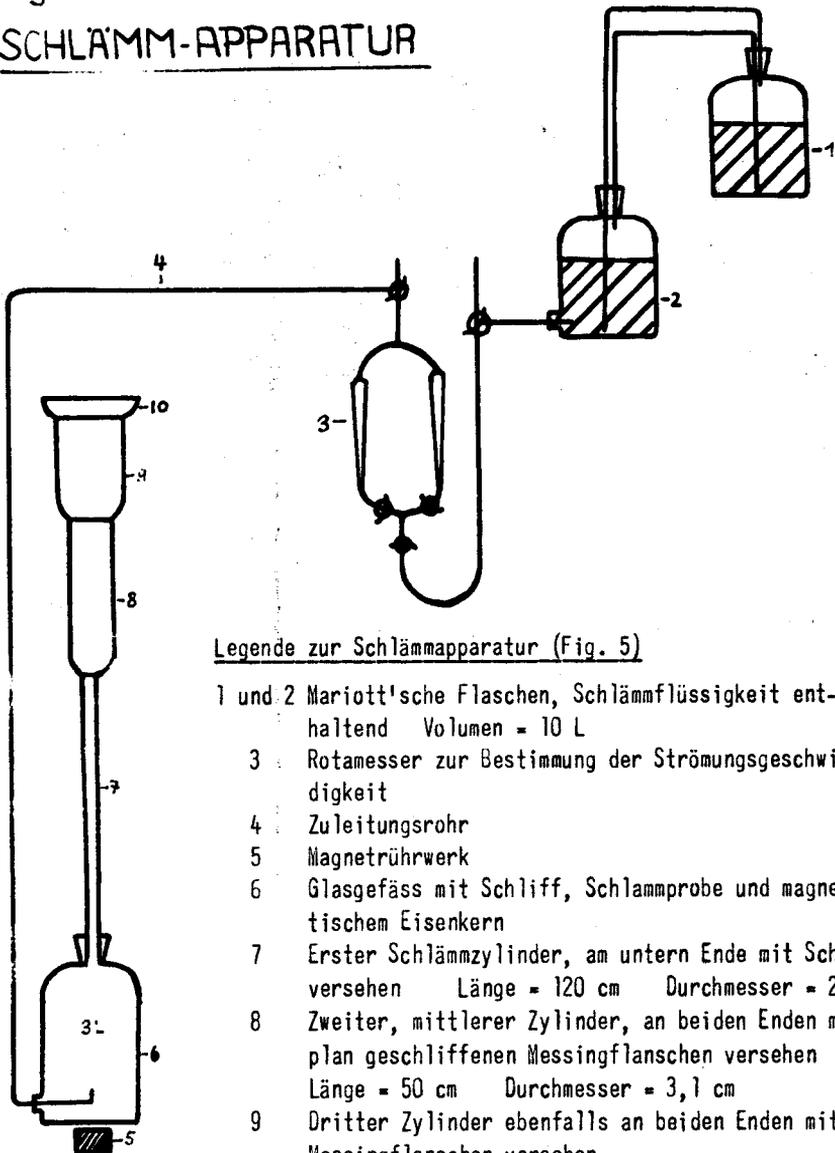
1. Entwicklung einer Fraktionierungsapparatur

Wie beim KOPECKY-Apparat wurden ebenfalls drei Schlammzylinder verwendet. Diese wurden nicht hintereinander, sondern übereinander angeordnet. Dies war zur Erzielung wirbelloser Strömungen wichtig und ermöglichte eine einfachere Erfassung der Fraktionen. Figur 5 stellt schematisch die Anordnung des neuen Schlammapparates dar.

Der Schlamm befindet sich in der unteren Schliffflasche (6), wo er durch einen Magnetrührer (5) in Schwebe gehalten wird. Zur Trennung wird ein kontrollierter Flüssigkeitsstrom von unten nach oben durch die Apparatur geschickt. Zur Konstanthaltung der Strömungsgeschwindigkeit dient eine Mariott'sche Niveauflasche (2). Die Durchflussmenge wird mit einem Rotamesser (3) bestimmt. Durch den aufsteigenden Flüssigkeitsstrom wird der leichtere Schlammanteil mitgeführt, während die grösseren Schlammteilchen zurückbleiben. Durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit kann die Teilchengrösse der mitgerissenen Teilchen festgelegt werden. Auf dem Weg nach oben passiert der Schlamm die Zylinderaufsätze (7, 8, 9), deren Durchmesser bei konstantem Volumen immer grösser werden, sodass die Strömungsgeschwindigkeit

Fig. 5

SCHLÄMM-APPARATUR



Legende zur Schlammapparatur (Fig. 5)

- 1 und 2 Mariott'sche Flaschen, Schlammflüssigkeit enthaltend Volumen = 10 L
- 3 Rotamesser zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit
- 4 Zuleitungsrohr
- 5 Magnetrührwerk
- 6 Glasgefäß mit Schliff, Schlammprobe und magnetischem Eisenkern
- 7 Erster Schlammzylinder, am untern Ende mit Schliff versehen Länge = 120 cm Durchmesser = 2 cm
- 8 Zweiter, mittlerer Zylinder, an beiden Enden mit plan geschliffenen Messingflanschen versehen Länge = 50 cm Durchmesser = 3,1 cm
- 9 Dritter Zylinder ebenfalls an beiden Enden mit Messingflanschen versehen Länge = 20,8 cm Durchmesser = 4,8 cm
- 10 Ueberlauf Rinne mit seitlichem Ablauf

von unten nach oben sprunghaft abnimmt. Am obersten Schliffaufsatz ist eine Ueberlauf Rinne (10) angebracht, von wo der Schlamm in ein Auffanggefäss gelangt.

2. Vorbereitung der Proben

In einem 3-L Becherglas wurde eine grössere Menge Schlamm durch gutes Rühren in seinem eigenen Mineralwasser suspendiert. Sobald eine homogene Suspension vorhanden war, wurden mit einer 20 ccm Pipette mehrere Proben entnommen, in Präparatengläser gefüllt und zentrifugiert. Die abgeschiedene Flüssigkeit pipettierte man vorsichtig heraus und entfernte die letzten Reste durch Eintauchen von Filterpapierstreifen. Drei dieser Proben wurden zur Kontrolle im Trockenschrank bei 120°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Daraus konnte die Festsubstanzmenge der betreffenden Probenahme ermittelt werden. Bei allen Versuchsansätzen zeigte sich eine Uebereinstimmung auf 0,1 g, sodass die Methode der Probenahme den gestellten Anforderungen entsprach.

3. Berechnung der Fraktionsgrenzen mit Natriumoxalat als Schlämmlösungsmittel

1. Fraktion (0 - 16 μ)

a. Berechnung der Geschwindigkeit

Die Berechnung der Geschwindigkeit, die zur Abtrennung einer bestimmten Fraktion nötig ist, geschieht nach der Formel von STOKES (1).

$$r^2 = v \cdot \frac{1}{C} \quad , \quad \text{wobei } C = 1,835 \quad (1)$$

$$r = 8 \mu$$

$$v = \frac{64 \cdot 10^{-8}}{1,835 \cdot 10^{-5}} = 34,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$$

$$v \text{ für Teilchen mit einem Durchmesser von } 16 \mu = \underline{\underline{0,0349 \text{ cm/sec}}}$$

v für Teilchen mit einem Durchmesser von $15\mu =$
 $0,0307$ cm/sec

b. Berechnung der Durchflussmenge

Um Teilchen eines bestimmten Durchmessers noch vollständig wegzuspülen, gilt für die notwendige Wassermenge

$$Q = v \cdot r^2 \cdot t \cdot \pi \quad r = \text{Radius d. obersten Zylinders}$$

Für 16μ : $Q_1 = 349 \cdot 10^{-4} \cdot 6,58 \cdot 10^4 = \underline{2,3 \text{ Liter/Std.}}$

Für 15μ : $Q_2 = 307 \cdot 10^{-4} \cdot 6,58 \cdot 10^4 = \underline{2,02 \text{ Liter/Std.}}$

c. Berechnung der theoretischen Spüldauer

Die Spüldauer ist von der Wassergeschwindigkeit, der Teilchengrösse, bei der die Trennung stattfinden soll und der Höhe der Zylinder abhängig.

Für die Geschwindigkeit der abgeschlämmten Teilchen lässt sich folgende Beziehung aufstellen:

$$V = V_{fl} - V_{st} \quad (2)$$

V = Geschwindigkeit d. Teilchen gegenüber dem ruhenden Zylinder.

V_{fl} = Wassergeschwindigkeit

V_{st} = Fallgeschwindigkeit (nach STOKES) der Teilchen im ruhenden Wasser.

Um seinen Weg durch den Zylinder zurückzulegen, benötigt ein Teilchen die Zeit

$$t = \frac{h}{V_{fl} - V_{st}} \quad (3)$$

h = Höhe des Zylinders

Wenn r der Radius der Teilchen ist, die eine Fallgeschwindigkeit gleich der Wassergeschwindigkeit aufweisen und r_1 der Radius derjenigen Teilchen, die vollkommen abgespült werden sollen, so wird die Spüldauer

$$t = \frac{h}{V_{r_1} - V_r} \quad (4)$$

Oberer Zylinder :

$$\begin{aligned}h &= 20,8 \text{ cm} \\Vr_1 &= 0,0349 \text{ cm/sec} \\Vr &= 0,0307 \text{ cm/sec} \\t_1 &= \frac{20,8}{0,0349 - 0,0307} = \underline{4950 \text{ sec}}\end{aligned}$$

Mittlerer Zylinder :

$$\begin{aligned}h &= 50 \text{ cm} \\r_{\text{Zyl.}} &= 1,55 \text{ cm} \\Vr_1 &= \frac{Q_1}{\pi \cdot t \cdot r_{\text{Zyl.}}^2} = \frac{2300}{7,58.3600} = \underline{0,0843 \text{ cm/sec}} \\Vr &= \frac{Q_2}{\pi \cdot t \cdot r_{\text{Zyl.}}^2} = \frac{2020}{7,58.3600} = \underline{0,0740 \text{ cm/sec}} \\t_2 &= \frac{50}{0,0843 - 0,074} = \frac{50}{0,0103} = \underline{4860 \text{ sec}}\end{aligned}$$

Untester Zylinder :

$$\begin{aligned}h &= 120 \text{ cm} \\r_{\text{Zyl.}} &= 1 \text{ cm} \\Vr_1 &= \frac{Q_1}{\pi \cdot t \cdot r_{\text{Zyl.}}^2} = \frac{2300}{113,1.10^2} = \underline{0,204 \text{ cm/sec}} \\Vr &= \frac{Q_2}{\pi \cdot t \cdot r_{\text{Zyl.}}^2} = \frac{2020}{11310} = \underline{0,179 \text{ cm/sec}} \\t_3 &= \frac{120}{0,204 - 0,179} = \frac{120}{0,025} = \underline{4800 \text{ sec}}\end{aligned}$$

$$\text{Gesamtpüldauer } T = t_1 + t_2 + t_3 = \underline{243 \text{ Min. } 30 \text{ sec}}$$

2. Fraktion (16 - 20 μ \emptyset)

Geschwindigkeit der Teilchen von 20 μ \emptyset :

$$V_{r1} = 0,0555 \text{ cm/sec}$$

Geschwindigkeit der Teilchen von 19 μ \emptyset :

$$V_r = 0,0492 \text{ cm/sec}$$

Durchflussmenge für Teilchen von 20 μ \emptyset :

$$Q_1 = 3,63 \text{ Lit./Std.}$$

Durchflussmenge für Teilchen von 19 μ \emptyset :

$$Q_2 = 3,24 \text{ Lit./Std.}$$

Theoretische Spüldauer

: $T = 175 \text{ Min. } 30 \text{ sec}$

3. Fraktion (20 - 28 μ \emptyset)

Geschwindigkeit der Teilchen von 28 μ \emptyset :

$$V_{r1} = 0,107 \text{ cm/sec}$$

Geschwindigkeit der Teilchen von 27 μ \emptyset :

$$V_r = 0,0995 \text{ cm/sec}$$

Durchflussmenge für Teilchen von 28 μ \emptyset :

$$Q_1 = 7,05 \text{ Lit./Std.}$$

Durchflussmenge für Teilchen von 27 μ \emptyset :

$$Q_2 = 6,56 \text{ Lit./Std.}$$

Theoretische Spüldauer

: $T = 141 \text{ Min. } 50 \text{ sec}$

4. Fraktionierung des Schlammes mit $5 \cdot 10^{-3}n$ Natriumoxalat

Die 3 Fraktionen wurden ohne Unterbrechung ab gespült.
Die Spüldauer betrug wenig mehr als theoretisch berechnet.

Nach Sedimentierung der Fraktionen wurde durch Dekantieren das Flüssigkeitsquantum auf jeweils 2 l gebracht. Durch mechanische Rührung wurden die Schlammfraktionen in homogene Suspensionen übergeführt, 100 ccm abpipettiert und filtriert. Nach einer Stunde Glühen im Platintiegel bei 1000° C wurden für je 100 ccm Lösung folgende Mengen an Schlammsubstanz gefunden:

- I. Fraktion : 116 mg
- II. Fraktion : 89 mg
- III. Fraktion : 31 mg

Nach erneuter Sedimentation wurden die Flüssigkeitsvolumina der verschiedenen Fraktionen so eingestellt, dass in je 100 ccm Suspension 62 mg Glührückstand an Festsubstanz vorhanden waren.

