

Kanälen räumliche Behinderungen erfahren, die natürlich um so stärker werden, je größer und sperriger unter sonst gleichen Verhältnissen die Moleküle sind.

Sollte diese Annahme zutreffen, so müßte man erwarten, daß bei den Filtrationen von Rohrzuckerlösungen durch verschiedene Membranen neben dieser behinderten Durchlässigkeit auch eine Anreicherung der Zuckermoleküle im Aufguß, d. h. eine Siebwirkung bewirkt würde.

In der nächsten Mitteilung beschreiben wir die Versuche, die wir zwecks Feststellung einer Siebwirkung ausgeführt haben.

### C. Zusammenfassung.

#### I.

1. Die Membranen erleiden in allen untersuchten Lösungen — von Elektrolyten wie Nichtelektrolyten — reversible Längenschrumpfungen, die linear mit der Konzentration wachsen. Schrumpfungen der Membrandicke von mehr als  $1 \mu$  konnten nicht beobachtet werden (Br u k n e r).

2. Die spezifische Durchlässigkeit der Membranen für schwachkonzentrierte Elektrolytlösungen ist stets größer als die für reines Wasser. In einigen Fällen wachsen die D. d.  $\eta$ -Werte mit wachsender Konzentration (NaCl, KCl), in anderen Fällen nehmen sie ab, durchlaufen ein Minimum und steigen wieder an (CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, HCl). In einem Einzelfall (BaCl<sub>2</sub>) ist in einem ziemlich großen Konzentrationsbereich die spezifische Durchlässigkeit ebenso groß wie für reines Wasser.

In zwei Fällen (Na-Azetat, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ist von

bestimmten Konzentrationen ab die spezifische Durchlässigkeit kleiner als für reines Wasser.

3. Für Rohrzuckerlösungen zeigen die Membranen in einem weiten Konzentrationsbereich dieselbe spezifische Durchlässigkeit wie für reines Wasser, doch werden die D. d.  $\eta$ -Werte von 0,4 bis 0,6 molarer Lösung an mit wachsender Konzentration kleiner.

4. Mit abnehmendem Wassergehalt der Membranen werden die Unterschiede der D. d.  $\eta$ -Werte für 1 n HCl-Lösung und für reines Wasser kleiner. Auch bei Rohrzuckerlösungen scheint derselbe Effekt aufzutreten.

5. Je größer der hydrostatische Druck bei der Filtration ist, desto kleiner werden für HCl-Lösungen die spezifischen Durchlässigkeiten, jedoch sinken sie für die verwendeten Membranen nicht auf die spezifische Durchlässigkeit für reines Wasser herab.

#### II.

1. Die Aenderung der spezifischen Wasserdurchlässigkeit mit der Elektrolytkonzentration wird auf Aenderungen des elektrokinetischen Potentials zurückgeführt. Je kleiner dieses wird, desto kleiner wird die Polarisation der Wasserdipole und desto größer die spezifische Wasserdurchlässigkeit.

2. Die Beobachtungen, daß in konzentrierteren Lösungen von Elektrolyten bzw. Nichtelektrolyten die D. d.  $\eta$ -Werte kleiner sind als für reines Wasser, erklären sich aus den Vorstellungen, daß durch Ionenadsorption das  $\zeta$ -Potential verstärkt wird bzw. daß der Durchtritt der gelösten Moleküle mit steigender Konzentration räumlich behindert wird.

## Ueber die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten).

Von A. H. M. Andreasen, unter Mitwirkung von J. Andersen.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Mörtel, Glas und Keramik der Kgl. techn. Hochschule zu Kopenhagen.)

(Eingegangen am 23. November 1929.)

### Einleitung.

Die Beziehung zwischen dem Kornzwischenraum und der Kornzusammensetzung (d. h. Kornabstufung) eines Produkts sind im Laufe der Zeit bei zahlreichen Gelegenheiten Gegenstand von Untersuchungen sowohl theoretischer wie experimenteller Art gewesen. Dies hat seine Ursache vor allem in dem bedeutenden technischen Interesse, welches eine Reihe hierher

gehöriger Probleme besitzen, und es ist denn auch innerhalb bestimmter Bezirke der technischen Literatur, daß wir diese Verhältnisse behandelt vorfinden. Eine Reihe typischer Gebiete, wo das Problem Kornabstufung-Kornzwischenraum hineinspielt, finden wir demnach innerhalb der Technik der Baumaterialien überall, wo es sich darum handelt, ein Produkt aus Füllmaterial und Bindemittel herzustellen. Hier

kommen in Betracht die meisten Arten von Kunststeinen, wie Kalksandsteinen, Silikasteinen und Chamottesteinen, in welchen letztgenannten doch oft der Füllstoff rechtmäßig als Magerungsmittel aufzufassen ist. Danach die meisten Mörtel, mitsamt Beton; ferner die Materialien, die zum Wegebau verwandt werden, ob nun die Rede von Gruswegen oder von Wegen mit bituminösen Bindemitteln ist. Auch bei anderen Gelegenheiten, wo es sich um Füllstoffe handelt, haben die Zwischenraumverhältnisse Interesse. Weiterhin ist das Problem Kornabstufung-Kornzwischenraum von Bedeutung bei der Anwendung verschiedener Gießformmaterialien (Formsand) und bei dem Betrieb verschiedener Kamm- und Schachtöfen, wo bald die dichtest mögliche Füllung mit Rücksicht auf die Ausnutzung des Kammerraums und bald die für gute Zugverhältnisse notwendige freie Passage zwischen den Teilen des Beschickungsmaterials hervor- gebracht werden soll. Auch bei der Ausnutzung von Transportmitteln (Schiffe und Wagen), bei Abrechnung nach Raumgehalt usw., haben die Zwischenräume Interesse; ferner bei Filtermaterialien, Isolationsstoffen, Erdböden, Streichfarben usw.

In einigen der oben genannten Fälle strebt man einem passenden losen Gefüge bei dem betreffenden Produkt zu, z. B. bei Formsand und Filtermaterialien; aber bei der weitaus überwiegenden Anzahl Fälle, wo man dem Kornzwischenraum gegenüber einzugreifen wünscht; handelt es sich jedoch darum, eine so große Dichte wie möglich bei dem betreffenden Material zu erzeugen. Dies gilt z. B. von den meisten Baumeralien, indem deren Stärkeigenschaften allgemein mit der Dichte wachsen. Bei feuerfesten Materialien wird die Dichte im allgemeinen auch auf andere wichtige Eigenschaften, wie Schlackenbeständigkeit und Wärmeleitvermögen einwirken. Endlich wird bei dem dichtesten Material die nötige Menge Bindemittel, subs. Mörtelstoff, oftmals am geringsten sein, wenn auch die Oberfläche des Füllmaterials hier einspielt. Größte Dichte bedeutet hier daher oft eine Ersparnis, und bei Wegen wird das dichteste Gefüge weiterhin die größte Stabilität bewirken. Demnach finden wir auch innerhalb der Baumaterialientechnik, speziell innerhalb des Betonbauwesens, die weit überwiegende Anzahl Untersuchungen, die zur Beleuchtung des Problems: Kornabstufung — Kornzwischenraum vorgenommen worden sind <sup>1)</sup>.

