

Si O₂ 7,96 Proc. der Kalkgehalt und der Magnesiagehalt der Zusammensetzung eines Dolomits ähnlich abgeändert sein und betrage 30,00 Proc. Ca O bei 23,18 Proc. Mg O, so berechnet sich nach Formel 1 kein anderer Schmelzbarkeitsquotient, wohl aber giebt sich durch Formel I sofort zu erkennen, dass derselbe von 0,0021 auf 0,00175 gesunken ist.

Ganz ähnliche Beispiele würden sich auch bei Betrachtung der Analysen von Gläsern und dergl. ergeben. — Man darf annehmen, dass die Schmelzbarkeitsquotienten geeignet sind, auch auf technische Processe einiges Licht zu werfen, bei denen die Ofentemperatur von Wichtigkeit ist, nicht aber die Schmelzbarkeit des Materials unmittelbar in Frage kommt. Hierher gehört beispielsweise das Brennen von Cement, das als schwierige Arbeit zu gelten hat. Bekanntlich wird Cement nicht so heiss gebrannt wie der gewöhnliche Kalk, also unter 1040° C., bei welcher Temperatur die Zerlegung des Calciumcarbonats stattfindet. Cement verschiedener Herkunft, gebrannt und gemahlen, weist verhältnissmässig geringe Unterschiede in seiner Zusammensetzung auf. Die Hitze während des Brennens darf jedenfalls nicht bis zum Schmelzen der Masse gesteigert werden. Berechnet man aus den Analysen verschiedener Cemente den Schmelzbarkeitsquotienten, so ergibt sich ein Anhaltspunkt für die einzuhaltende oder richtiger für die zu vermeidende Temperatur, indem der Quotient sich ungefähr auf 0,01 stellt, höchstens etwa 0,015 und mindestens etwa 0,007 beträgt. In der That entspricht einer Temperatur von 1000° C., die nicht erreicht werden soll, der Schmelzbarkeitsquotient 0,0155. — Den Schwerpunkt unserer kurzen Erörterungen bezeichnen wir nun in Folgendem. Wir haben ein Verfahren angegeben, die Schmelzbarkeit der Silicate, in erster Linie aller Producte, die aus einem pyrochemischen Process hervorgegangen sind, zu beurtheilen, ohne zuvor langwierige pyrochemische Prüfungen vornehmen zu müssen. Wir haben angegeben, wie sich der Grad der Schmelzbarkeit eines jeden Silicates exact ziffermässig feststellen lässt, sobald davon eine Analyse vorliegt, und es ist auf diese Weise ermöglicht, noch zwischen leicht schmelzbaren Silicaten deutliche Unterschiede festzuhalten. Mit Hilfe der angegebenen Formeln lässt sich der Grad der Schmelzbarkeit eines jeden Silicates beliebig und selbst innerhalb enger Grenzen abändern, indem die nöthigen Zuschläge leicht und genau berechnet werden können.

Unser berechnendes Verfahren ist einer äusserst mannigfaltigen Anwendung fähig.

Überall, wo pyrochemische Processe und deren Producte eine Rolle spielen, wird die Beachtung der auf Grund chemischer Analysen leicht festzustellenden Schmelzbarkeitsquotienten an praktischer Bedeutung gewinnen und zu praktischen Erfolgen führen. Die Berechnungen werden verhüten, dass durch unsicheres Probiren Rohstoffe und Zeit verloren gehen. Welche Mengen Rohstoffe und Brennmaterial, welche Summen von Arbeitskraft und Zeit gespart werden können, wenn künftig die Schmelzbarkeit von Schlacken oder eines Glasflusses oder die Unschmelzbarkeit eines mehr oder weniger feuerfesten Productes nicht nur im Voraus genau zu beurtheilen ist, sondern auch mit Sicherheit beliebig erhöht oder herabgesetzt werden kann, diese Vortheile sind leicht zu ermessen. Vielleicht ist auch zuzugeben, dass unsere Beurtheilungsweise in Bezug auf Patentrechte ein scharfes Kriterium zu liefern im Stande ist, wo die Schmelzbarkeit bestimmter Producte in Betracht kommt.

Mittheilung aus Hofrath Dr. Schmitt's Laboratorium, Wiesbaden.

Neues aus der Steinzeugindustrie.¹⁾

Von C. Schärtler.