5. Berechnung der Fraktionsgrenzen mit Lithiumchlorid als Schlämmlüssigkeit

In der gleichen Apparatur wurde mit $7 \cdot 10^{-4}n$ Lithiumchlorid geschlämmt und entsprechend der Lage des Kornmaximums bei $21,5\mu$ die Fraktionen $0 - 20\mu$ und $20 - 24\mu$ gewählt.

Berechnung für die 1. Fraktion

Geschwindigkeit der Teilchen von $20\mu \phi$:

$$V = 0,055 \text{ cm/sec}$$

Durchflussmenge für Teilchen von $20\mu \phi$:

$$Q = 3,54 \text{ l/Std.}$$

Berechnung für die 2. Fraktion

Geschwindigkeit der Teilchen von $24\mu \phi$:

$$V = 0,078 \text{ cm/sec}$$

Durchflussmenge für Teilchen von $24\mu \phi$:

$$Q = 4,99 \text{ l/Std.}$$

6. Fraktionierung des Schlammes mit Lithiumchlorid

In je 100 ccm Suspension der beiden Fraktionen wurden durch Glühen bei 1000° C folgende Festsubstanzgehalte ermittelt:

- I. Fraktion : 36,7 mg
- II. Fraktion : 65,3 mg

Beide Fraktionen wurden auf denselben Festsubstanzgehalt von 65,3 mg pro 100 ccm gebracht.

IV. ANALYTISCHE UND PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DER FRAKTIONEN

A. RATIONELLE ANALYSE

1. Theoretisches

Soll ein keramischer Rohstoff bezüglich seiner mineralischen Zusammensetzung zerlegt werden, so nennt man die chemische Untersuchungsmethode "Rationelle Analyse". Sie hat der individuellen Isolierung von Tonsubstanz, Feldspat und Quarz zu dienen und besteht in verschiedenen Aufschlussverfahren. Entsprechend der Bedeutung werden verschiedene Methoden der "Rationellen Analyse" empfohlen.

Zur selektiven Lösung der Tonsubstanz eignet sich ein Aufschluss mit Schwefelsäure, wie ihn zBsp BERDEL (6) empfiehlt. Quarz und Feldspat befinden sich im Rückstand und können mit Flussäure aufgeschlossen werden. Beim Abrauchen entspricht die Differenz der Kieselsäure und der direkt bestimmbare Aluminiumgehalt wird auf Feldspat berechnet. Der Aufschluss mit Phosphorsäure wird ebenfalls für keramische Rohstoffe empfohlen. Dabei werden Tonsubstanz und Feldspat angegriffen und der Quarz bleibt zurück. (H.HIRSCH & W.DAWIHL (7)). Nach dem Verfahren von KREILING (8) wird nach intensiver Behandlung des Rückstandes ebenfalls Quarz und Feldspat direkt bestimmt.

Eine weitgehende Differenzierung der mineralischen Bestandteile erreicht BOLLENBACH (9). Um auch die Nebenbestandteile zu erfassen wird die Mineralsubstanz mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge aufgekocht und nach dem Erkalten mit konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen Salpetersäure versetzt. Man erhitzt bis zum Auftreten von weissen Schwefelsäuredämpfen, verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen und versetzt mit konzentriertem Ammoniak bis p_H 8. Der Filtrationsrückstand wird mit Salzsäure aufgenommen, was die Tonsubstanz, Eisen- und

Calciumsalze löst. Das Unlösliche besteht aus Quarz und Feldspat. Der Auszug wird in einen Messkolben gefüllt, davon ein aliquoter Teil zur Trockne verdampft, mit konzentrierter Salzsäure digeriert und der Rückstand als Siliciumoxyd bestimmt. - Aluminium, Eisen, Calcium und Magnesium kann man nach den üblichen Methoden von TREADWELL (10) bestimmen.

2. Praktischer Teil

Der Rohschlamm und die Fraktionen wurden nach der Methode der rationellen Analyse untersucht.

Ca. 1 g Rohschlamm wurden bei 120°C getrocknet, in einem Erlenmeyer mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und während 5½ Stunden unter leichtem Kochen bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen aufgeschlossen.

a.) Bestimmung von Quarz und Feldspat

Nach dem Erkalten des Aufschlusses wurde mit ca. 20 ccm destilliertem Wasser verdünnt, mit konzentriertem Ammoniak bis pH 8 versetzt und der entstandene Niederschlag filtriert. Der Rückstand wurde mit 40 ccm 2n Salzsäure in eine Porzellanschale gespült und während 10 Minuten zum leichten Sieden gebracht. Hierauf filtrierte man und spülte mit heissem destilliertem Wasser nach, bis im Waschwasser kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte. Der Rückstand, Quarz und Feldspat wurde in einem Platintiegel während 1 Stunde bei 1000°C geglüht. Das salzsaure Filtrat wurde in einen 1-L Messkolben aufgefüllt. Für die weiteren Bestimmungen wurden aliquote Teile aus dieser Stamm-Lösung verwendet.

b.) Bestimmung der Kieselsäure

200 ccm der Stammlösung wurden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der gelbweisse Rückstand wurde nun mit 35 ccm konzentrierter Salzsäure aufgenommen und von neuem eingedampft, hierauf nochmals mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure behandelt und der grauweisse Niederschlag von Kieselsäure filtriert. Nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser wurde die zurück-

gebliebene Kieselsäure im Platintiegel bei 1000°C geglüht und gewogen. Zur genauen Ermittlung der Kieselsäure wurde der Rückstand im Platintiegel mit 1 ccm destilliertem Wasser, 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 2 ccm Flussäure versetzt. Nun wurde auf dem Wasserbade abgeraucht und im offenen elektrischen Tiegelofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Aus der Differenz der Gewichte wurde die lösliche Kieselsäure als Siliziumdioxid bestimmt. Der meist kleine Rückstand - Aluminium- und Eisenoxid - wurde der Hauptmenge der Sesquioxide zugefügt.

c.) Bestimmung von Eisen und Aluminium

Das Filtrat der Kieselsäure wurde in einem Becherglas mit einigen Tropfen Perhydrol versetzt. Nach kurzem Erhitzen wurde tropfenweise mit 0,1 n Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde kurze Zeit aufgekocht und nach dem Zusammenballen der Hydroxyde heiss filtriert. Nach waschen mit heissem destilliertem Wasser wurde der Niederschlag in 2 n Salzsäure aufgelöst und eine zweite Fällung mit Ammoniak durchgeführt. Die doppelte Fällung verhindert das Mitgehen von Calcium. Die Hydroxyde wurden bei 120°C getrocknet und hierauf eine Stunde bei 1000°C geglüht. Man erhielt den Gesamtgehalt von Eisen- und Aluminiumoxyd.

d.) Einzelbestimmung des Eisens

Von der Stammlösung wurden 50 ccm mit verdünntem Ammoniak als zur beginnenden Trübung versetzt. Zur Klärung der Lösung wurden einige Tropfen Salzsäure zugegeben. Hierauf wurde mit 4 g festem Ammoniumacetat versetzt und zum Sieden erhitzt. Sobald der braune Niederschlag sich zusammenballte, wurde heiss filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach doppelter Fällung löste man den Niederschlag in 40 ccm 2n Schwefelsäure und reduzierte die Lösung durch frisch elektrolysiertes Cadmium. Das Eisen wurde titrimetrisch mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

e.) Bestimmung des Aluminiums

Aus der Summe der Oxide von Eisen und Aluminium und dem massanalytischen Eisengehalt wird das Aluminium berechnet.

f.) Bestimmung des Calciums

Die vereinigte Filtrate aus der Eisen-Aluminiumbestimmung wurden auf 150 ccm eingeeengt. Mit verdünnter Essigsäure und Ammoniak auf pH 4,6 eingestellt (grüne Farbe von Bromkresolgrün) und in der Wärme mit 5 %iger heisser Ammonoxalatlösung gefällt. Nach 3 bis 5-stündigem Stehen wurde der weisse Niederschlag filtriert, mit 0,1 % Ammonoxalatlösung und mit destilliertem Wasser gewaschen. Um das Calcium frei von Magnesium zu erhalten, wurde die Fällung wiederholt. Für die titrimetrische Bestimmung des Calciums wurde der Niederschlag in Schwefelsäure aufgelöst, mit siedendem destilliertem Wasser auf ca 300 ccm verdünnt und sogleich bei $80^{\circ}C$ mit 0,1 n Kaliumpermanganat titriert.

g.) Bestimmung des Magnesiums

Die vereinigte Filtrate der Calciumfällung wurden auf 150 ccm eingeeengt und mit 25 ccm 10 %igem Ammoniak versetzt und bei $84^{\circ}C$ mit einer 10 %igen Lösung von sekundärem Ammonphosphat gefällt. Der flockige Niederschlag wurde nach 24 Stunden filtriert, mit 0,5 n Ammoniaklösung gewaschen, getrocknet und bei $1000^{\circ}C$ geglüht.

3. Zusammenstellung der Resultate der "Rationellen Analyse"

1. Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,36 %
SiO ₂	:	1,65 %
Al ₂ O ₃	:	0,65 %
Fe ₂ O ₃	:	75,60 %
CaCO ₃	:	20,32 %
MgCO ₃	:	1,00 %

Total : 99,58 %

2. Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,38 %
SiO ₂	:	1,69 %
Al ₂ O ₃	:	0,72 %
Fe ₂ O ₃	:	75,55 %
CaCO ₃	:	20,26 %
MgCO ₃	:	1,07 %

Total : 99,67 %

Der Rohschlamm von Val Sinestra besteht nach der Trocknung zur Hauptsache aus Eisenoxyd und Calciumcarbonat. Kieselsäure, Magnesiumcarbonat und Tonerde erreichen zusammen nur etwas über 3 %. In der Vorprüfung wurden geringe Spuren von Arsentrioxyd, Titanoxyd, Natriumoxyd, Kaliumoxyd, Sulfat und Phosphat festgestellt.

G.NUSSBERGER (11) bestimmte im Jahre 1926 das aus einer anderen Wasserzusammensetzung abgeschiedene Peloid von Val Sinestra zu:

Fe ₂ O ₃	:	78,54 %
CO ₂	:	5,89 %
As ₂ O ₃	:	4,91 %
CaCO ₃ , MgCO ₃	:	0,70 %
Unlösl. in HCl	:	1,91 %
Lösl. in H ₂ O	:	1,36 %
Hydrat. Wasser	:	6,69 %
<hr/>		
Total	:	100,00 %
<hr/>		

4. Rationelle Analyse der Schlammfraktionen mit Natriumoxalat

Zur rationellen Analyse der einzelnen Fraktionen wurden die geschlämten Proben bei 120°C getrocknet und ca 1 g Trockensubstanz eingewogen.

Aus den Resultaten ist ersichtlich, dass sich die einzelnen mit Natriumoxalat geschlämten Fraktionen vom Rohschlamm analytisch nicht wesentlich unterscheiden.

Resultate der 1. Fraktion (0 - 16 μ)

1. Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,80 %
SiO ₂	:	1,75 %
Al ₂ O ₃	:	1,92 %
Fe ₂ O ₃	:	74,20 %
CaCO ₃	:	19,40 %
MgCO ₃	:	1,32 %

Total : 99,39 %

2. Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,73 %
SiO ₂	:	1,78 %
Al ₂ O ₃	:	1,89 %
Fe ₂ O ₃	:	74,40 %
CaCO ₃	:	19,60 %
MgCO ₃	:	1,35 %

Total : 99,75 %

Resultate der 2. Fraktion (16 - 20 μ)

1. Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,99 %
SiO ₂	:	1,68 %
Al ₂ O ₃	:	1,10 %
Fe ₂ O ₃	:	75,10 %
CaCO ₃	:	19,80 %
MgCO ₃	:	1,03 %

Total : 99,70 %

2. Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,89 %
SiO ₂	:	1,70 %
Al ₂ O ₃	:	1,15 %
Fe ₂ O ₃	:	74,85 %
CaCO ₃	:	19,95 %
MgCO ₃	:	1,08 %

Total : 99,62 %

Resultate der 3. Fraktion (20 - 24 μ)

1. Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,47 %
SiO ₂	:	1,60 %
Al ₂ O ₃	:	0,85 %
Fe ₂ O ₃	:	75,20 %
CaCO ₃	:	20,00 %
MgCO ₃	:	1,32 %

Total : 99,44 %

2. Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,41 %
SiO ₂	:	1,64 %
Al ₂ O ₃	:	0,84 %
Fe ₂ O ₃	:	75,75 %
CaCO ₃	:	20,15 %
MgCO ₃	:	1,14 %

Total : 99,93 %

5. Rationelle Analyse der Schlammfraktionen mit Lithiumchlorid

Resultate der 1. Fraktion (0 - 20 μ)

Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,53 %
SiO ₂	:	1,28 %
Al ₂ O ₃	:	2,42 %
Fe ₂ O ₃	:	74,90 %
CaCO ₃	:	19,55 %
MgCO ₃	:	1,10 %

Total : 99,59 %

Resultate der 2. Fraktion (20 - 24 μ)

Analyse

Quarz + Feldspat	:	0,31 %
SiO ₂	:	1,19 %
Al ₂ O ₃	:	2,46 %
Fe ₂ O ₃	:	75,00 %
CaCO ₃	:	19,32 %
MgCO ₃	:	1,13 %
<hr/>		
Total	:	99,41 %
<hr/>		

Trotz Variation der Schlammflüssigkeit bleibt die chemische Zusammensetzung der Fraktionen und des Schlammes unverändert.