Während die meisten Untersuchungen das Problem durch rein praktische Versuche zu be-

leuchten suchen, weil es oft Materialien von rein lokalem Interesse sind, die hier zur Anwendung kommen, gehen eine Anzahl Arbeiten <sup>2-5)</sup> darauf aus, durch theoretische Erwägungen zu einer Lösung zu kommen. In allen diesen Arbeiten scheint das Interesse einzig darauf konzentriert zu sein, herauszubringen, welche Kornzusammensetzung die größte Dichte ergibt und bei allen Fällen gründen sich die Betrachtungen auf ein ursprüngliches Material aus gleich großen Kugeln, die nach einem geordneten System aufgebaut sind, z. B. in den Ecken eines kubischen oder tetraedrischen Raumbgitters sitzend. Die Räume zwischen den so geordneten, sich berührenden, gleich großen Kugeln werden dann systematisch mit Kugeln einer neuen, durch die Form dieser Räume bestimmten Größe ausgefüllt und so weiter, worauf versucht wird, die auf diese Weise erhaltenen Resultate auf allgemeine Kornmaterialien überzuführen.

Indessen ist ein so aufgebautes Produkt außerordentlich verschieden von den wirklich vorkommenden Materialien. Zunächst handelt es sich hier niemals um Kugeln, geschweige denn gleich großen Kugeln, die in einem geordneten System aufgebaut sind. Im großen und ganzen sind geordnete Kornsysteme, ja selbst solche, wo erst die größten Körner an ihren Platz gebracht und dann das feinere Material zwischen diese Körner hineingefüllt sind, in der Praxis auch recht selten, ebenso wie die Fähigkeit der Körner, sich selbst in ein dichteres System umzumischen (vgl. weiter unten) recht minimal ist. Auf Grund von Annahmen, die sich direkt auf die in der Praxis am meisten vorkommenden Verhältnisse stützen, scheint es, als ob bisher keine theoretischen Betrachtungen über die Beziehung zwischen Kornzwischenraum und Kornabstufung angestellt worden sind. Im folgenden Fall soll indessen versucht werden auf diesem Wege zu einem Resultat zu kommen:

#### Theoretisches.

Wir wollen also davon ausgehen, daß ein Produkt aus losen Körnern vorliegt, wo alle Korngrößen unter einer gewissen Grenze repräsentiert sind, und daß diese Körner beim Auf-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Graf, Der Aufbau des Mörtels und Betons (Berlin 1927) — ferner Grün, Der Beton (Berlin 1926), samt Kerkhof, Asphalt- und Teerstraßen (Berlin 1929).

<sup>2)</sup> Martens, Mitt. aus der Kgl. techn. Versuchsanstalt zu Berlin (1897), 89.

<sup>3)</sup> Kiehne, Tonind.-Zeitung 41, 181 (1917).

<sup>4)</sup> Vieser, Zement 15, 619 (1926).

<sup>5)</sup> Friesecke, Das Betonwerk 1927, Nr. 40–42.

bau des Produktes nicht in irgendeiner Ordnung sich vorfinden. Von der Kornform setzten wir nur voraus, daß sie unabhängig von der Korngröße ist, d. h. daß die kleinen Körner durchweg nicht mehr splittrig, flach, abgerundet oder so sind als die großen Körner.

Bei der Betrachtung, die nun angestellt werden soll<sup>6)</sup>, wollen wir das von der Geometrie bekannte Aehnlichkeitsprinzip anwenden, das ich übrigens anderenorts<sup>7)</sup> bei einer Analyse des Bruchphänomens auf Grund der Verteilung der Stoffmenge auf die verschiedenen Korngrößen in zerkleinerten Produkten in Anwendung zu bringen versucht habe. Ich habe dort die Bezeichnungen Bruchbild und Zerkleinerungsbild eingeführt. Analog mit dem dort Angeführten können wir nun für jedes Produkt von losen Körnern, in welchem die Kornform unabhängig von der Korngröße ist, den Begriff aufstellen: Körnungsbild des betreffenden Produkts, indem wir dieses als die Charakteristik (Kennlinie) des Produkts in einem solchen Maßstab abgebildet definieren, daß die größte im Produkt vorkommende Korngröße als Einheit für Korngröße gewählt ist. Wir können hiernach zwei Produkte von gleicher Kornform als ähnlich bezeichnen, wenn sie dasselbe Körnungsbild haben, was im übrigen zwanglos gesprochen dadurch ausgedrückt werden kann, daß Photographien der beiden Produkte ganz gleich aussehen, wenn deren Maßstäbe sich umgekehrt wie die Größe der größten Körner der beiden Produkte verhalten.

Wir werden nun zu Anfang folgende Aufgabe zu lösen versuchen: Wie soll sich die Stoffmenge in einem Produkt auf die verschiedenen Korngrößen verteilen (d. h. wie soll das Körnungsbild des Produkts sein), damit man dadurch, daß man auf passende Weise größere Körner zusetzt, ein Produkt erhalten kann, das mit dem ursprünglichen ähnlich ist (d. h. ein Produkt mit unverändertem Körnungsbild)? Von vornherein können wir wohl nicht wissen, ob es überhaupt ein solches Produkt gibt, oder im bejahenden Falle ob es mehrere gibt und dann, von welcher Art die Mannigfaltigkeit solcher Produkte ist. Um die Stoffverteilung auf die verschiedenen Korngrößen in dem betrachteten Produkt zu beschreiben, wird auch bei dieser Gelegenheit die Charakteristik  $C(k)$  — d. h. die Kurve, die abbildet, ein wie großer Bruchteil des betreffenden Produkts von kleinerer Korn-

größe als  $k$  ist, als Funktion von  $k$  — sich besonders gut geeignet erweisen (vgl. Fig. 1).

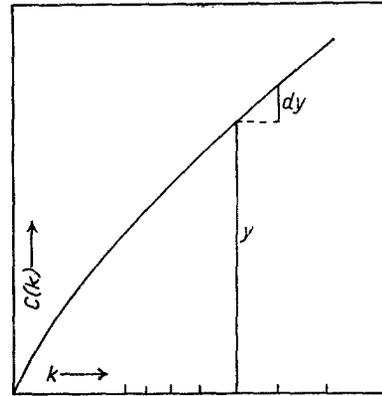


Fig. 1

Nun kann indessen jedes Kornprodukt ohne einschränkende Voraussetzungen als aus Kornfraktionen aufgebaut aufgefaßt werden, in denen die Körner jedesmal, wenn wir zur nächsten Fraktion übergehen, der Größe nach springen wie die Glieder einer Quotientreihe. Kehren wir jetzt zu unserer Stoffmenge  $y$  zurück, in der die größte Korngröße  $k$  ist und von der wir voraussetzen, daß die Kornverteilung gerade die gesuchte ist, so sieht man infolge des Aehnlichkeitsprinzips ein, daß die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß die Aehnlichkeit bewahrt wird, wenn wir allmählich passende Mengen der größeren Fraktionen hinzusetzen, sein wird, daß diese Mengen bei jeder neuen Fraktion einen gewissen Bruchteil  $q$  der vor dem Zusetzen der Fraktion vorhandenen Stoffmenge ausmachen. Die obenerwähnte Bedingung kann mathematisch auf folgende Weise formuliert werden: Daß man sich das Produkt zusammengesetzt denkt aus Fraktionen, in denen die Korngröße nach einer Quotientreihe wächst, drücken wir dadurch aus, daß wir die Korngröße differential mit der Größe  $dl \cdot k$  wachsen lassen. Hiernach wird die pro Sprung zuzusetzende Stoffmenge  $dy/dl \cdot k$ , und diese Menge soll also stets gleich  $qy$  sein, d. h. man bekommt folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dy}{dl \cdot k} = qy,$$

die gelöst ergibt:  $y = C k^q$ , (1)  
wo  $C$  eine Integrationskonstante ist, die dadurch bestimmt wird, daß die ganze betrachtete Stoffmenge z. B. ein Kilogramm ausmachen soll, d. h.  $1/C = k_2^q$ , wo  $k_2$  die im Produkt vorkommende maximale Korngröße ist.

<sup>6)</sup> Vgl. Andreasen, Kemisk 9, 107 (1928).

<sup>7)</sup> Andreasen, Kolloidchem. Beih. 27, 446 (1928).