Der gewaltige Aufschwung, den die deutsche chemische Industrie in den letzten Jahrzehnten genommen hat, und dem durch die vorjährige Weltausstellung gewissermassen der Stempel der Anerkennung der ganzen Welt aufgedrückt wurde, ist nur möglich geworden durch das innige Ineinanderarbeiten von Theorie und Praxis und dadurch, dass auch die Industrie des Apparatebaues mit der Entwicklung der chemischen Industrie gleichen Schritt gehalten hat.

Die Hilfsapparate der chemischen Industrie sind je nach den jeweiligen Erfordernissen aus den allerverschiedensten Stoffen, da ein und dasselbe Material niemals allen Bedingungen zugleich genügen kann. — Das Ideal eines Stoffes für die Zwecke der chemischen Industrie wäre wohl dasjenige Material, das die Feuerfestigkeit des Chamottes, die Festigkeit und Unzerbrechlichkeit von Stahl oder Eisen und die Säure- und Alkalifestigkeit und Undurchlässigkeit von Steinzeug oder Porzellan in sich vereinigte!

Ein solches Material steht uns allerdings nicht zur Verfügung, aber wir besitzen eines, welches zwar den Nachtheil hat, zer-

¹⁾ Vortrag, gehalten im Oberrheinischen Bezirksverein am 16. März 1901 in Mannheim.

brechlich zu sein, aber in Folge seiner Säurefestigkeit und verhältnissmässig hohen Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel für viele Zwecke der chemischen und elektrochemischen Industrie kaum zu entbehren, wenn nicht gar unentbehrlich geworden ist, und dieses ist das **Steinzeug**, nicht zu verwechseln mit **Steingut**.

Steingut hat in der Regel einen weiss bis hellroth gefärbten porösen Scherben ohne grosse Festigkeit; es besteht aus einem Gemisch von Thon, Thonmergel und Quarz mit 10—12 Proc. und mehr bis 25 Proc. kohlen saurem Kalk und muss, damit keine Schmelzung eintritt, bei so niedriger Temperatur gebrannt werden, dass die Kohlensäure aus dem Kalk nicht ausgetrieben wird; in Folge dessen braust die gebrannte Masse in Säuren auf und ist das Steingut daher für chemische Zwecke vollkommen ungeeignet.

Selbst feinere Steingutmasse ist für diese Zwecke nicht geeignet, weil sie porös ist; sie erhält daher für die Gebrauchsgegenstände der Haushaltungen etc. Dichtigkeit durch eine beiderseits aufgetragene dünne Glasur, die sich deutlich vom Scherben abgrenzt und mehr eine physikalische denn eine chemische Verbindung aufweist. Bei einem Springen oder Abplatzen der Glasur würde die Säure durch den an und für sich porösen Scherben sofort durchsickern.

Steinzeug dagegen ist gesinterter, d. i. scharf gebrannter Thon und besitzt daher einen dichten, für Säuren und Alkalien undurchlässigen Scherben von feinkörnigem Schiefer- oder blaugrauem Bruch. Die Glasur ist auf chemischem Wege erzielte Salzglasur und diese ist das äussere Kennzeichen von Steinzeug.

Gerade die Steinzeugtechnik hat in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte gemacht, und ich kann wohl mit Recht sagen, im Allgemeinen ist es heutzutage möglich, alle nur denkbaren Apparate jeder Form und Grösse auch in Steinzeug anzufertigen, insofern man die Construction des Apparates den eigenthümlichen Eigenschaften des Materials anpasst und einen Spielraum in den Maassen von ± 3 Proc. zulässt, der durch die bei der Anfertigung schon berechnete Schwindung des Thones beim Trocknen und Brennen immerhin noch vorkommen kann.

Flanschrohrleitungen werden sehr häufig mit Schraubenbolzen aneinandergefügt; die Flanschen werden entweder vollkommen dicht aufeinander geschliffen oder es wird eine entsprechende Packung zu Hülfe genommen.

Auch die mechanische Bearbeitung des fertig gebrannten Steinzeugs ist sehr

wohl möglich. So wurden z. B. in eine Wanne für galvanische Zwecke 24 Löcher eingebohrt, ohne dass selbe gelitten hätte. Der vollkommene glasartige Schliff an Steinzeug, wie er hauptsächlich bei Hähnen angewendet wird, trat auf der Pariser Weltausstellung gegenüber den Fabrikaten einer englischen Firma, die ihre Hähne gar mit Paraffin eingeschmiert hatte, besonders hervor.