B. ELEKTROMETRISCHE BESTIMMUNG DER PUFFERUNGSEIGENSCHAFTEN

Geeignet zur Bestimmung der Pufferungseigenschaften erwies sich die elektrometrische Titration mit Salzsäure und Natronlauge.

Zur Ausführung der Titrationsen wurden jeweils 100 ccm Schlamm suspension mit der Glaselektrode gegen Normal-Kalomel gemessen. Nach jedem Zusatz von Säure oder Lauge wurde die Lösung während drei Minuten mit Stickstoff aufgewirbelt und die auftretende Potentialdifferenz am Röhrenvoltmeter gemessen.

Um Vergleichsmöglichkeiten zu schaffen wurden 100 ccm Schlammflüssigkeit ohne Schlamm, 100 ccm Schlamm suspension und 100 ccm Filtrat der Suspension mit Salzsäure und Natronlauge titriert.

1. Untersuchung der mit $5 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ Natriumoxalat geschlammten Proben

a. Leerverbrauch der Schlammflüssigkeit

ccm 0,1n HCl für 100 ccm Lösung	pH-Wert	ccm 0,1n NaOH für 100 ccm Lösung	pH-Wert
0,00	6,55	0,00	6,50
0,25	5,45	0,25	9,80
0,50	5,00	0,50	10,50
0,75	4,75	0,75	10,80
1,00	4,55	1,00	11,00
1,50	4,20	1,50	11,20
2,00	3,95	2,50	11,40
2,50	3,69	4,00	11,50
3,00	3,40	5,00	11,60
3,50	3,20		
4,00	3,00		
5,00	2,80		

Kurve 1

Kurve 2

b. Schlammfraktion 0 - 16 μ

Titration von 100 ccm Schlammsuspension (62 mg Festsubstanz)

ccm 0,1n HCl	pH-Wert	ccm 0,1n NaOH	pH-Wert
0,00	7,45	0,00	7,50
0,50	7,00	0,25	9,65
0,75	6,40	0,50	10,20
1,00	5,55	0,75	10,50
1,25	5,00	1,00	10,70
1,50	4,60	1,50	11,10
1,75	4,30	2,00	11,20
2,00	4,05	2,50	11,35
2,50	3,70	4,00	11,50
3,00	3,45	5,00	11,50
4,00	3,15		
5,00	3,05		

Kurve 3

Kurve 4

c. Filtrat der Schlammsuspension 0 - 16 μ

Titration von 100 ccm Filtrat

ccm 0,1n HCl	pH-Wert	ccm 0,1n NaOH	pH-Wert
0,00	7,35	0,00	7,55
0,25	6,30	0,25	10,00
0,50	5,50	0,50	10,50
0,75	4,95	0,75	10,75
1,00	4,50	1,00	10,95
1,25	4,20	1,50	11,30
1,50	3,95	2,00	11,40
2,00	3,60	2,50	11,50
3,00	3,15	4,00	11,60
4,00	2,95	5,00	11,65
5,00	2,95		

Kurve 3

Kurve 4

Bei der zweiten und dritten Fraktion sind die Titrationskurven analog. Die Teilchengröße war ohne Einfluss auf den Pufferungseffekt. Dieser musste von der Schlämflüssigkeit herrühren.

Natriumoxalat ist deshalb für die Untersuchung der Fraktionen ungeeignet.

2. Untersuchung der mit $7 \cdot 10^{-4}n$ Lithiumchlorid geschlämmten Proben

a. Leerverbrauch der Schlämflüssigkeit

ccm 0,1n HCl für 100 ccm Lösung	p _H -Wert	ccm 0,1n NaOH für 100 ccm Lösung	p _H -Wert
0,00	6,20	0,00	6,25
0,25	3,00	0,25	9,80
0,50	2,75	0,50	10,50
1,00	2,45	0,75	10,80
1,50	2,30	1,00	11,00
2,00	2,15	1,50	11,20
3,00	2,00	2,50	11,40
4,00	1,95	4,00	11,45
		5,00	11,45

Kurve 5

Kurve 6

b. Schlammfraktion 0 - 20 ~~μ~~

Titration von 100 ccm Schlammsuspension (65,3 mg Fests substanz)

ccm 0,1n HCl	p _H -Wert	ccm 0,1n NaOH	p _H -Wert
0,00	7,00	0,00	7,00
0,25	6,70	0,25	9,65
0,50	6,40	0,50	10,20
0,75	6,20	0,75	10,50
1,00	6,00	1,00	10,70
1,25	5,05	1,50	11,10
1,50	3,90	2,00	11,20
1,75	3,25	2,50	11,35
2,00	2,90	4,00	11,50
2,25	2,50	5,00	11,50
2,50	2,40		
2,75	2,35		
3,00	2,25		
4,00	2,20		

Kurve 7

Kurve 8

c. Filtrat der Schlammsuspension 0 - 20 μ

Titration von 100 ccm Filtrat

ccm 0,1n HCl	pH-Wert	ccm 0,1n NaOH	pH-Wert
0,00	7,00	0,00	7,10
0,25	6,40	0,25	10,30
0,50	5,90	0,50	10,50
0,75	4,45	0,75	10,75
1,00	3,25	1,00	10,95
1,25	2,65	1,50	11,30
1,50	2,50	2,00	11,40
2,00	2,35	2,50	11,50
3,00	2,20	4,00	11,60
		5,00	11,65

Kurve 7

Kurve 8

d. Schlammfraktion 20 - 24 μ

Titration von 100 ccm Schlammsuspension (65,3 mg Festschubstanz)

ccm 0,1n HCl	pH-Wert	ccm 0,1n NaOH	pH-Wert
0,00	7,00	0,00	7,00
0,25	6,50	0,25	9,55
0,50	6,30	0,50	10,25
0,75	6,05	0,75	10,55
1,00	6,00	1,00	10,85
1,25	5,80	1,50	11,20
1,50	5,55	2,00	11,35
1,75	5,20	3,00	11,50
2,00	4,35	4,00	11,60
2,25	3,65	5,00	11,60
2,50	3,10		
2,75	2,90		
3,00	2,70		
4,00	2,35		

Kurve 9

Kurve 10

e. Filtrat der Schlammsuspension 20 - 24 μ

Titration von 100 ccm Filtrat

ccm 0,1n HCl	pH-Wert	ccm 0,1n NaOH	pH-Wert
0,00	6,75	0,00	7,00
0,25	6,50	0,25	10,00
0,50	6,15	0,50	10,50
1,00	5,30	0,75	10,85
1,25	3,60	1,00	11,05
1,50	2,85	1,50	11,35
2,00	2,55	2,00	11,50
2,25	2,40	3,00	11,70
3,00	2,25	4,00	11,75
4,00	2,20	5,00	11,75
5,00	2,00		

Kurve 9

Kurve 10

3. Betrachtung der Resultate

$7 \cdot 10^{-4}$ n Lithiumchlorid war für die Kornfraktionierung weniger günstig als $5 \cdot 10^{-3}$ n Natriumoxalat. Bei der Bestimmung der Pufferungseigenschaften gegenüber Säure war nur Lithiumchlorid verwendbar. Der Unterschied zwischen den Fraktionen, der bei der analytischen Charakterisierung nicht zum Ausdruck kam, tritt bei den Titrationskurven mit 0,1 n Salzsäure in beträchtlichen Effekten der Pufferung hervor. Bei gleichbleibenden Elektrolyt- und Festsubstanzmengen ergaben die gröberen Bestandteile einen stärkeren Pufferungseffekt. Im alkalischen Gebiete waren die Effekte nur schwach.

V. ZUSAMMENFASSUNG

Am Beispiel des Heilschlammes von Val Sinestra, einem natürlichen Quellsediment, das aus der Mineralwasser-Mischung der verschiedenen Eisen-Arsensäuerlinge beim Abrieseln über belüftete Bretter ausfällt, wurde ein Gang der Peloiduntersuchung ausgearbeitet.

1. Die Messung der Korngrößen und Kornverteilung im Peloid wurde auf Grund der Sedimentationsgeschwindigkeiten in einem modifizierten Apparat nach ANDREASEN durchgeführt. Es wurden dabei Korngrößen im Bereiche von 0 - 100 μ erfasst.
2. Bei der Aufnahme von Kornverteilungskurven wurde mit $5 \cdot 10^{-3}n$ Natriumoxalat als Schlämmlüssigkeit ein Korngrößenmaximum bei 16,8 μ gefunden. Mit dem Elektrolyten Lithiumchlorid in $7 \cdot 10^{-4}$ normaler Lösung lag das Maximum der Korngrößen bei 21,5 μ .
3. Die Trennung des Schlammes in definierte Fraktionen im Bereiche von 0-30 μ wurde nach einem neuartigen Spülverfahren mit den Schlämmlüssigkeiten Natriumoxalat und Lithiumchlorid in obigen Verdünnungen vorgenommen. Unter Vermeidung von Koagulations- und Peptisationseinflüssen gelang die Isolierung von Fraktionen mit einem mittleren Gehalte an Festsubstanz von ca. 5 g.
4. Zur analytischen Charakterisierung des Rohschlammes und der Teilchenfraktionen wurde mit guter Uebereinstimmung die Methode der rationellen Analyse verwendet.
5. Zur Feststellung der Pufferungseigenschaften des Rohschlammes und der einzelnen Fraktionen gegenüber Salzsäure und Natronlauge eignete sich die pH-Titration mit der Glaselektrode. Es konnten Unterschiede in den Pufferungseigenschaften von Schlammfraktionen aufgenommen werden.

VI. LITERATURZUSAMMENSTELLUNG

- (1) WIEGNER & GESSNER Kolloid Z. 38, 115 (1926)
- (2) GESSNER Schlämmanalyse (1931)
- (3) SVEN ODEN Kolloid Z. 18, 33 (1916)
- (4) ANDREASEN Kolloidchem. Beih. 27, 405 (1928)
- (5) SCHOENE Z. analyt.Ch. 7, 29 (1868)
- (6) BERDEL Sprechsaal Nr. 36/37 (1903)
- (7) HIRSCH & DAWIHL B. deutsch.keram. Ges. 10, 501 (1929)
- (8) LUNGE-BERL Chem.techn. Untersuchungsmethoden II, 42 (1910)
- (9) BOLLENBACH Sprechsaal Nr. 25/26 (1908)
- (10) W.D. TREADWELL Kurzes Lehrbuch d. anal. Ch. II (1943)
- (11) NUSSBERGER Jahresber. d. Natf. Ges. Graubündens 64, 27 (1926)

LEBENS LAUF

Am 15. Dezember 1926 wurde ich in Basel geboren, besuchte dort die Primarschule und das Realgymnasium und bestand im Frühling 1946 die Maturität.

Daran schloss sich ein 7-semesteriges Studium an der chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo ich im Frühling 1950 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb. Anschliessend führte ich neben Assistententätigkeit die vorliegende Arbeit am anorganisch-chemischen Institut unter Leitung von Herrn Professor Dr. W.D. Treadwell aus.

Zürich, Mai 1952

TABELLE II

○	Summenlinie (1)	Einwaage:	Schlammfl.:	Vorbereitung:
△	" (2)	3,0 g	7-10 ⁻⁴ n Lithiumchlorid	zerreiben
●	" (3)	"	"	" , schütteln
		"	"	" , kochen

$$S(\%) = f(\tau)$$

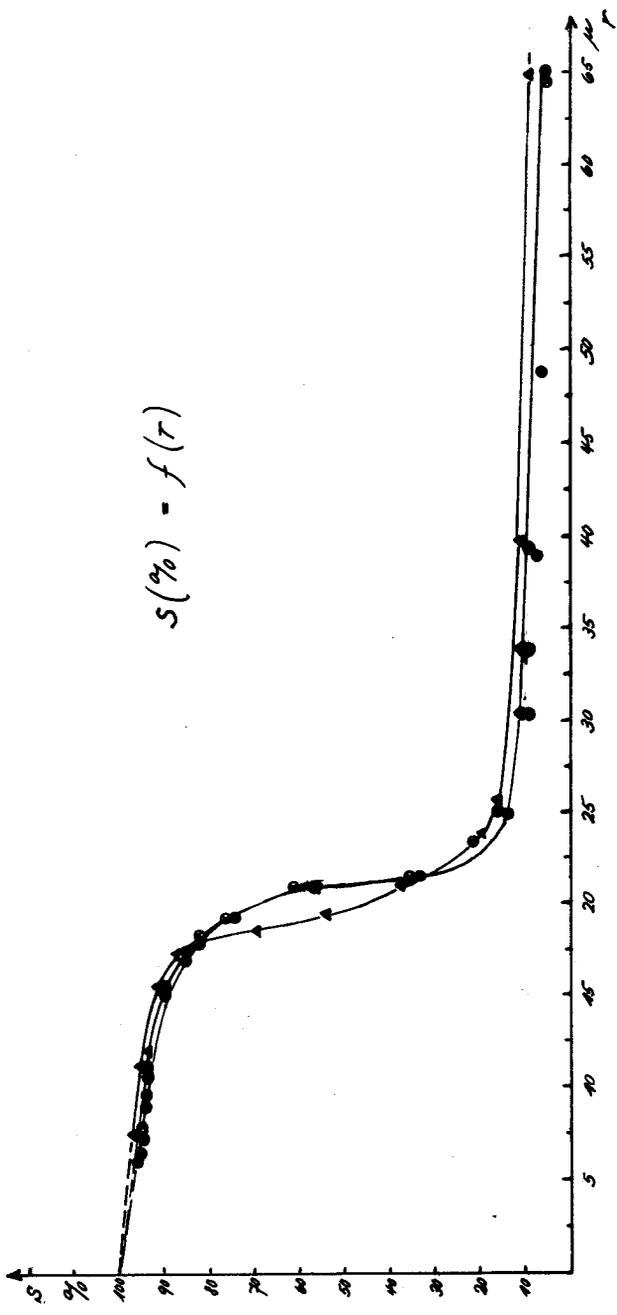


TABELLE III

Einwaage:	Schlammf.:	Vorbereitung:
3.0 g	5 · 10 ⁻² h	Ab-oxolat zerreiben
"	"	" " , schütteln
"	"	" " , kochen