Das gefundene Resultat kann also dadurch ausgedrückt werden, daß für jedes Produkt, dessen Charakteristik die Gleichung befriedigt:

$$C(k) = \frac{k^q}{k_2^q}, \quad (2)$$

oder dessen Körnungsbild die Gleichung befriedigt:

$$C(k) = k^q, \quad (3)$$

wird der Rest, der entsteht, wenn wir alle Körner über einer gewissen Größe entfernt haben, dem ursprünglichen Produkt ähnlich sein (d. h. die durch Siebung mit einem willkürlichen Sieb durchfallende Stoffmenge wird hier immer ähnlich der ganzen Stoffmenge sein), indem das Körnungsbild unverändert bleibt. Infolge ihrer Bedeutung kann die Konstante  $q$  allen Werten zwischen 0 und  $\infty$  zugeschrieben werden, so daß die gesuchte Bedingung von einer einfachen Unendlichkeit von Körnungsbildern befriedigt ist, nämlich der durch Gleichung (3) bestimmten Schar (vgl. Fig. 2). Ferner sieht man, daß der Wert  $q = \infty$  natürlich Produkten zuzuschreiben ist, wo alle Körner gleich groß sind.

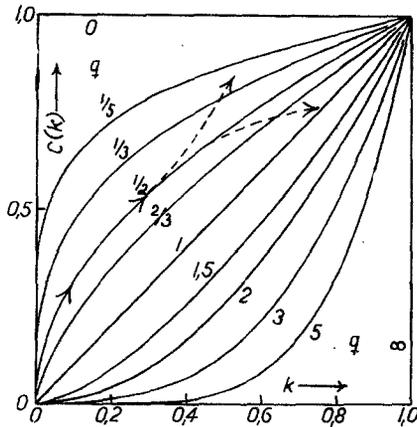


Fig. 2

Kehren wir jetzt zum Kornzwischenraum in dem betrachteten Produkt zurück, so kann die Größe, die hier interessiert, nämlich der sogenannte Zwischenraumsprozent  $v$  — d. h. der Bruchteil in Proz. von dem Volumen des ganzen Produktes, das vom Kornzwischenraum ausgemacht wird — geschrieben werden als:

$$v = 100 \left( 1 - \frac{P}{\rho V} \right), \quad (4)$$

wo  $P$  das Gewicht der betrachteten Stoffmenge ist,  $V$  deren Volumen und  $\rho$  deren spezifisches Gewicht. Je nachdem ob das Produkt lose eingefüllt oder fest zusammengeschüttelt vorliegt, können wir  $v$  die Werte  $v_1$  bzw.  $v_f$  zuschreiben.

Wir sehen indessen unmittelbar ein, daß der Zwischenraumsprozent der gleiche sein muß für alle ähnlichen Produkte, indem ja bei einer gewöhnlichen Vergrößerung Zwischenraum und Stoffmenge in gleichem Maßstab wachsen. Gleichzeitig sehen wir ein, daß der Zwischenraumsprozent in Produkten, für die Gleichungen (1), (2) und (3) Gültigkeit haben, beim Hinzufügen von größeren Körnern unverändert bleibt, wenn das Hinzufügen nach der durch diese Gleichungen bestimmten Weise geschieht. Die Frage ist nun: Wie variiert der Zwischenraumsprozent mit der Größe  $q$ ? Darüber bekommen wir eine Vorstellung durch folgende Betrachtung: Um einen großen Zwischenraumsprozent zu vermeiden, gilt es zu verhindern, daß allein Körner von gleicher Größe zusammenliegen. Gleichzeitig sehen wir ein, daß wir gerade dann ein dichtes Gefüge erzielen, wenn wir für jedes einzelne Korn reichlich Material von relativ kleineren Körnern zur Verfügung haben, um dieses damit zu umgeben. Nun ist indessen das Verhältnis zwischen den Mengen gröberer und feineren Materials gerade durch die Größe  $q$  ausgedrückt, und wir können daher schließen, daß  $v$  symbatisch mit  $q$  abnehmen muß, d. h. daß

$$\frac{dv}{dq} > 0. \quad (5)$$

Von einer näheren Angabe der Beziehung zwischen  $q$  und  $v$  wollen wir uns indessen vorläufig fernhalten.

Mit Bezug auf die Betrachtung, auf der das Abgeleitete basiert, läßt sich noch folgendes Kriterium aufstellen: Haben wir uns bisher bei dem sukzessiven Aufbau eines Kornprodukts auf einer Kurve von der Gleichung  $y = C \cdot k^q$  bewegt, wird der Zwischenraumsprozent dadurch, daß wir eine Trajizierung nach rechts (vgl. Fig. 2) vornehmen, abnehmen, während er wachsen wird, wenn wir eine Trajizierung nach links beginnen. Wir müssen bei dieser Gelegenheit daran erinnern, daß die früher gemachte Voraussetzung, daß alle Korngrößen bis herab auf Null vorhanden sein sollen, streng genommen niemals erfüllt werden kann. In der Praxis sind aber oft keine Schwierigkeiten dabei, so kleine Korngrößen zustande zu bringen, daß die Abwesenheit noch kleinerer Körner keinen Einfluß auf die Größe  $v$  bekommen kann. Denn selbst wenn die Abwesenheit dieser Körner eine Vergrößerung von  $v$  gleich  $\Delta v$ , die der Stoffmenge  $\Delta P$ , die sie repräsentieren, entspricht, bewirken würde, d. h.

$$\Delta v = 100 \frac{\Delta P}{\rho V}, \quad (6)$$

so wird die Unsicherheit bei der Bestimmung von  $v$  im allgemeinen wesentlich größer sein. Im übrigen wird eine unmittelbare Betrachtung Anlaß geben zu glauben, daß  $\Delta v$  in Wirklichkeit viel kleiner sein wird als das nach der Formel (6) berechnete.

#### Experimentelles.

Gehen wir nun dazu über, das Problem experimentell beleuchten zu wollen, so liegt es nahe, zuerst den Fall  $q = \infty$  zu prüfen, d. h. zu untersuchen, inwieweit die Größe  $v$  für Produkte von annähernd gleich großen Körnern unabhängig von der Korngröße in diesen ist. Dies wird im allgemeinen als gegeben angesehen; so scheint z. B. Furnas<sup>8)</sup> es ohne weiteres vorauszusetzen. Bei den hier vorgenommenen Untersuchungen wurde als Ausgangsmaterial ein auf dem Backenbrecher und Doppelwalzwerk mit zugehöriger Sortiertrommel zerkleinertes, kalziniertes Flintprodukt angewandt, das mit einem Satz der vom Chem. Lab. für Tonindustrie hergestellten runden DIN-Siebe, 200 mm Durchmesser, in Fraktionen aufgeteilt wurde, die Siebe so herausgenommen, daß die Maschenweite in 10 Stufen variierte von 3,0 bis 0,065 mm annäherungsweise nach einer Quotienreihe mit dem Quotienten 1,5. Die von dem größten Sieb zurückgehaltene Stoffmenge (7 vom Hundert) wurde fortgegossen. Die Siebe wurden mit dem Mikroskop untersucht und die gefundenen Maschenweiten  $D$  sind in untenstehender Tabelle I aufgeführt, wo zugleich die nach der von mir anderenorts vorgeschlagenen Berechnungsweise<sup>9)</sup> berechneten Mittelmaschenweiten  $D_m$  angegeben sind. Die Fraktionierung wurde mit Förderreuther's Siebapparat vorgenommen, indem die Siebungszeit für die Siebe Nr. 1–3 5 Min., für die Siebe Nr. 4–7 10 Min. und für die Siebe Nr. 8–10 15 Min. betrug. Zur Kontrolle wurde in den erhaltenen Fraktionen die aus Zählung und Wägung hervorgehende mittlere Korngröße  $k_m$  bestimmt, die gleichzeitig in untenstehender Tabelle aufgeführt ist. In Fig. 3a und b ist die so gefundene Charakteristik für das Produkt aufgezeichnet, indem in Fig. 3b die Abszissen auf das zehnfache vergrößert sind. Die durch das feinste Sieb gefallene Stoffmenge wurde weiter durch Schlemmung mit einem Dreistufenapparat der von mir früher beschriebenen Type<sup>10)</sup> unter-

sucht, vgl. Fig. 3b, wo gleichzeitig die bei anderer Gelegenheit bestimmte Charakteristik<sup>11)</sup> für ein bei einzelnen der späteren Untersuchungen benutztes, kugelmühlvermahlendes Flintprodukt, zu dessen Herstellung der oben beschriebene grobzerkleinerte Flint angewandt