Über den Guttman'schen Thurm als Reactions- und Absorptionsturm hat erst kürzlich R. Heinz im Hannover'schen Bezirksverein Deutscher Chemiker gesprochen, und erlaube ich mir bezüglich des Näheren auf unsere Zeitschrift 1901, No. 6, Seite 132 zu verweisen. Dazu möchte ich nur bemerken, dass dieser Thurm bei einer grossen Zahl in- und ausländischer Firmen in Anwendung ist und sich recht gut bewährt hat, sowohl bei der Erzeugung von Salzsäure als auch bei der Regeneration von Salpetersäure. Hierbei erhält man eine Säure von 36—40° Bé.

In allerjüngster Zeit wurde den Guttman'schen Hohlkugeln die wulstförmige Vertiefung, in der sich die Säure ansammelt, bis sie schliesslich in concentrirtem Zustande überläuft und tropfenweise auf die nächst tiefer liegende Kugel fällt, mit der Begründung zum Vorwurf gemacht, dass erstens die Säuremenge in den Vertiefungen nur durch Auspacken des Thurmes entfernt werden könne, und zweitens, dass die zutropfende schwache Säure sich mit der in der Vertiefung befindlichen starken Säure (die bis 50° Bé. haben könne) nicht mischen, sondern nur auf der Oberfläche der concentrirten hingleiten und wieder als schwache Säure den Überlauf passiren würde.

Auf diesen Vorwurf möchte ich Folgendes erwidern: Es wird niemals nothwendig, die Säure aus dem Wassersacke der Kugel zu entfernen, da man ja nicht heute Salzsäure und morgen Salpetersäure darin erzeugt. Sollte eine Reinigung dennoch nöthig werden, so braucht man nur einen starken Wasserstrom einige Stunden auflaufen zu lassen, und man wird alle Säure vollständig entfernt haben. Auch das angebliche Nichtvermischen der schwächeren mit der stärkeren Säure hält nicht Stich. Angenommen, man pumpe aus einem continuirlichen Montejus 30° Säure auf den Thurm einem Gasstrome entgegen. Dann wird die nächste Kugelreihe vielleicht Säure von 30 $\frac{1}{4}$ ° Bé., die folgende 30 $\frac{1}{2}$ ° u. s. w. enthalten, bis die unterste Reihe Säure von etwa 40° enthält. Da giebt es doch kein Gleiten u. s. w., sondern nur eine gründliche Mischung. Eine Anlage, die Gutt-

mann für die Wood Street Co. (London) mit Kugelhürmen gebaut hat, arbeitet ausgezeichnet, und entweichen nicht einmal Spuren von Dämpfen, trotzdem der zweite Thurm nicht mit H_2SO_4 , wie beabsichtigt, sondern mit Wasser gespeist wird. Kleine Hohlkugeln von 30 mm Durchmesser werden in Kürze als Füllmaterial für Essigsäurerectificationscolonnen Anwendung finden an Stelle der bisherigen Siebplatten mit Näpfchen und Röhrchen.

wird der ganze Apparat durch einen Metallflansch f , der zugleich das Dampf- oder Luftzuführungsrohr g trägt, abgeschlossen.

Bei dem Winkel-Saug- und Blasapparat (Fig. 4 u. 5) ist das Princip das gleiche, jedoch ist hier der Körper aus zwei Theilen hergestellt und zwischen dieselben legt sich, beiderseits aufgeschliffen, die äussere Düse, welche durch die Schraubenbolzen h mit dem übrigen Theil des Apparates fest verbunden wird.

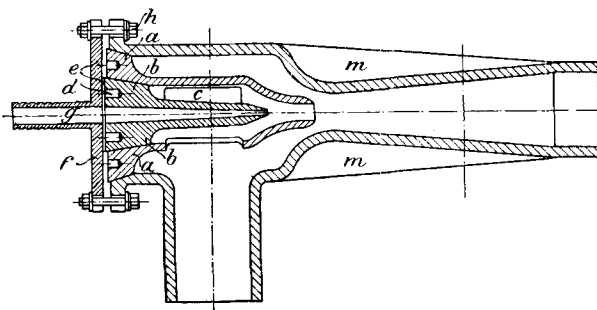


Fig. 1.

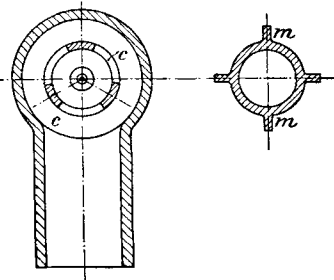


Fig. 2.