- Summenlinie (4)
- (5)
- ▲ (6)

$$S(\%) = f(r)$$

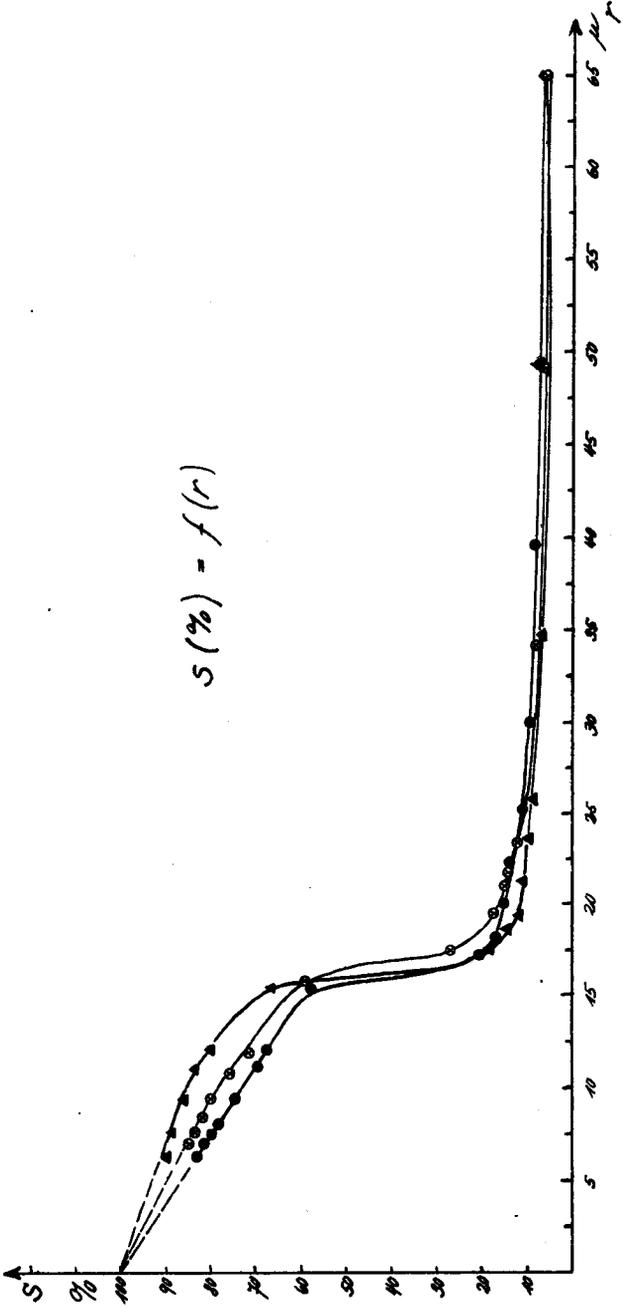


TABELLE III a

●	▲	○	●	●	●
Summenlinie	(4)	(5)	(6)	Einwaage	Schleimfl.
				3.0 g	5.10 ⁻² Na-Oxalat
					Verarbeitung:
					zuerstreiben
					" " , Schütteln
					" " , Kochen

$$S(\%) = f(t)$$

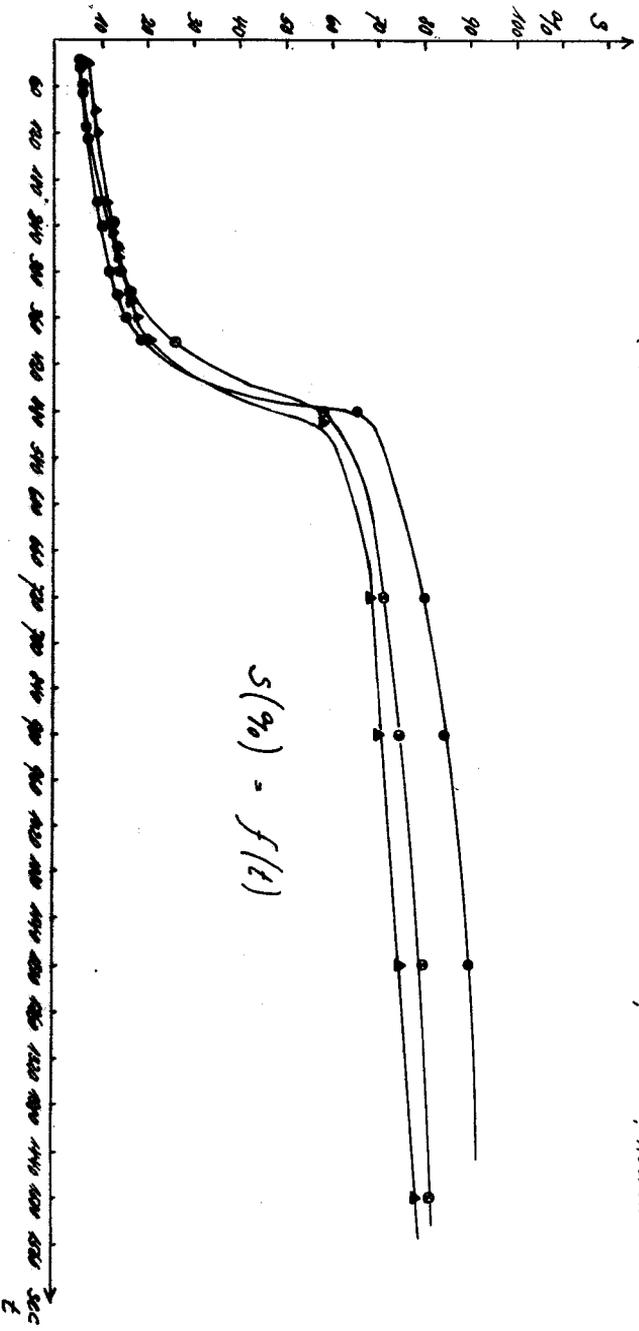


TABELLE IV

Vergleich der prozentualen Zusammensetzungen von Versuch 1, 2 und 3.

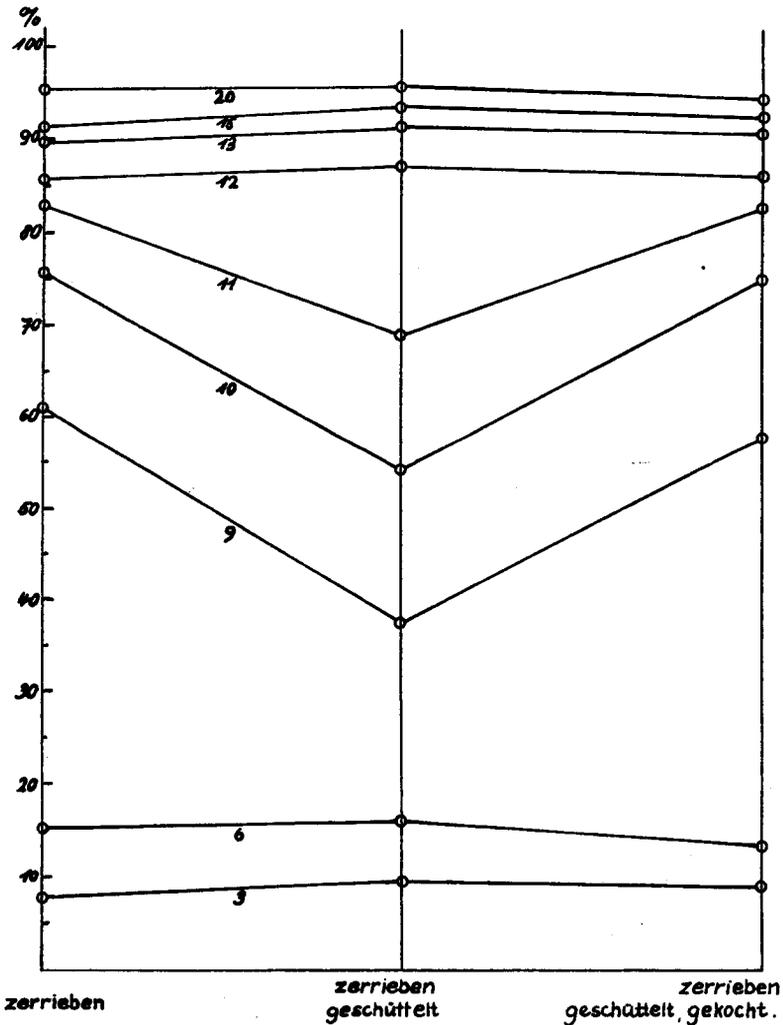
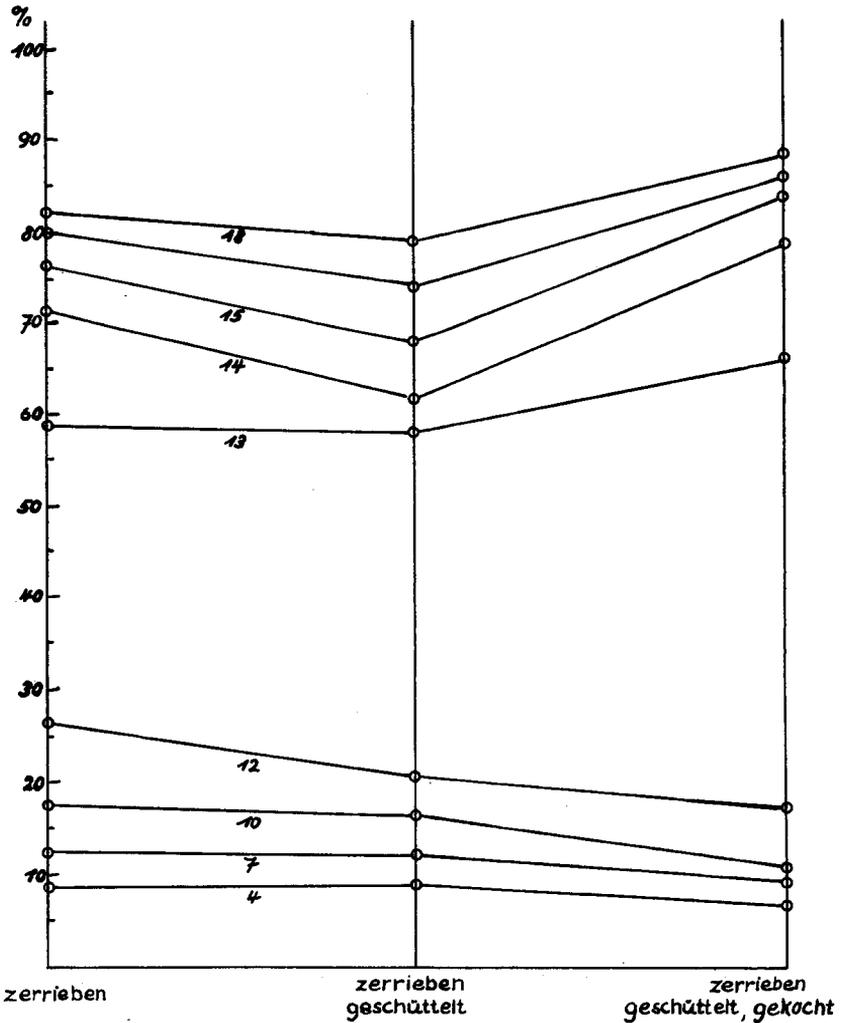


TABELLE \bar{V}

Vergleich der prozentualen Zusammensetzungen von Versuch 4, 5 und 6.