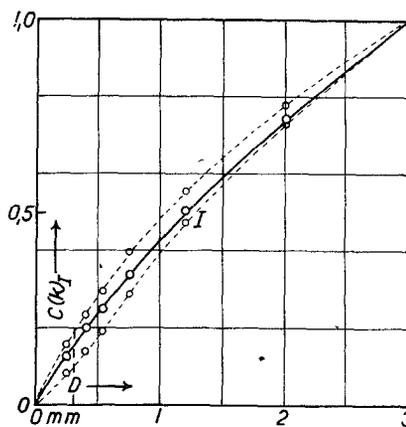


Fig. 3a

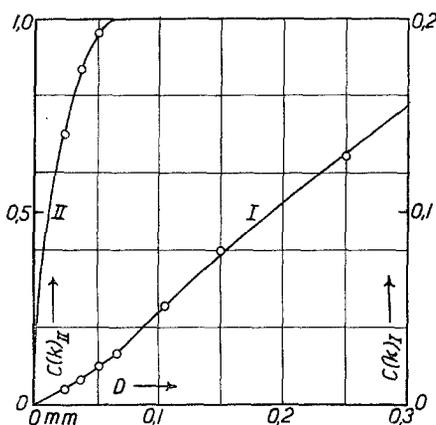


Fig. 3b

Tabelle I.

Sieb Nr.	D mm	$D_m$ mm	$k_m$ mm	$k_m/D_m$
1	3,00	2,42	2,12	0,88
2	2,00	1,55	1,40	0,90
3	1,25	0,98	0,81	0,83
4	0,78	0,64	0,53	0,83
5	0,53	0,465	0,385	0,83
6	0,41	0,315	0,254	0,81
7	0,245	0,190	0,153	0,81
8	0,150	0,125	0,105	0,84
9	0,105	0,082	0,068	0,83
10	0,065			

<sup>8)</sup> Furnas, Rep. o. Invest., Bureau of Mines, Serial 2894 (1928).

<sup>9)</sup> Andreasen, Kolloidchem. Beih. 27, 387 (1928).

<sup>10)</sup> Andreasen, Kolloidchem. Beih. 27, 401 (1928).

<sup>11)</sup> Andreasen, Koll.-Zeitschr. 49, 257 (1929).

worden war, abgebildet ist (über die in Fig. 3 a angegebenen punktierten Kurven siehe später). Durch Untersuchung sowohl der feinen wie der groben Fraktionen war das spezifische Gewicht des Flintmaterials bestimmt zu 2,44.

Es wurde also zunächst untersucht, ob der Zwischenraumsprozent in den zwischen den Sieben entnommenen Fraktionen wirklich konstant war. Dabei wie bei allen übrigen Messungen wurde zur Bestimmung von Zwischenraumsprozenten das zu Gary's Apparat zur Bestimmung vom Litergewicht des Zements gehörige Litermaß benutzt, indem man einfach teils das Gewicht der lose eingefüllten, teils das Gewicht der zusammengeschüttelten Stoffmenge bestimmte, worauf  $v_l$  bzw.  $v_f$  aus Formel (4) berechnet wurde. Das Zusammenschütteln wurde mit der Hand vorgenommen, indem der Becher mit dem eingefüllten Stoff genügend lange Zeit auf den Tisch gestoßen wurde, während gleichzeitig von der Seite geklopft wurde, bis eine Volumenverminderung nicht mehr stattfand. Je nachdem wie das Zusammensinken fortschritt, wurde mehr und mehr Stoff nachgefüllt. Es wurden hier wie in allen Fällen im folgenden jedesmal mindestens drei Bestimmungen ausgeführt, von denen die Mittelzahl gezogen wurde. Die Abweichungen von dieser betragen selten über 1 Proz. (aus dem Gesamtvolumen berechnet). Die Resultate sind in Fig. 4 angegeben, wo man sieht, daß, während  $v_f$  für nicht ganz kleine Körner einigermaßen konstant ist,  $v_l$  mit abnehmender Korngröße wächst. Dieses ist offenbar dadurch zu erklären, daß die kleinen Körner infolge ihres geringen Gewichtes sich mehr lose legen. (Vgl. hiermit die geringere Neigung der kleinen Körner die feinen Siebe zu passieren.) Ganz entsprechende Verhältnisse wie die aus Fig. 4 hervorgehenden wurden übrigens auch bei Siebfractionen aus Produkten von Glas und Feldspat wiedergefunden.

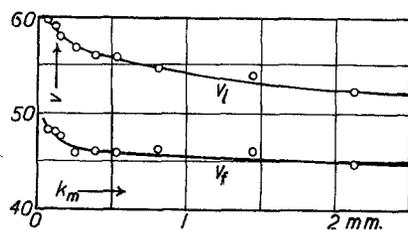


Fig. 4

Analog mit den von Furnas vorgenommenen Versuchen wurden danach drei Versuchsreihen

über den Zwischenraumsprozent in Mischungen von zwei verschiedenen Korngrößen ausgeführt, indem hierzu benutzt wurden: a) Mischungen von Fraktion Nr. 1—2 mit Fraktion Nr. 4—5, b) Mischungen von Fraktion Nr. 4—5 mit Fraktion Nr. 7—8, c) Mischungen von Fraktion Nr. 1—2 mit Fraktion Nr. 7—8. Die Resultate gehen aus den Figuren 5 a, b und c hervor, woraus zu ersehen ist, daß die gefundenen Kurven in großen Zügen den von Furnas gefundenen entsprechen. Indessen behauptet Furnas, daß es schon mit binären Mischungen möglich ist das möglich dichteste Gefüge zu erhalten. Hierdurch gerät er indessen in Widerspruch mit den übrigen allgemeinen Anschauungen über diese Verhältnisse. Es zeigte sich denn auch,

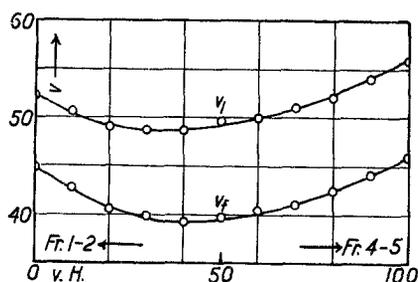


Fig. 5 a

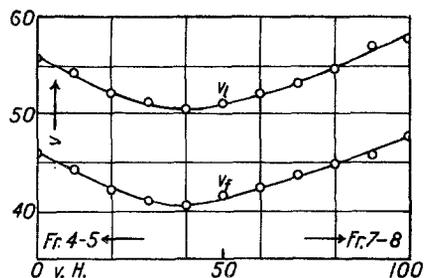


Fig. 5 b

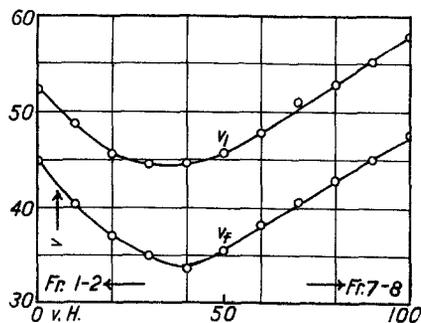


Fig. 5 c

vgl. die folgende Untersuchung, daß es schon mit drei Korngrößen möglich ist, ein Produkt zu synthetisieren mit dichterem Gefüge als die besten aus zwei Korngrößen aufgebauten Produkte.