Fig. 3.

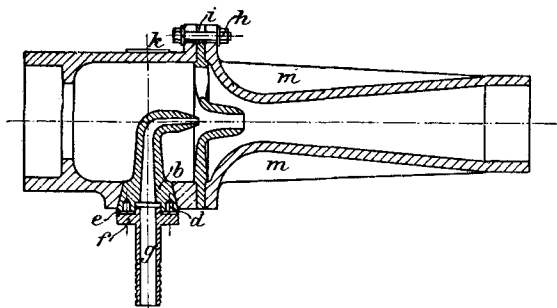


Fig. 4.

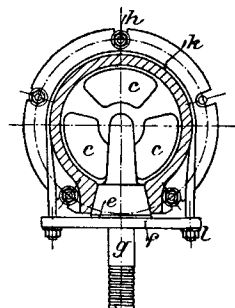


Fig. 5.

Oscar Guttman empfiehlt neuerdings Saug- und Blasapparate zur Verstärkung des Zuges und zum Einblasen von Dampf in Condensationsanlagen, sodann ein continuirliches Montejus mit Rückschlagventil zum Heben von sauren Flüssigkeiten, deren Fabrication und Vertrieb die Deutsche Steinzeugwaarenfabrik in Friedrichsfeld übernommen hat. Erstere — die Saug- und Blasapparate — werden in zwei Typen ausgeführt. Bei der einen (Fig. 1—3) sind die zwei Düsen a und b ineinander und gegen den Körper des Injectors geschliffen. Um den Gasen den Zutritt zu gestatten, hat die äussere Düse Höhlräume c ausgespart. Je 4 vierkantige Löcher d in den Düsen gestatten das Einsetzen eines Schlüssels, vermittelst welchen die Düse einerseits herausgezogen und andererseits, behufs Einschleifens herumgedreht werden kann. Auf die innere Düse kommt ein Ring aus paraffinirtem Asbest oder einem anderen dichtenden Material, und

Die innere Düse ist im rechten Winkel in den Kopf des Apparates eingeschliffen und im Winkel gebogen, so dass sie gerade in die Mitte der äusseren Düse, die bei e Aussparungen hat, zu stehen kommt. Die übrige Ausstattung ist der zuerst beschriebenen gleich. Zur Herstellung einer besonders starken Verbindung legt sich ein Band-eisen k um den Körper des Apparates und endet in 2 durch den Flansch f hindurchgehenden Schraubenbolzen l .

Das Guttman'sche continuirliche Montejus (Fig. 6) besteht aus einem kugel- oder ellipsoidförmigen Hohlkörper, der mit drei Stützen versehen ist, von welchen der eine, seitliche als Luftdruckstützen und der andere zur Aufnahme des Steigrohrs dient. Durch den mittleren Stützen führt das Einlaufrohr, das in seinem oberen Theil das Rückschlagventil trägt, bis auf den Boden des Hohlkörpers. Das Steigrohr reicht nur etwa bis zur halben Höhe des Hohlkörpers. Lässt

man nun durch das Rückschlagventil die zu hebende Flüssigkeit zulaufen und gleich-

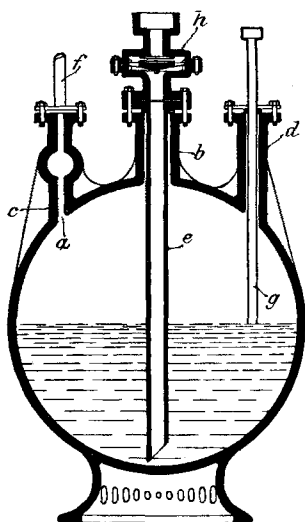


Fig. 6.

zeitig Pressluft durch den seitlichen Stutzen eintreten, so wird letztere vorerst durch

des Gefäßes kein bedeutend höherer Druck herrscht als Atmosphärendruck. Ist der innere Druck so hoch geworden, dass er das Eigengewicht des Rückschlagventils überwindet, so wird dadurch automatisch der Flüssigkeitszulauf gesperrt, wobei aber fortwährend Flüssigkeit durch das Steigrohr nach oben gedrückt wird. Hat der Druck im Innern nachgelassen, so fällt das Ventil herunter und giebt den Säurezulauf wieder frei. Der Verbrauch an Pressluft ist gleich der geförderten Flüssigkeitsmenge.