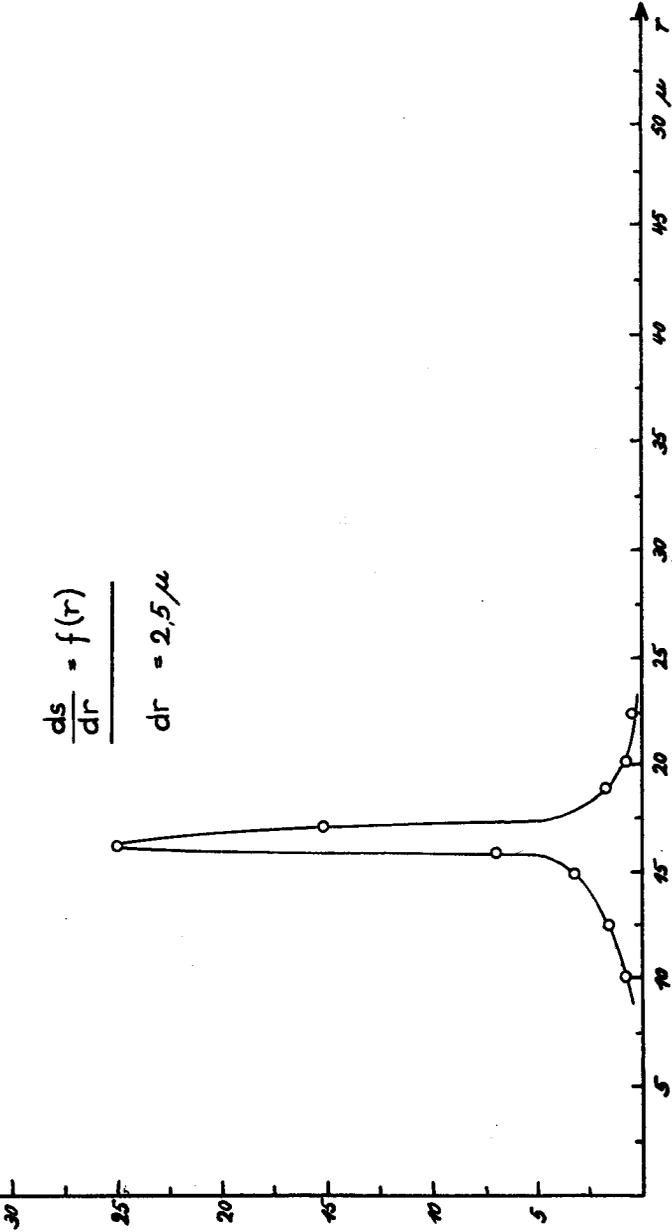
Kornzerteilungskurve \bar{V}_A

Häufigkeit des Auftretens
des Korndurchmessers

$$\frac{dS}{dr} \quad \% / \mu$$

$$\frac{dS}{dr} = f(r)$$

$$dr = 2,5 \mu$$

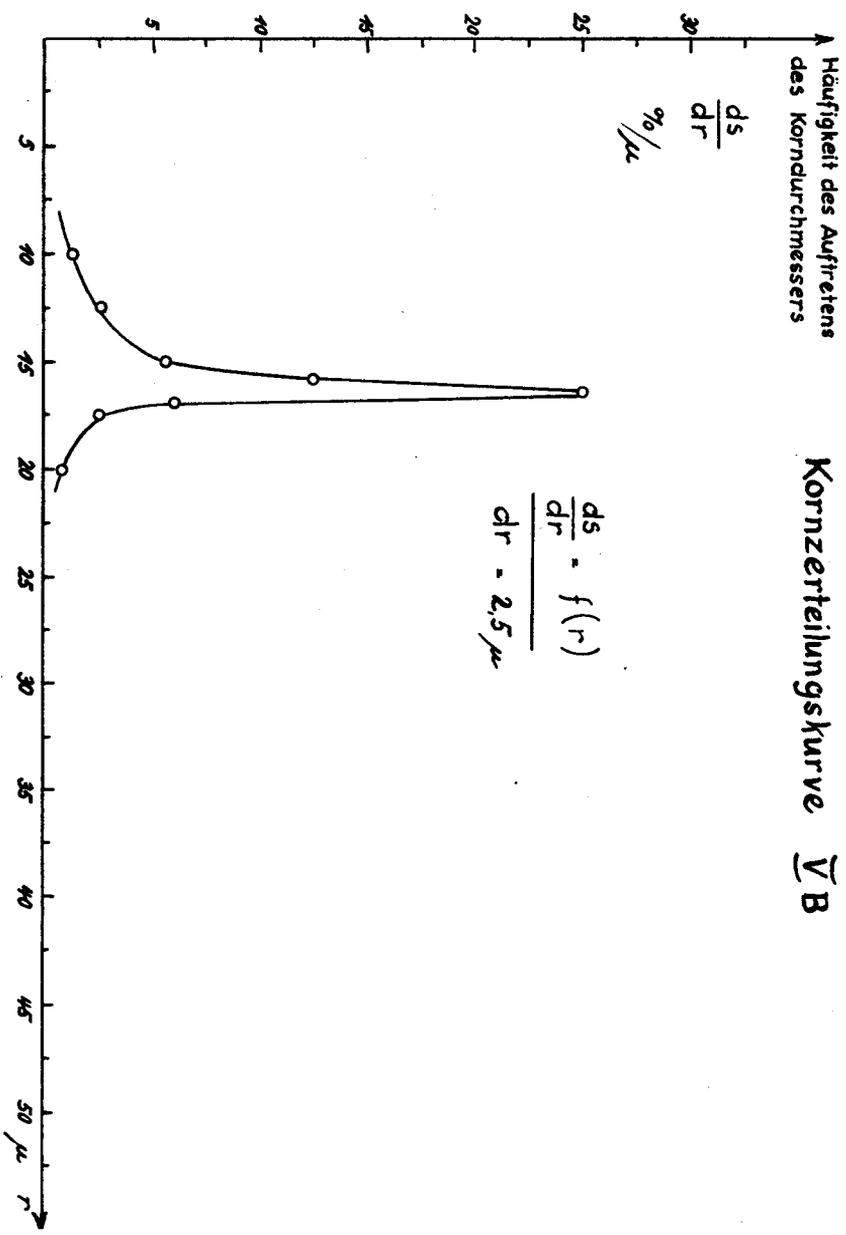


Häufigkeit des Auftretens
des Korndurchmessers

Kornverteilungskurve \bar{V}_B

$$\frac{ds}{dr} \quad \frac{\%}{\mu}$$

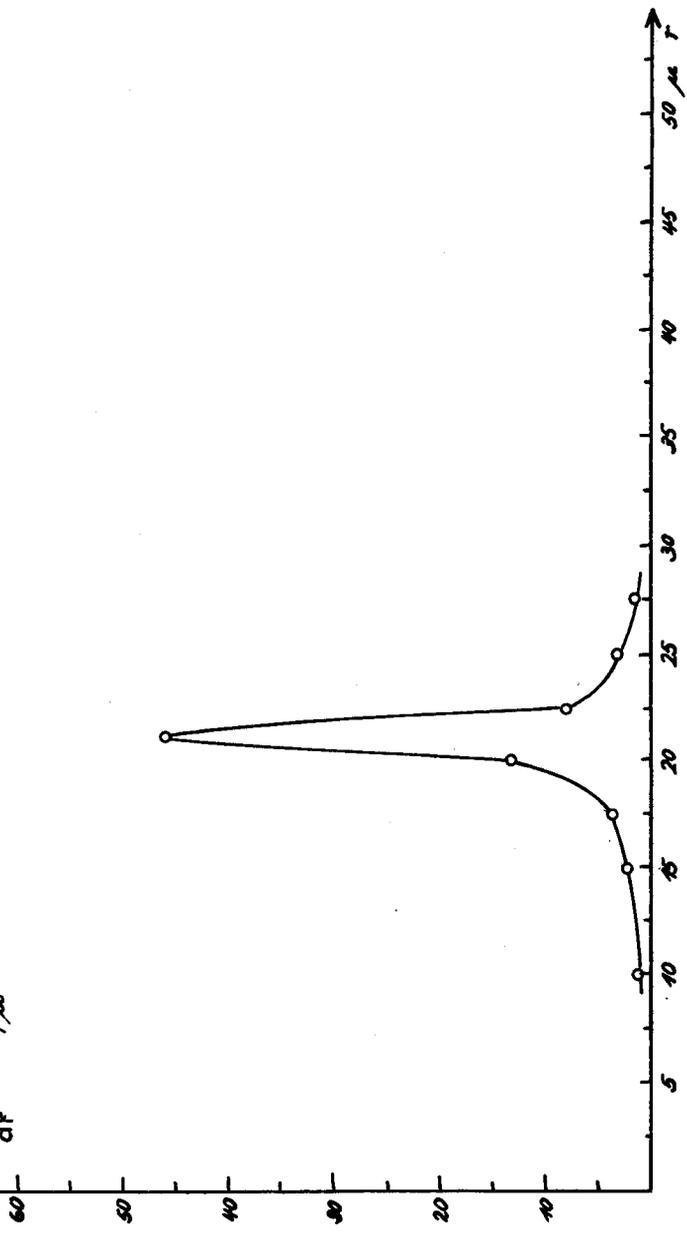
$$\frac{ds}{dr} = f(r)$$
$$dr = 2,5 \mu$$



Kornverteilungskurve \bar{y}_C

A Häufigkeit d. Auftretens
des Korndurchmessers

$$\frac{ds}{df} \quad \%/\mu$$



Kornzerteilungskurve \bar{V}_D

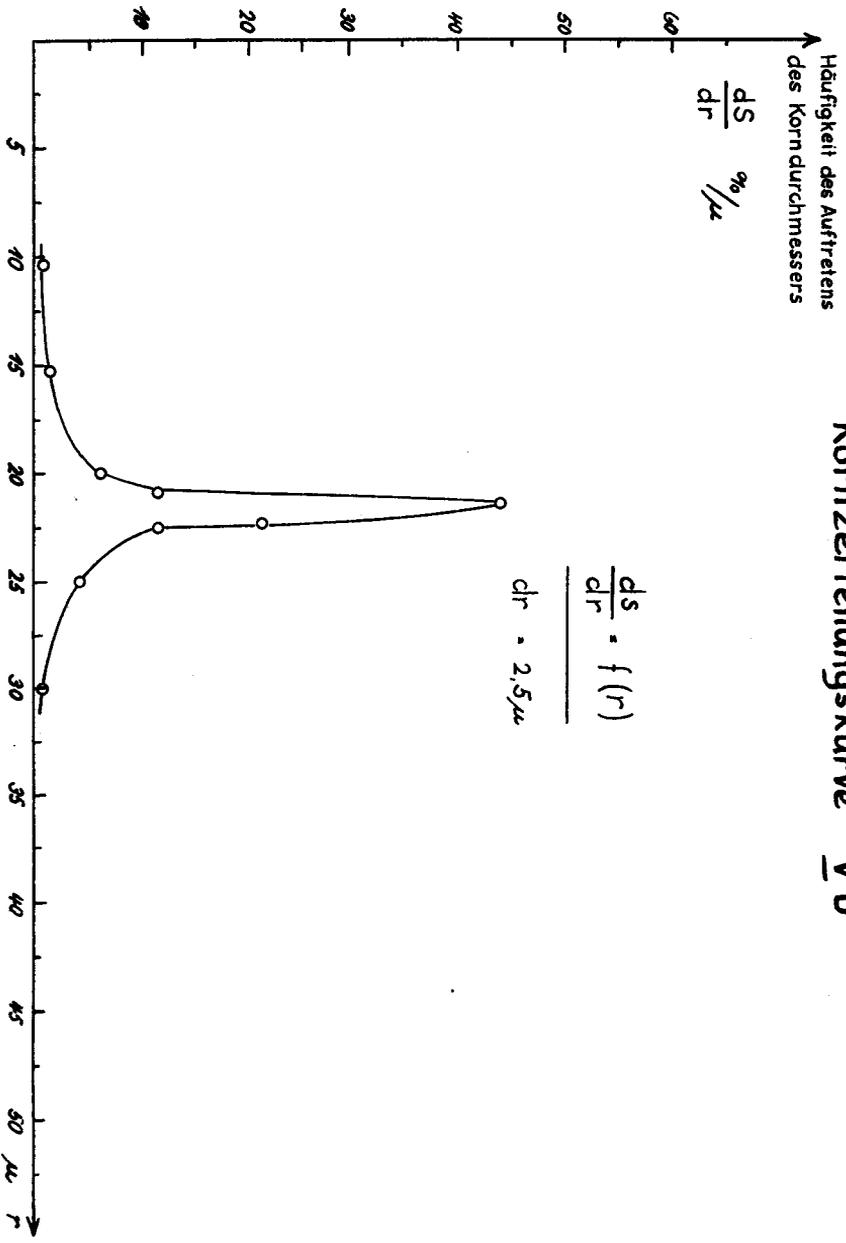


TABELLE VI a

Einwaage: 4,5 g
 Schlammf.: 5 · 10⁻³ Na-Oxalat
 Vorbereitung: zerreiben, schütteln
 Summenlinie (59) 6,0 g
 (58)