Zur Bestimmung der dichtesten Mischung dreier verschiedener Korngrößen wurde die von Kerkhof<sup>12)</sup> und anderen angegebene Methode angewandt, nach der man erst die Mischung mit maximaler Dichte aus zwei der Fraktionen bestimmt, worauf man die Mischungen dieser mit der dritten Fraktion untersucht. Zur Untersuchung wurden die Stoffe und Resultate von der vorhergehenden Untersuchung über Mischungen von zwei Kornfraktionen benutzt. Es wurde sowohl mit a) Mischungen des dichtesten Gemisches der Fraktionen Nr. 1—2 und 4—5 mit Fraktion Nr. 7—8, als auch mit b) Mischungen des dichtesten Gemisches der Fraktionen Nr. 4—5 und 7—8 mit Fraktion Nr. 1—2, und c) Mischungen des dichtesten Gemisches der Fraktionen Nr. 1—2 und 7—8 mit Fraktion Nr. 4—5 versucht. Die Resultate gehen aus Fig. 6a, b und c hervor. Man sieht, daß die Zusammensetzung der bei den drei Untersuchungen gefundenen Mischungen mit maximaler Dichte einigermaßen stimmt, indem diese sich, vgl. untenstehende Tabelle, so darstellt:

Tabelle II.

	Fraktion 1—2, Proz.	Fraktion 4—5, Proz.	Fraktion 7—8, Proz.
a)	42	26	32
b)	50	30	20
c)	52	16	32
Mittel:	48	24	28

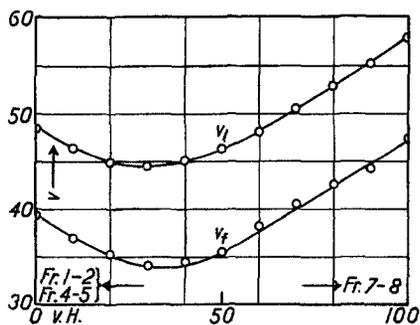


Fig. 6a

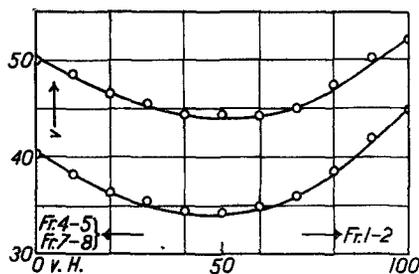


Fig. 6b

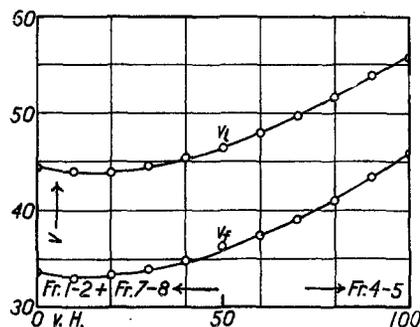


Fig. 6c

Eine nach der Mittelzahl der drei Resultate zusammengesetzte Mischung ergibt  $v_1 = 44,1$  und  $v_2 = 33,3$ .

Ein anderes Verfahren zur Erzielung des dichtesten Aufbaus bei der Mischung verschiedener Kornfraktionen ist von Grün<sup>13)</sup> und anderen angegeben. Das Verfahren ist hier, daß man erst den Zwischenraum in einer passenden Menge der größten Kornfraktion bestimmt, worauf man von der nächstgrößten Fraktion eine Menge zusetzt, die 1,1 mal den gemessenen Zwischenraum ausmacht. Man bestimmt darauf den Zwischenraum in der erhaltenen Mischung, worauf man zu dieser von der dritten, noch feineren Fraktion eine Menge zusetzt, die wieder 1,1 mal den in der Mischung gemessenen Zwischenraum ausmacht. Mittels der obengenannten drei Fraktionen bekommt die nach Grün berechnete Mischung unter Benutzung der gefundenen  $v_1$ -Werte die Zusammensetzung 45,5 Proz. Fraktion Nr. 1—2, 24,0 Proz. Fraktion Nr. 4—5, 30,5 Proz. Fraktion Nr. 7—8 und den Zwischenraumsprozent  $v_1 = 43,8$ , während sie unter Benutzung der gefundenen  $v_2$ -Werte die Zusammensetzung 49,5 Proz. Fraktion Nr. 1—2, 23,5 Proz. Fraktion Nr. 4—5, 27,0 Proz. Fraktion Nr. 7—8 und den Zwischenraumspro-

<sup>12)</sup> Kerkhof, loc. cit. 45.

<sup>13)</sup> Grün, loc. cit. 8.

zent  $v_f = 33,4$  bekommt. Man sieht, daß die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der beiden Mischverfahren ganz gut ist.

Ein drittes Verfahren ist eine Kornzusammensetzung anzuwenden, die annäherungsweise einer der in der Literatur, z.B. bei Grün<sup>14)</sup> angegebenen, durch praktische Versuche gefundenen

<sup>14)</sup> Grün, loc. cit. 7.

„Idealkurven“ entspricht (vgl. hiermit das später folgende).

Wir wollen nun zu Produkten übergehen, wo alle Korngrößen unter einer gewissen Grenze vertreten sind. So wurden aus dem früher besprochenen grobzerkleinerten Produkt mit Hilfe von Sieb- und Schlämffractionen so genau wie möglich fünf Produkte synthetisiert mit Charakteristiken nach Gleichung (2), indem man  $q$  die