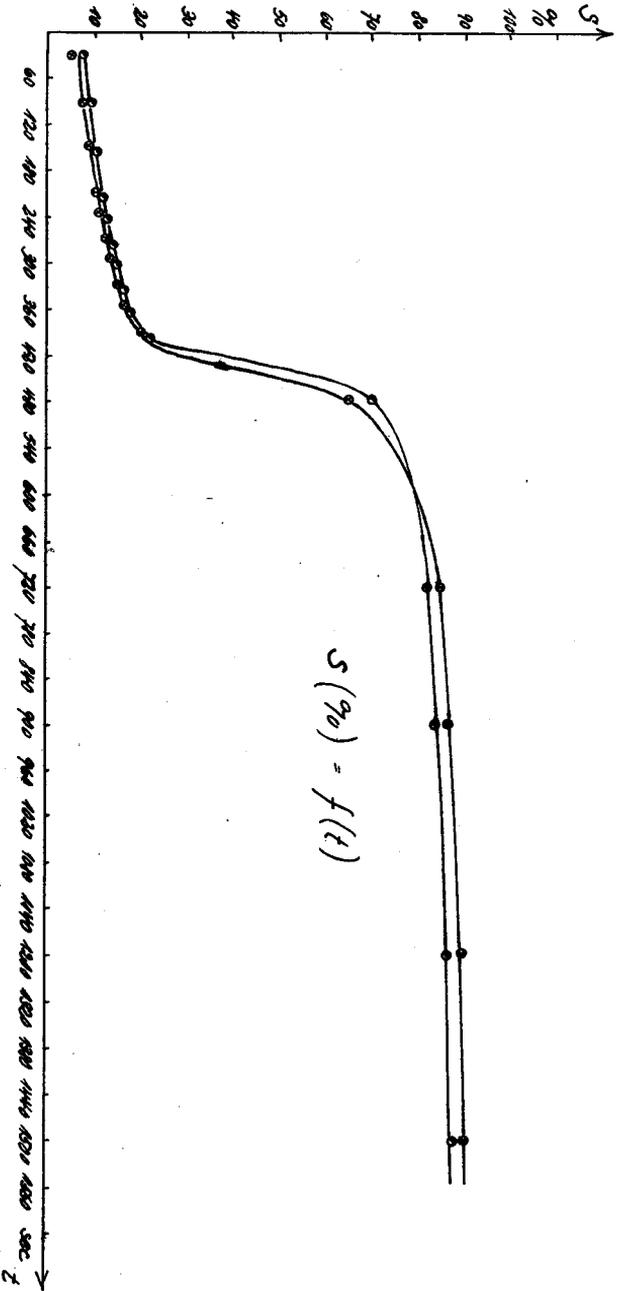


TABELLE VII

•	Summenlinie (5c)	Schlammf.	Vorbereitung:
○	" (5D)	7 · 10 ⁻⁴ Lithiumchlorid	zerreiben, schütteln
		4,59	
		3,59	

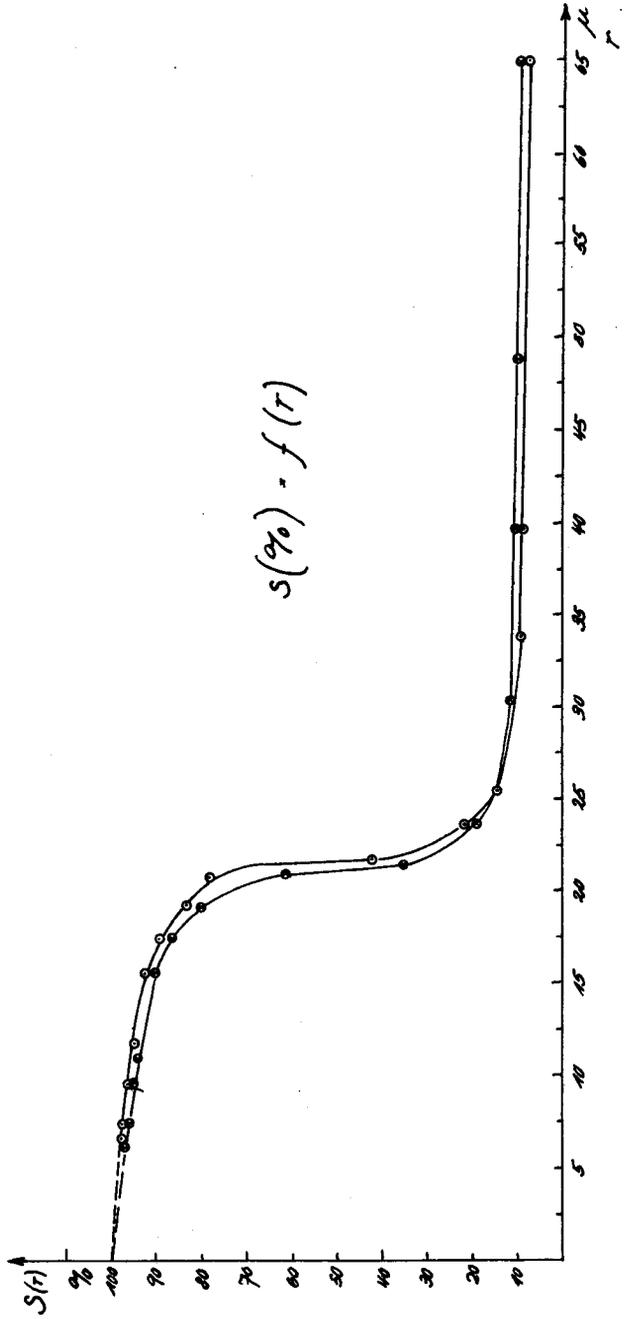
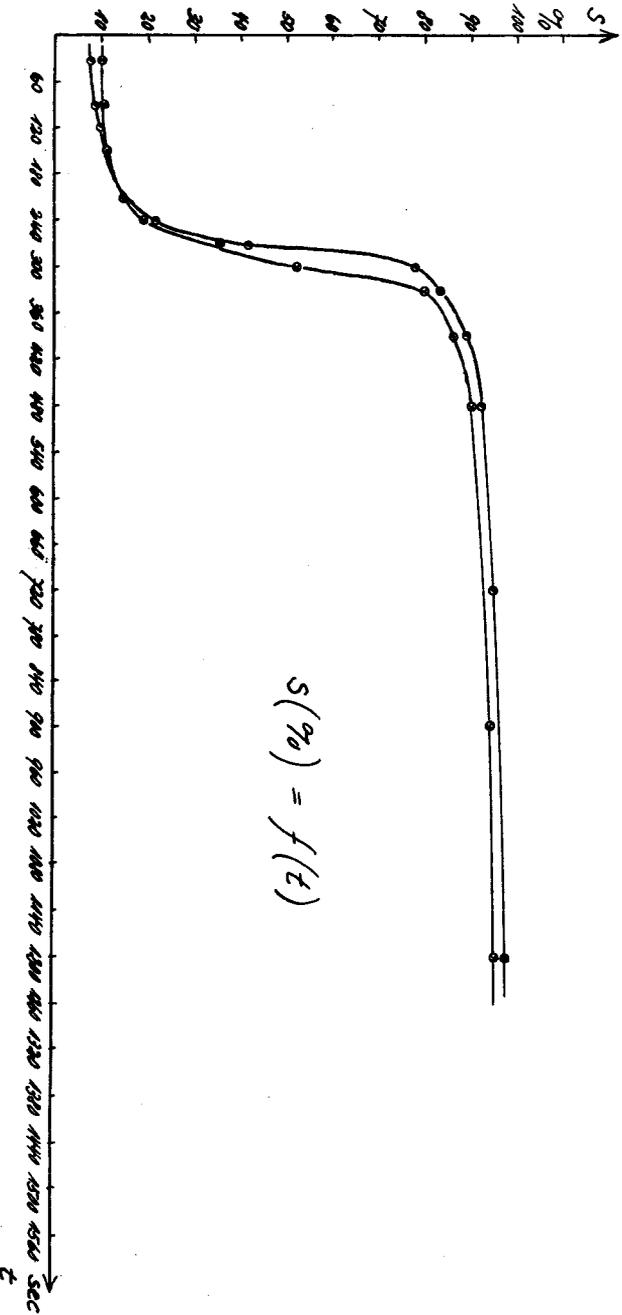


TABELLE VI a

Einwaage: 4,5 g
 3,5 g

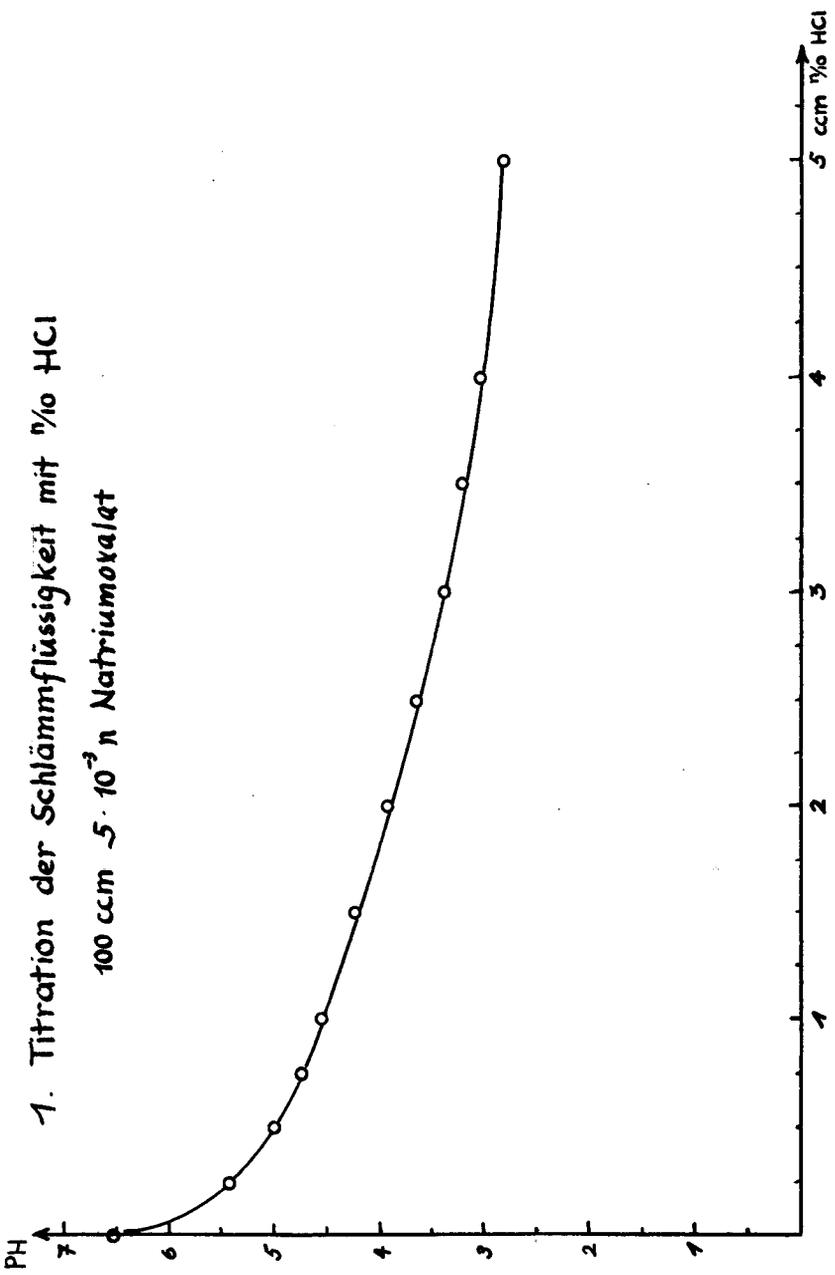
Schlämme: 7,40 g
 Lithumchlorid zerreiben, schütteln



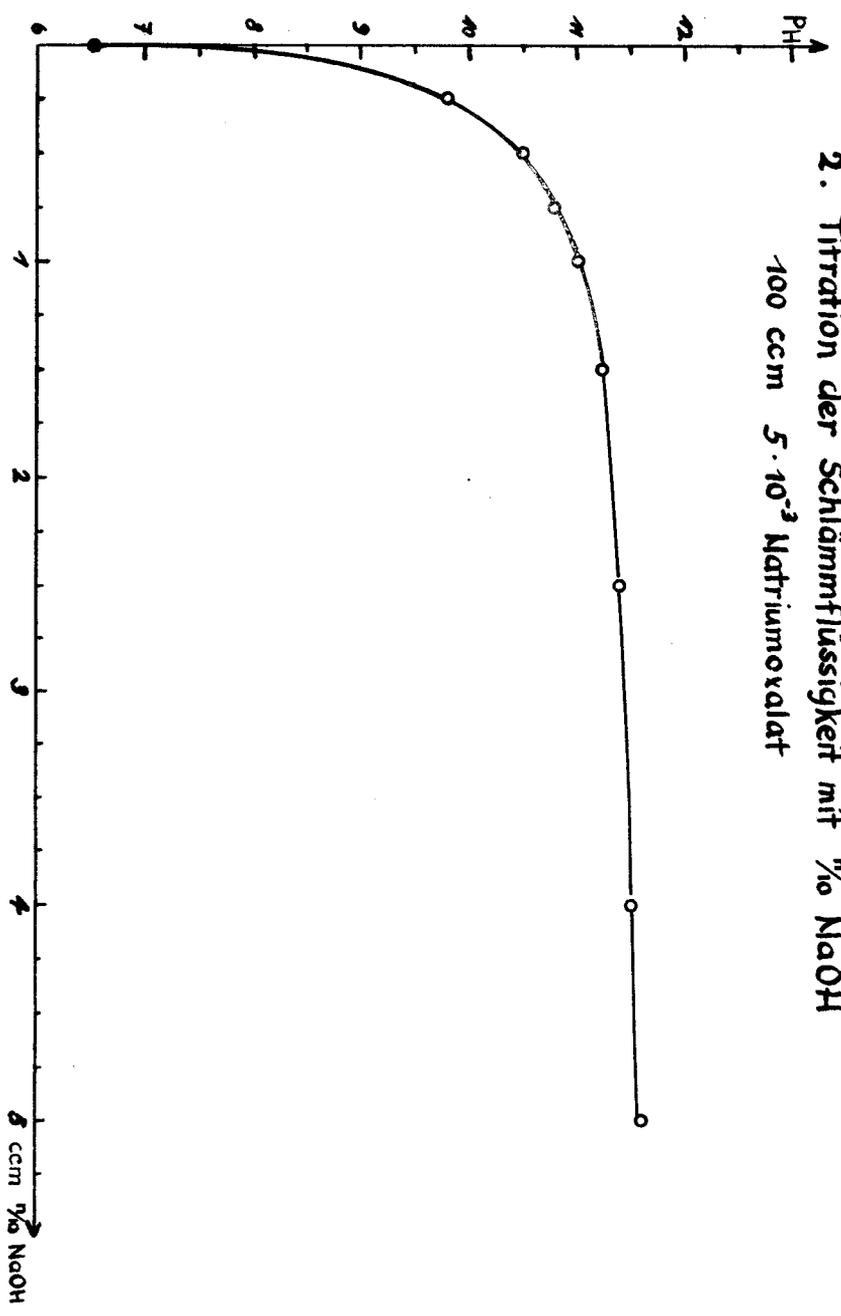
$$S(\%) = f(t)$$

1. Titration der Schlämmlösung mit 1% HCl

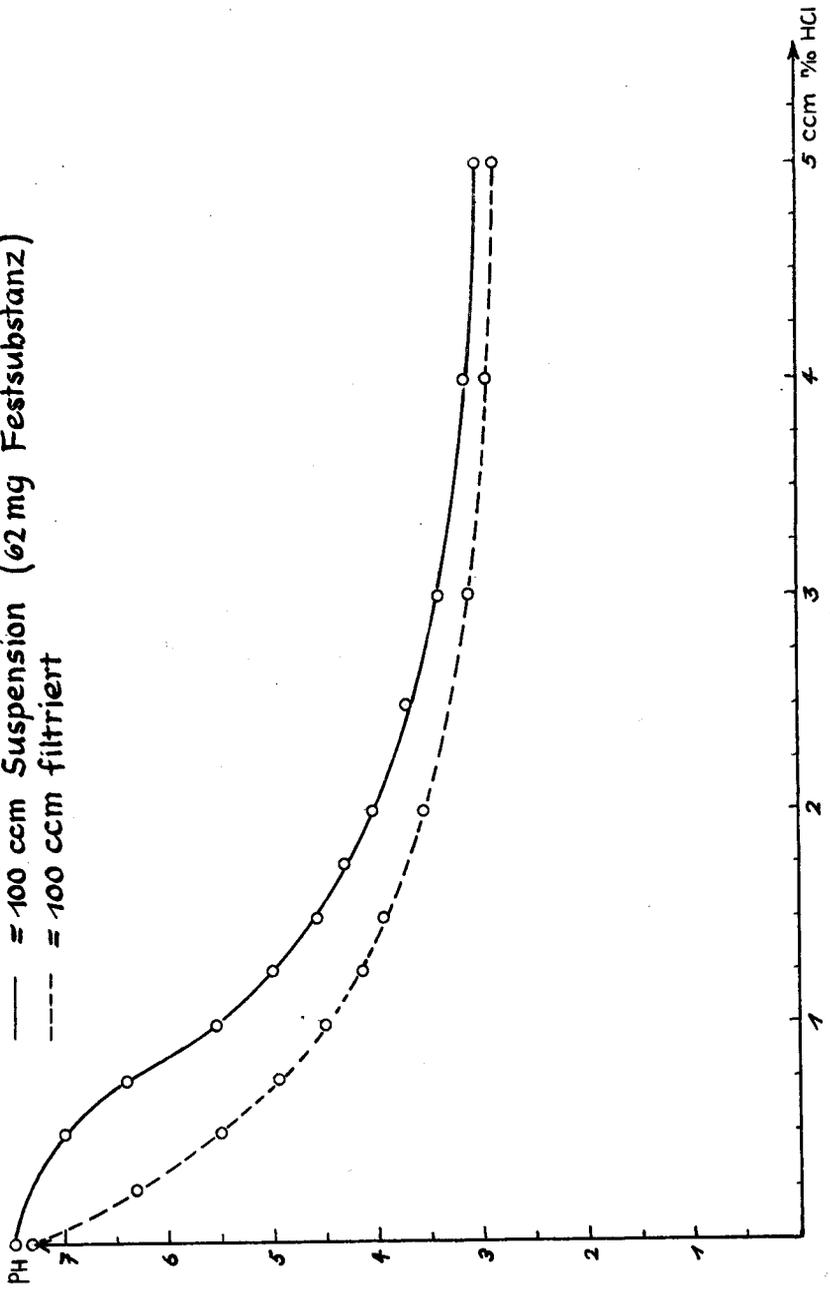
100 ccm $5 \cdot 10^{-3}$ n Natriumoxalat



2. Titration der Schlämmlösung mit % NaOH
100 cm $5 \cdot 10^{-3}$ Natriumoxalat

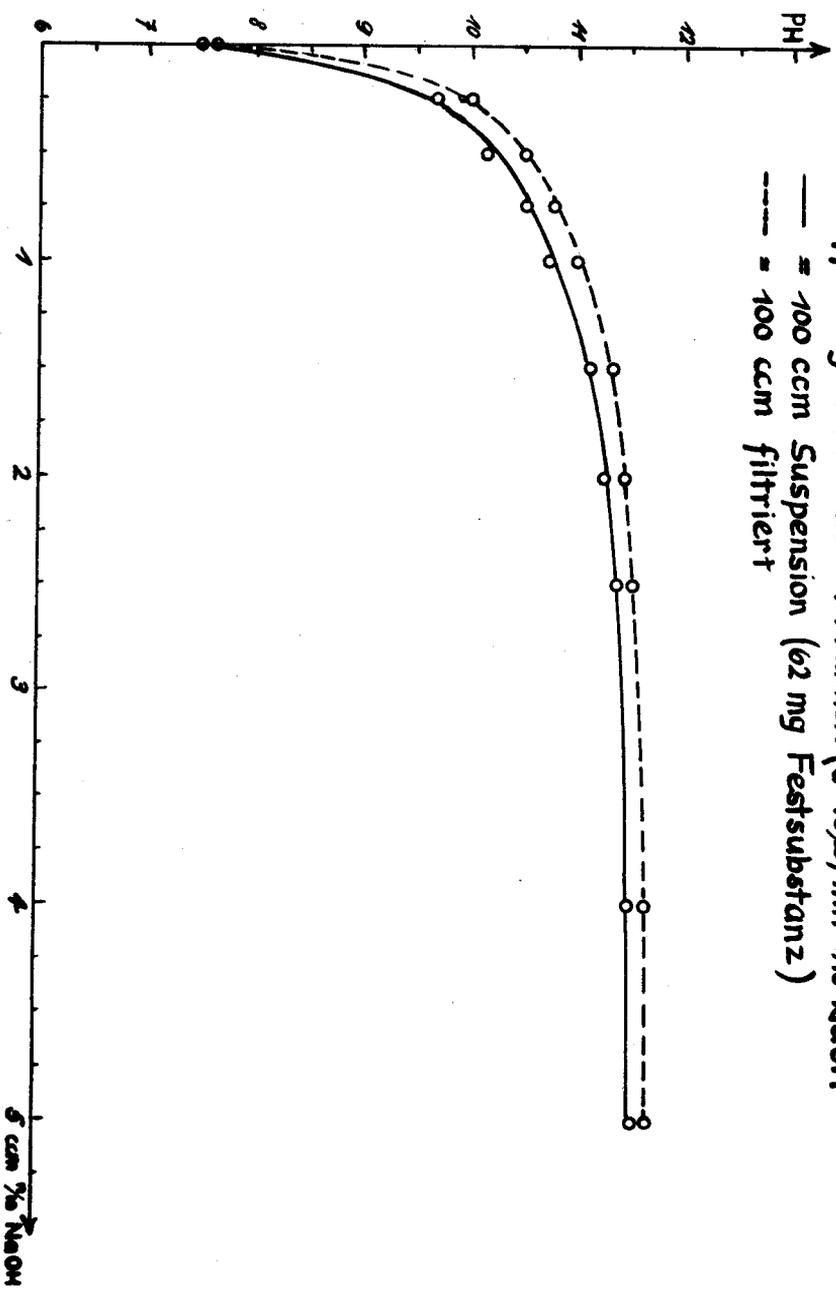


3. Pufferungskurve d. 1. Fraktion (0-16 μ) mit 0,1n HCl
— = 100 ccm Suspension (62 mg Festsubstanz)
--- = 100 ccm filtriert