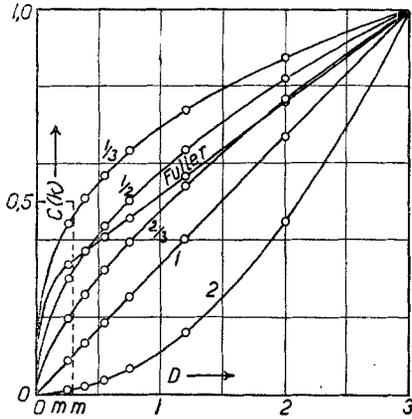


Fig. 7a

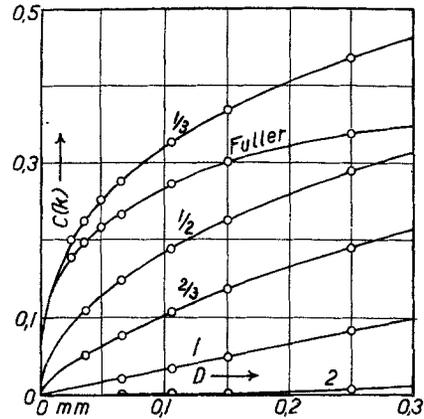
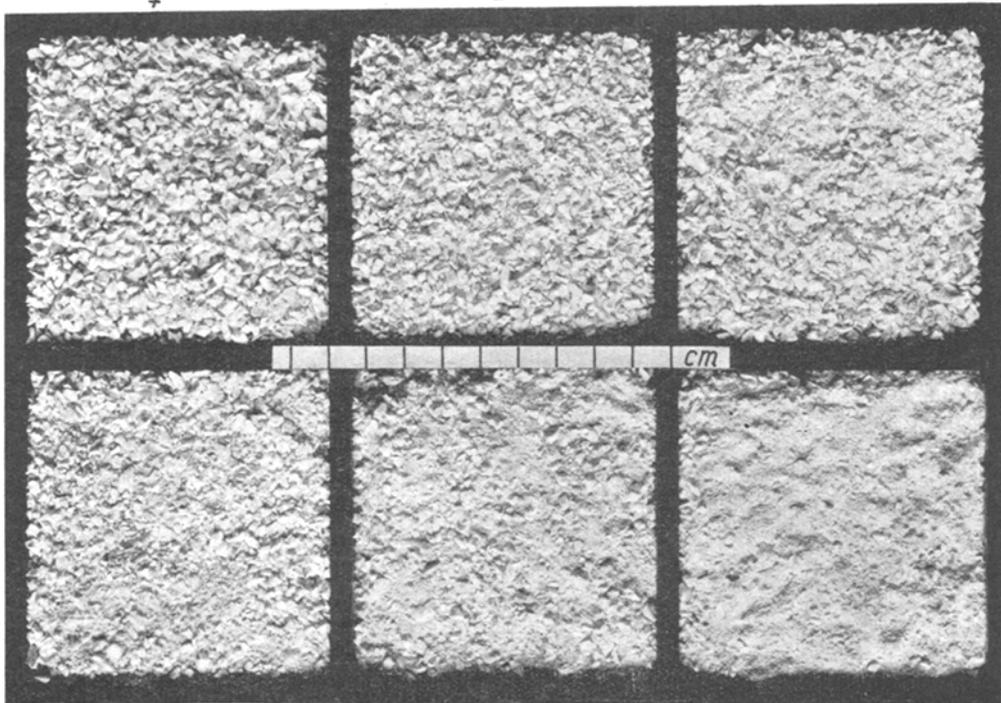


Fig. 7b

$q = \infty$

2

1



$\frac{2}{3}$

$\frac{1}{2}$

$\frac{1}{3}$

Fig. 8

Werte bzw. 2, 1,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{3}$  gab, vgl. Fig. 7a und b, aus welchen die Zusammensetzung hervorgeht, indem in Fig. 7b die Abszissen auf das Zehnfache vergrößert sind. Bei den drei letzten Produkten wurde das früher besprochene kugelmühlevermahlene Produkt zu Hilfe genommen. Die Produkte sind zusammen mit einem Produkt aus gleich großen Körnern, d. h. mit dem  $q$ -Wert  $\infty$  (Fraktion Nr. 1—2) in Fig. 8 abgebildet, indem sie bei der Aufnahme in einer ca. 10 mm dicken Schicht ausgebreitet waren. Die gemessenen Resultate sind graphisch dargestellt in Fig. 9, wo die gefundenen Zwischenraumsprozentage als Funktion von  $q$  abgebildet sind. Unter Rücksichtnahme darauf, daß die kleinen Körner dazu neigen, sich loser als die großen zu lagern, scheint alle erwünschte Uebereinstimmung mit der aufgestellten Theorie vorhanden zu sein.

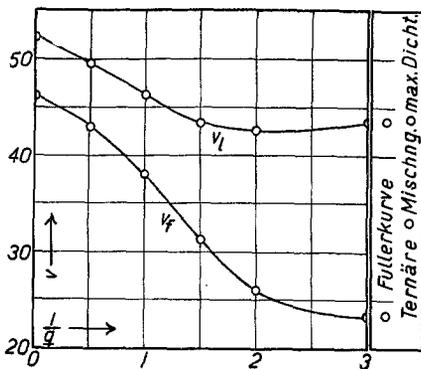


Fig. 9

Endlich ist versucht worden, auf entsprechende Weise ein Produkt nach der durch rein praktische Versuche gefundenen, sogen. „Fullerkurve“, die in der Literatur zuweilen „theoretical curve of maximum density“ benannt wird, zu synthetisieren. Den Angaben zufolge besteht diese Kurve aus einem bei Punkt (0,7 Proz.!) beginnenden Ellipsenbogen mit senkrechter Hauptachse, der zu einem gewissen Zeitpunkt nach einer Tangente fortsetzt. Die Konstante der Kurve sind von Fuller und Thompson<sup>15)</sup> näher beschrieben und können etwas variieren. Die hier angewandte Fullerkurve mit der Gleichung

$$\frac{(k - 0,35)^2}{0,35^2} + \frac{(y - 7)^2}{28^2} = 1 \text{ bis Punkt } (0,25, 33,3)$$

<sup>15)</sup> Fuller und Thompson, Proc. of Amer. Soc. of Civil Engineers 33, 261 (1907).

und der Gleichung

$$800k - 33y + 900 = 0 \text{ bis Punkt } (3,100)$$

ist auch in Fig. 7a und b aufgezeichnet, und ihre Zwischenraumsprozentage wurden gefunden zu  $v_i = 43,5$  und  $v_f = 23,5$ , vgl. Fig. 9. Bei den Produkten mit einer relativ großen Menge feinen Materials wurde untersucht, wieweit ein kräftiges Trocknen (bis ca. 110°) vor der Bestimmung der Zwischenraumsprozentage Einfluß auf diese hätte. Es wurde unter diesen Verhältnissen nur eine Verminderung der  $v_f$ -Werte von 1 festgestellt, und dies nur bei Produkten mit größeren Mengen des feinen Materials. Die angegebenen  $v_f$ -Werte sind daher die für getrocknete Produkte gefundenen. Auch wurde untersucht, in welcher Weise sich die  $v_f$ -Werte änderten, wenn die Zusammenschüttelung unter Wasser geschah. Auch hier wurde nur bei Produkten mit größeren Mengen des feinen Materials ein Unterschied gefunden, in dem die  $v_f$ -Werte hier 0 bis 3 höher waren.

Die erhaltenen Resultate zeigen, daß in der Praxis auf jeden Fall, wo eine Zusammenschüttelung nicht stattfinden kann, kaum Grund vorhanden ist,  $q$  kleiner als  $\frac{1}{2}$  zu machen, indem die den noch kleineren  $q$ -Werten entsprechenden, relativ großen Mengen des feinen Materials, dessen loseren Charakters zufolge einen Rückgang in der Dichte bewirken können. Augenscheinlich stehen wir also bei den Kurven entsprechend  $q = \frac{1}{2}$  (Parabel),  $q = \frac{1}{3}$ , nebst bei den Fuller-, Graf- und Hermannkurven<sup>14)</sup>, die übrigens mit praktischen Augen gesehen nicht stark voneinander abweichen, einem unter praktischen Verhältnissen vorhandenseienden Maximum an Dichte gegenüber, ein Umstand, der erklärt, daß kleinere Änderungen im Kurvenverlauf keinen wesentlichen Einfluß auf die Zwischenraumsprozentage in solchen Produkten haben. Uebrigens haben Fuller und Thompson selbst die Aufmerksamkeit auf die Parabel als eine praktisch anwendbare Lösung zur Erzielung des Maximums an Dichte hingewandt gehabt.

Verschiedene Forscher, wie Furnas<sup>16)</sup>, Friesecke<sup>17)</sup> und andere heben die Vorteile der Mischungen von wenigen eventuell aneinander angepaßten Korngrößen hervor und schlagen folgendes Verfahren zur Erzeugung der größtmög-

<sup>16)</sup> Furnas, loc. cit.

<sup>17)</sup> Friesecke, loc. cit.

lichen Dichte vor: Das betreffende Produkt wird nach der Korngröße in eine Reihe von Fraktionen aufgespalten, die dann z. B. zwei und zwei in dem Verhältnis gemischt werden, daß es Maximum an Dichte ergibt, indem die Korngröße in zwei solchen Fraktionen wesentlich verschieden gehalten wird, z. B. im Verhältnis 5:1. Der Nutzen einer Umbildung des Produkts (oder eigentlich nur eines Teiles desselben) in solchen „Einkornmischungen“ wird indessen aus den folgenden Betrachtungen und Experimenten hervorgehen:

Liegt eine Reihe von Fraktionen vor, herausgenommen mit einer Reihe von Sieben mit den Nummern; 1, 2, 3, . . . , n, in denen die Maschenweite nach einer Quotientenreihe mit dem Quotienten  $c_1 < 1$  abnimmt, so kann man aus diesen Fraktionen binäre Mischungen herstellen, indem z. B. Fraktion Nr. n — (n + 1) mit Fraktion Nr. (n — p) — (n — p + 1) in einem gewissen Verhältnis  $c_2$ , z. B. in dem, das das Maximum an Dichte ergibt, gemischt wird. Wir wollen nun zeigen, daß für jede solche, durch die Konstanten  $c_1^p$  und  $c_2$  bestimmte binäre Mischung ein Produkt existiert, das so zusammengesetzt ist, daß die Mengen von zwei der durch die Aufspaltung des Produkts mittels der oben genannten Siebreihe entstehenden Fraktionen sich wie  $c_2$  verhalten, wenn der Nummerunterschied zwischen diesen beiden Fraktionen gleich p ist (d. h. wenn das Verhältnis zwischen den Maschenweiten der zum Herausnehmen der beiden Fraktionen beim Durchfallen bzw. Zurückhalten benutzten Siebe gleich  $c_1^p$  ist). Bezeichnen wir die Charakteristik eines solchen Produktes mit C(D), indem die Korngröße mit der entsprechenden Maschenweite substituiert ist, ist also die folgende Gleichung hier zu erfüllen:

$$\frac{\mathcal{A}C(D_n)}{\mathcal{A}C(D_{n+p})} = c_2,$$

wo  $\mathcal{A}C(D_n)$  die zwischen den Sieben  $D_n$  og  $D_{n-1}$  entnommene Stofffraktion ist. Zugleich hat man:

$$\frac{D_n}{D_{n+p}} = c_1^p.$$

Setzt man nun hier:

$$(c_1^p)^q = c_2, \text{ d. h. } q = \frac{1 \cdot c_2}{1 \cdot c_1^p} \quad (7)$$

bekommt man:

$$\frac{\mathcal{A}C(D_n)}{\mathcal{A}C(D_{n+p})} = \frac{D_n^q}{D_{n+p}^q},$$

die ausdrückt, daß  $\mathcal{A}C(D_n)$  für  $q > 0$  Glied in einer konvergenten Quotientenreihe ist. In einer solchen Reihe wird indessen das Verhältnis

zwischen zwei Gliedern gleich dem Verhältnis zwischen den entsprechenden Restsummen sein, d. h.:

$$\frac{C(D_n)}{C(D_{n+p})} = \frac{D_n^q}{D_{n+p}^q},$$

oder

$$C(D) = C \cdot D^q, \quad (8)$$

wo C eine Konstante ist, die dadurch bestimmt ist, daß die ganze betrachtete Stoffmenge z. B. 1 Kilogramm ausmacht. [Vgl. dieses Resultat mit den in dem theoretischen Teil gefundenen Gleichungen (1)—(3).]

Wir wollen nun rein experimentell untersuchen, in welcher Weise sich das Zwischenraumsprozent eines Produkts von dem durch die Gleichung (8) angegebenen Typus, in dem sich nur Körner innerhalb des Größenbereichs  $k_1$ — $k_2$  vorfinden, zu dem Zwischenraumsprozent der entsprechenden binären Mischung verhält. Mit den früher besprochenen Flinfrac-tionen kann man nun Produkte z. B. in einer der folgenden Weisen aufbauen:

a) Tabelle III.

62 Proz.   38 Proz.	v der bin. Mischg.		Zum Aufbau angew. Mengen Proz.
	$v_l$	$v_r$	
Fr. 1—2 + Fr. 5—6	48,6	38,7	23,4
„ 2—3 + „ 6—7	49,5	40,7	20,1
„ 3—4 + „ 7—8	51,2	41,2	21,0

Hier ist  $c_1^p$  im Mittel gleich 0,296 und  $c_2$  gleich 0,613, d. h. q gleich 0,40, vgl. die letzte Kolonne der Tabelle und Fig. 10, wo die nicht anwesende Stoffmenge  $C(D_7)$  auf 35,5 Proz. gesetzt ist. Da die Maschenweiten in den benutzten Sieben nur angenähert nach einer Quotientenreihe variieren, war es ausgehend von den binären Mischungen nicht möglich, Produkte mit größerer Annäherung an die theoretische (punktier-te) Kurve aufzubauen, als die, die aus der Figur hervorgeht. Die Zwischenraumspro-zente ergaben sich zu  $v_l = 48,1$  und  $v_r = 38,1$ .

b) Tabelle IV.

62 Proz.   38 Proz.	v der bin. Mischg.		Zum Aufbau angew. Mengen Proz.
	$v_l$	$v_r$	
Fr. 1—2 + Fr. 5—6	46,9	37,6	15,3
„ 2—3 + „ 6—7	48,2	38,1	20,9
„ 3—4 + „ 7—8	48,7	38,7	16,8
„ 4—5 + „ 8—9	49,2	39,1	11,9

Hier ist  $c_1^p$  im Mittel gleich 0,195 und  $c_2$  gleich 0,613, d. h. q gleich 0,30, vgl. die letzte Kolonne der Tabelle und Fig. 10, wo die nicht

anwesende Stoffmenge  $C(D_9)$  auf 35,0 Proz. gesetzt ist. Ueber den Aufbau des Produkts gelten dieselben Bemerkungen wie über den Aufbau des vorigen. Die Zwischenraumsprozent ergaben sich hier zu  $v_1 = 46,5$  und  $v_f = 36,1$ .

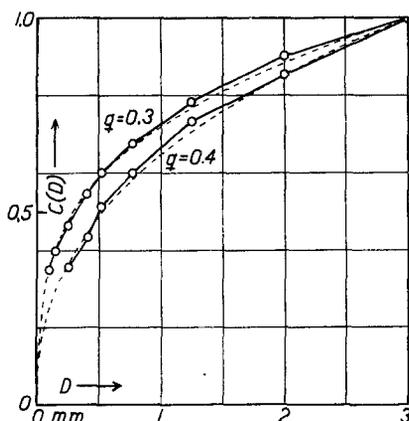


Fig. 10

Man sieht, daß man kaum günstigere Dichteverhältnisse bei binären Mischungen — wohl auch kaum bei ähnlichen „Einkornmischungen“ — erwarten darf als bei Produkten, wo alle Korngrößen innerhalb gewisser Grenzen anwesend sind; wahrscheinlicher das Gegenteil. Freilich hebt Friesecke zufolge seiner Betrachtungen über tetraedrisch geordneten, gleich großen Kugeln vor, daß in „Einkornmischungen“ die kleineren Körner so klein sein müssen, daß sie sich in den Kanälen zwischen den größeren frei bewegen können, d. h. daß für tetraedrisch geordneten Kugeln  $c_1^p$  kleiner als 0,14 sein muß. In diesem Falle ist  $v$  gleich 25,8. Bei den hier benutzten Kornfraktionen ist  $v$  indessen 45 bis 55, wonach man augenscheinlich mit entsprechend größeren Kanälen rechnen darf.

Wären die Stoffmengen  $C(D_7)$  bzw.  $C(D_9)$  in den beiden obengenannten Produkten anwesend gewesen, könnten wir hier, vgl. das frühere (Fig. 9), setzen:

	a)	b)
$v_1$	42,8	43,5
$v_f$	23,9	23,2

Der Unterschied im Zwischenraumsprozent  $\Delta v$  bei der Abwesenheit von Körnern kleiner als die  $D_7$  bzw.  $D_9$  entsprechenden Größen wird also

	a)	b)
$\Delta v_1$	5,3	3,0
$\Delta v_f$	14,2	12,9

Nach Formel (6) berechnet ergibt sich  $\Delta v$  zu:

	a)	b)
$\Delta v_1$	20,4	19,8
$\Delta v_f$	27,0	27,0

Aus diesem geht die Richtigkeit des unmittelbar nach der Formel (6) Erwähnten hervor.