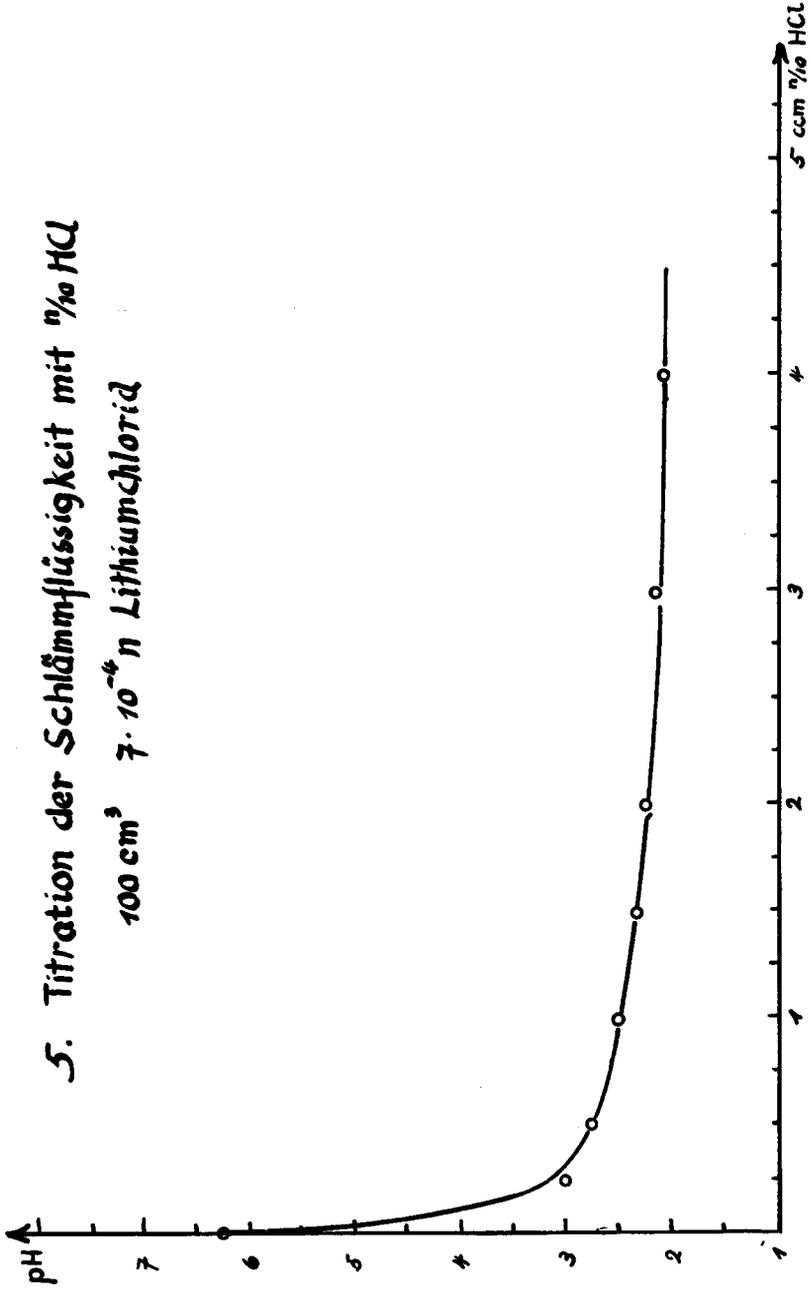


4. Pufferungskurve der 1. Fraktion (0-16 μ) mit % NaOH

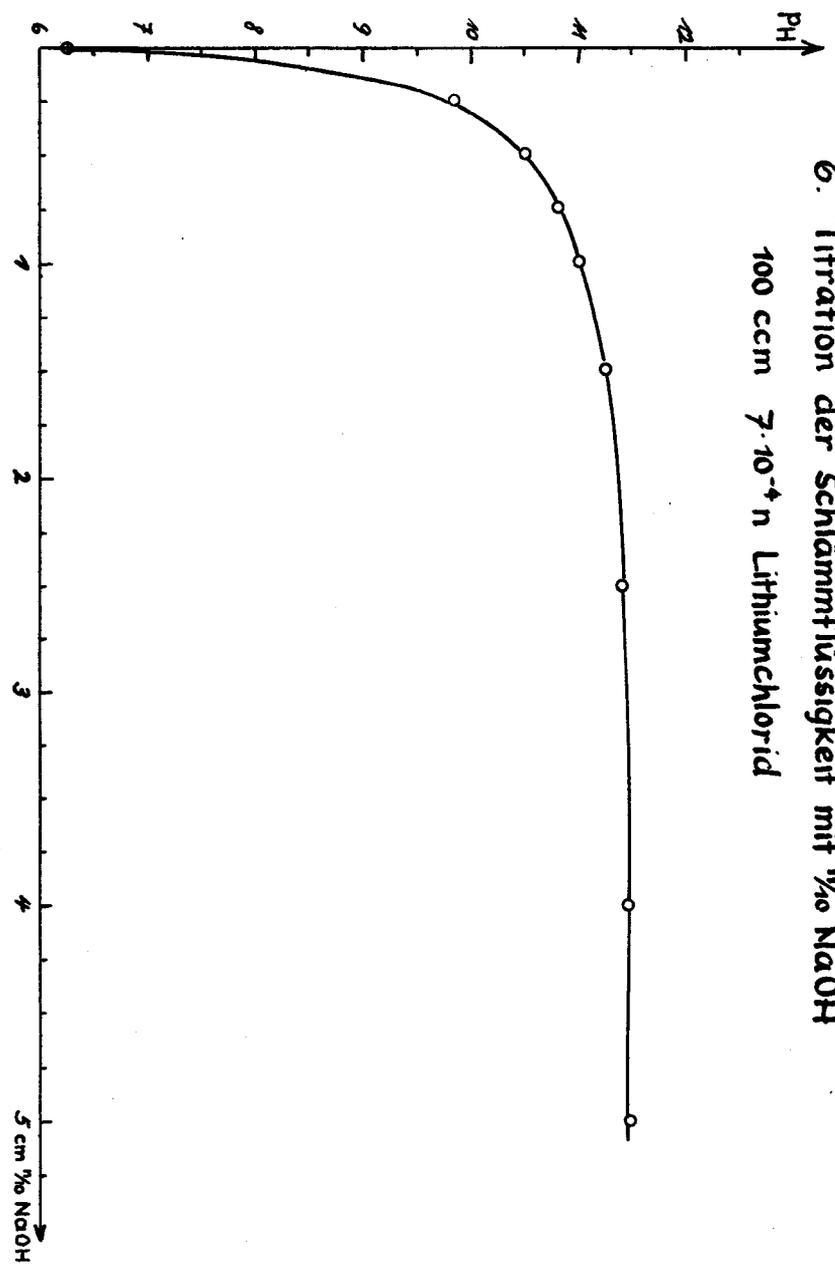
— = 100 ccm Suspension (62 mg Festsubstanz)
 - - - = 100 ccm filtriert



5. Titration der Schlammflüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ HCl
 100 cm^3 $7 \cdot 10^{-6} \text{ n}$ Lithiumchlorid

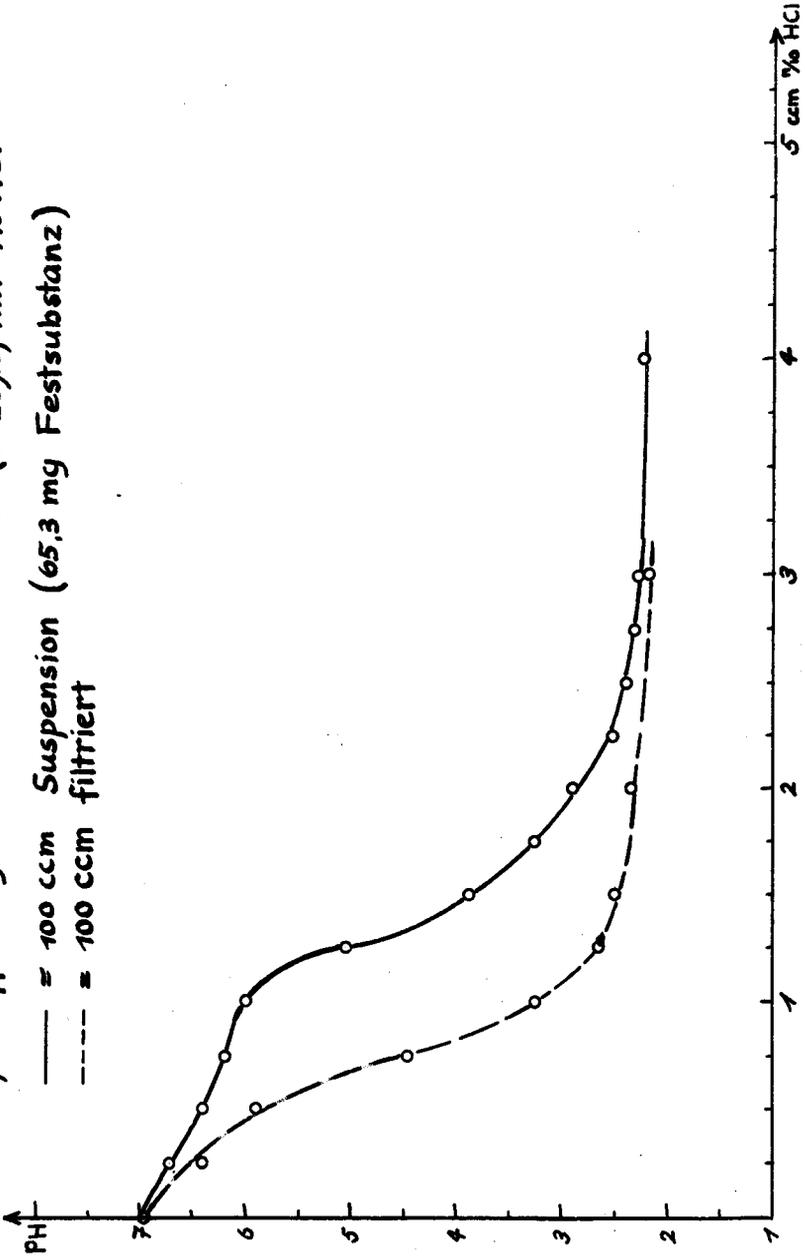


6. Titration der Schlämmlösung mit $\% \text{ NaOH}$
100 cm $7 \cdot 10^{-4}$ n Lithiumchlorid



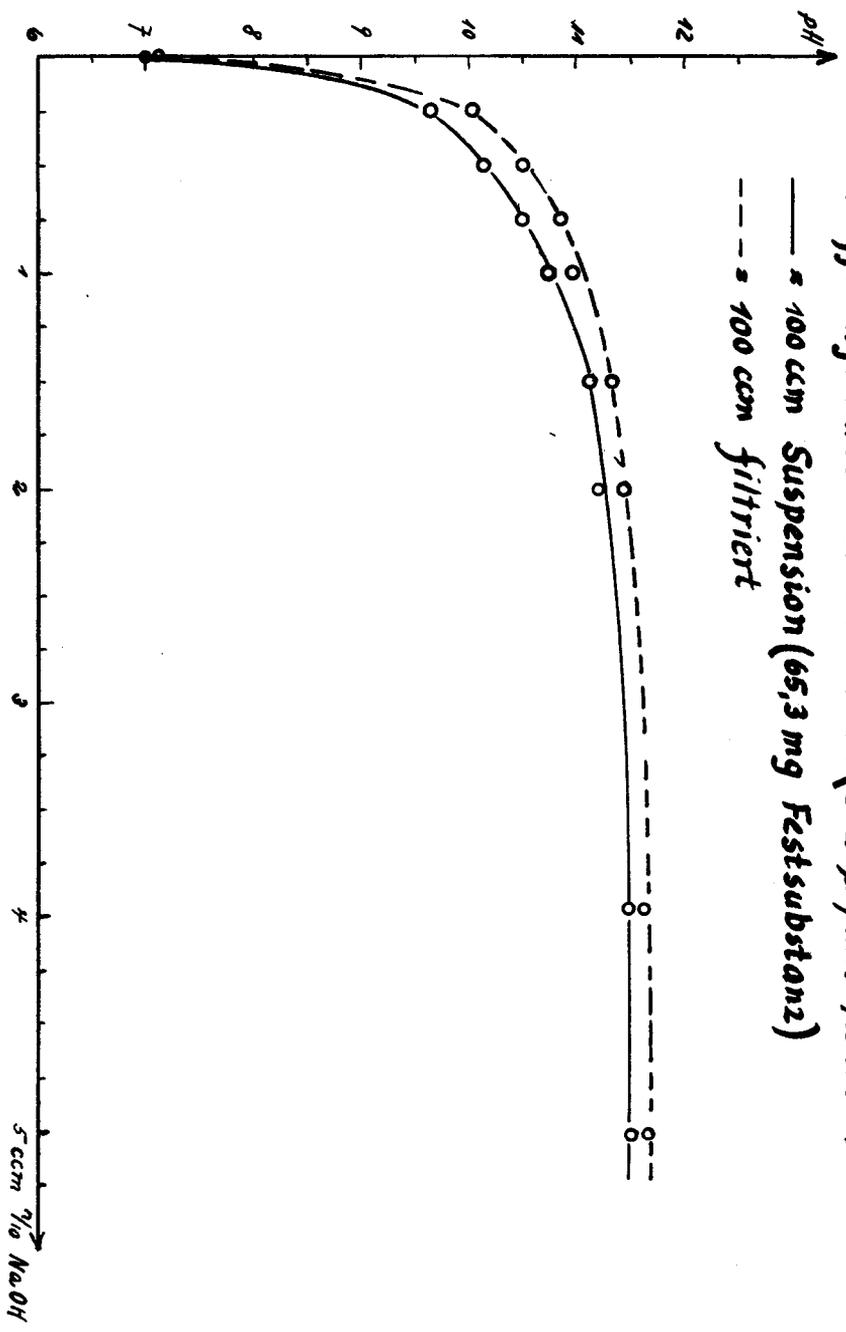
7. Pufferungskurve der 1. Fraktion (0-20 μ) mit $\frac{1}{10}$ HCl

— = 100 ccm Suspension (65,3 mg Festsubstanz)
- - - = 100 ccm filtriert



8. Pufferungskurve der 1. Fraktion (0-20 μ) mit % NaOH

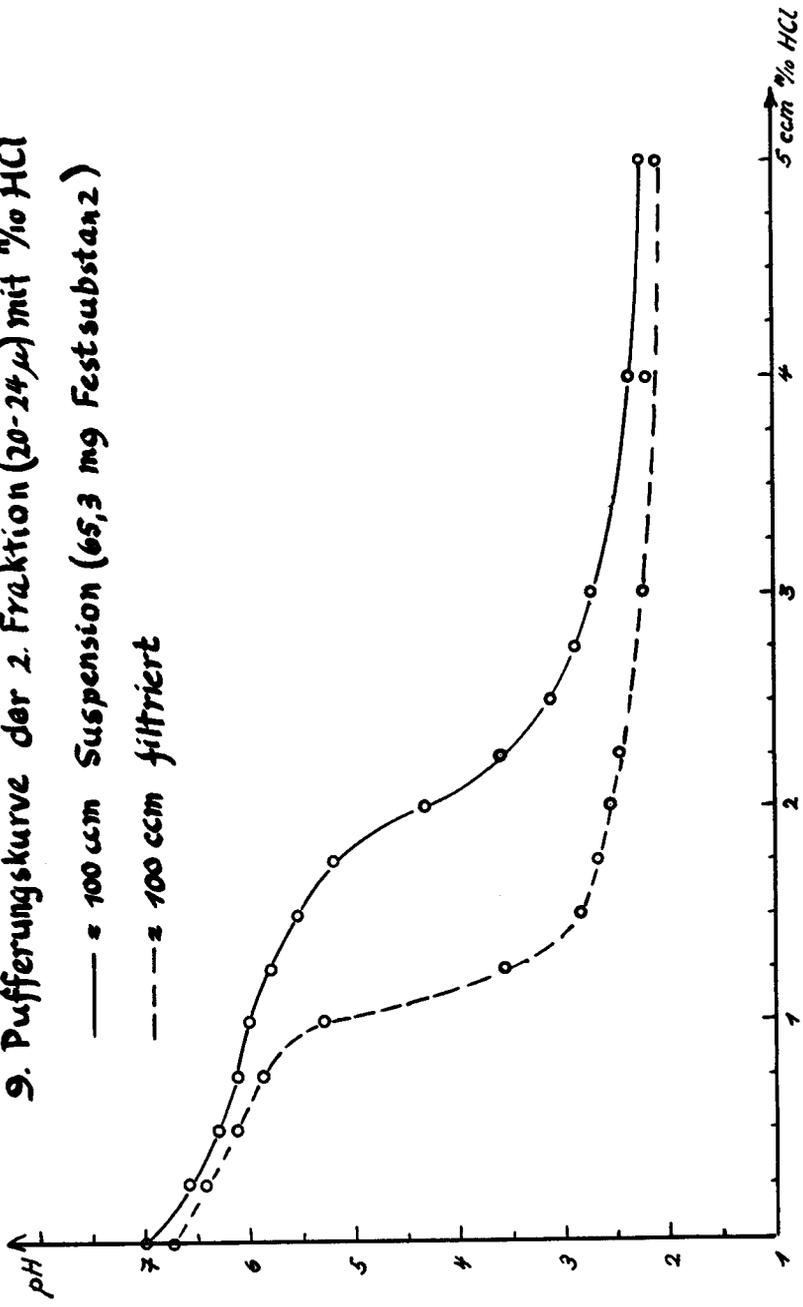
— = 100 cm Suspension (65,3 mg Festsubstanz)
 - - - = 100 cm filtriert



9. Pufferungskurve der 2. Fraktion (20-24 μ) mit 1% HCl

— = 100 μ m Suspension (65,3 mg Festsubstanz)

- - - = 100 μ m filtriert



10. Pufferungskurve der 2. Fraktion (20-24 μ) mit 1% NaOH

— = 100 cm Suspension (65,3mg Festsubstanz)
- - - = 100 cm filtriert