Wie früher angeführt, hat Vieser Betrachtungen über den Zwischenraumsprozent in Kornprodukten angestellt auf Grund von Systemen, die aus geordneten Kugeln von bestimmter Größe aufgebaut sind. Hierbei kommt er dazu, mit einer Reihe von Kornfraktionen zu operieren, die zwischen 11 Sieben entnommen sind, deren Maschenweiten nach einer Quotientreihe mit dem Quotienten 2 wachsen. Beständig auf Grund von Betrachtungen über geordnet aufgebaute Systeme untersucht er dann Produkte, die durch Zusammensetzung von gesetzmäßig entnommenen Stoffmengen dieser Fraktionen entstanden sind, z. B. von gleich großen Mengen von jeder Fraktion oder von Stoffmengen, die nach der Differenzreihe 1, 2, 3, . . . . . wachsen. Auf Grund der aufgestellten Betrachtungen kommt er zu dem Resultat, daß die theoretische Idealmischung für größte Dichte die sein muß, nach welcher sich die entnommenen Stoffmengen verhalten wie die Quadratwurzeln der Korngröße. Unter der Voraussetzung, daß der Korngrößenbereich nach unten nicht durch die zehn Fraktionen begrenzt ist, wird ein Produkt dieser Zusammensetzung das Körnungsbild  $C(k) = k^{1/2}$  haben, was nach unserer Betrachtung wohl für eine in der Praxis brauchbare Lösung angesehen werden kann, aber nicht für die ideale Lösung des Problems.

Die Fähigkeit der Körner, sich selbst zu ordnen, d. h. sich zu sortieren und umzumischen zu einem dichten System, scheint übrigens außerordentlich gering zu sein. Dieses geht aus folgendem Versuch hervor: Ein aus drei Rahmen — davon der unterste mit Boden — aufgebauter Kasten, vgl. Fig. 11, von den Dimensionen Länge und Breite 240 mm, Tiefe 300 mm wurde mit dem ursprünglichen Produkt, dessen Charakteristik in Fig. 3a abgebildet ist, gefüllt. Der Kasten wurde mit Deckel versehen und 30 Min. in Förderreuter's Siebapparat geschüttelt, indem der Mechanismus zum seitlichen Schlag in Wirksamkeit gesetzt war. Der Inhalt des Kastens wurde darauf in drei Teile geteilt, indem zwischen den Rahmen Blechplatten eingeschoben wurden, wonach der obere und der untere Teil des Produkts einer Siebanalyse mit dem früher benutzten Siebsatz unterworfen wurde. Es wurde dabei kein nennens-

werter Unterschied in der Kornzusammensetzung des oberen und unteren Drittels gefunden, vgl. Fig. 3 a, wo die untere punktierte Kurve die Zusammensetzung der oberen, die obere Kurve die des unteren Drittels angibt.

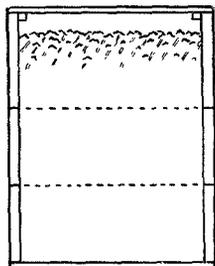


Fig. 11

Wie wir erinnern, setzt die hier aufgestellte Theorie sowohl voraus, daß alle Korngrößen unter einer gewissen Grenze vorhanden sind, als auch, daß die Kornform unabhängig von der Korngröße ist. In einer Reihe praktischer Fälle sind diese Voraussetzungen indessen nicht ganz erfüllt, weshalb die dargelegte Betrachtungsweise in solchem Falle mit Vorsicht anzuwenden ist. Dies gilt nicht zum wenigsten für Mischungen für Beton, die oftmals aus drei oder mehr Materialien zusammengesetzt sind. Wig, Williams und Gates<sup>18)</sup> haben daher auch offenbar Recht, wenn sie davor warnen allgemeingültige „Idealkurven“ aufzustellen und statt dessen experimentelle Untersuchungen des in jedem Falle vorliegenden Materials empfehlen.

<sup>18)</sup> Wig, Williams und Gates, Techn. Papers o. Bureau of Standards Nr. 58 (1916).

### Zusammenfassung.

Theoretischen Untersuchungen zufolge muß beim Aufbau eines Produkts aus losen Körnern, in dem die Körner ohne jegliche Ordnung vorhanden sind, die notwendige und hinreichende Bedingung für die Konstanthaltung des Zwischenraums beim Zufügen grober und gröberer Körner sein, daß das Körnungsbild stets die Gleichung  $C(k) = k^q$  befriedigt. Für Produkte mit diesem Körnungsbild wird weiter der Zwischenraum symbar mit der Größe  $q$  wachsen.

Es werden Untersuchungen über Produkte aus zwei und drei Korngrößen vorgenommen, indem die Vorschriften Grün's und Kerkhof's für die Erzielung des dichtest möglichen Produkts verglichen werden.

Endlich werden Produkte mit dem obigen Körnungsbild, indem man  $q$  die Werte  $\infty$ , 2, 1,  $2/3$ ,  $1/2$  und  $1/3$  gegeben hat, samt ein Produkt nach der „Fullerkurve“ aufgebaut und auf Zwischenraum verglichen. Bei allen Untersuchungen wird der Zwischenraum sowohl für das lose eingefüllte als auch für das fest zusammengeschüttelte Produkt gemessen.

Es wird gezeigt, daß man eine größere Dichte kaum erwarten darf bei Produkten aus wenigen, eventuell nacheinander abgepaßten Korngrößen aufgebaut als bei Produkten, wo alle Korngrößen innerhalb gewisser Grenzen anwesend sind.

## Zur Kenntnis der Nebenioneneffekte bei der Elektrolytkoagulation der Kolloide.<sup>1)</sup>

Von Wolfgang Pauli und M. Wittenberger.

(Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.)

Hinsichtlich des Mechanismus der Wirkung der mit den Kolloidteilchen gleichgeladenen Ionen eines Elektrolyten (Nebenionen — Pauli-Valkó) auf die Kolloidflockung herrscht zur Zeit ein starker Widerstreit der Ansichten. Das Bestehen eines solchen Einflusses, für welchen die älteren, lediglich die Bedeutung der flockenden Gegenionen erfassenden Untersuchungen und Theorien (Schulze-Hardy'sche Regel, Freundlich's ursprüngliche Form der Adsorptionstheorie) keinen Raum ließen, kann nach den Beobachtungen von H. B. Weiser<sup>2)</sup>,

N. R. Dhar<sup>3)</sup> u. a. keinem Zweifel mehr unterliegen. Auf die unberechtigte Vernachlässigung der gleichgeladenen Ionen bei der Flockung von lyophoben Kolloiden hat schon Wo. Ostwald<sup>4)</sup> anlässlich seiner bedeutungsvollen kritischen Ausführungen über die Wertigkeitsregel hingewiesen.

Es heißt dort; „Weiterhin erscheint aber dem Verfasser von großer Wichtigkeit für eine künftige Theorie der Elektrolytkoagulation suspensoider Kolloide, daß die Wirkung des zweiten, nach der bis-

<sup>2)</sup> H. B. Weiser, Journ. of Physic. Chem. 28, 232 (1924); 29, 955 (1925).

<sup>3)</sup> N. R. Dhar, Journ. of Physic. Chem. 28, 457 (1924).

<sup>4)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 26, 79 (1920).

<sup>1)</sup> Die vorliegende Untersuchung war bereits vor  $21\frac{1}{2}$  Jahren experimentell abgeschlossen und erscheint aus äußeren Gründen verspätet. P.