Neuerdings werden die der chemischen Fabrik Winkel (Rheingau) und Dr. Ernst Schulze patentirten Contactkörper aus Steinzeug empfohlen, deren Oberfläche mit einer dünnen porösen Schicht überzogen ist und die den Vortheil bieten, dass an der meist kostspieligen Contactsubstanz gespart wird. Diese ist bekanntlich nur an der Oberfläche des Körpers wirksam, und ein Eindringen in denselben ist vermöge der eigenartigen Construction jenes Körpers ausgeschlossen.

Ausserdem können Contactkörper, die durch anhaltenden Gebrauch ihre katalytische

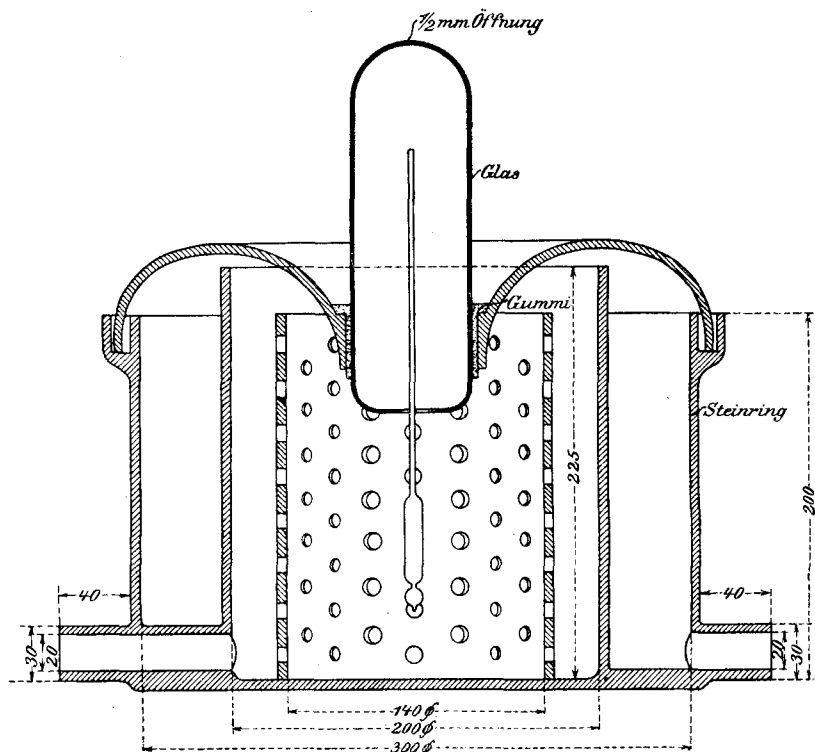


Fig. 7.

das Steigrohr entweichen. Erst wenn das Niveau der Flüssigkeit das untere Ende des Steigrohres erreicht hat, wird der im Innern des Gefäßes herrschende Druck die Flüssigkeit durch das Steigrohr heben, wobei so lange Flüssigkeit zuströmt als im Innern

Wirkung verloren haben, sehr leicht wieder reactionsfähig gemacht werden; es ist hierzu nur nöthig, die Contactsalze aufzulösen und die Körper zu trocknen, worauf sie wieder für die neuerliche Aufnahme von Contactsubstanz aufnahmefähig sind.

Die Société anonyme des établissements Eyken & Leroy in Wasquehal verwendet folgenden Apparat (Fig. 7) zur fortwährenden Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Salzsäure, der bei der Fabrikation direct zwischen die Condensationsapparate geschaltet werden kann. Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Doppelgefäss mit Wasserverschlussrand mit 2 Stützen zum Zu- und Ablauf der salzsauren Flüssigkeit. Der Zulaufstutzen reicht bis in den inneren Cylinder, der mit dem äusseren Cylinder durch den gemeinsamen Boden fest verbunden ist, während der Austrittsstutzen nur diejenige Flüssigkeit abführen kann, welche den oberen Rand des inneren Cylinders passiert hat. Ein lose im inneren Cylinder stehender durchlochter Cylinder schützt das in der Flüssigkeit schwebende Aräometer vor Druckschwankungen, die eventuell durch die zuströmende Flüssigkeit verursacht werden könnten. Der Apparat wird durch eine muldenförmig construierte Glocke, deren Rand in den vorerwähnten Wasserverschluss taucht und die in der Mitte eine Aussparung zur Aufnahme eines Glaskörpers trägt, geschlossen. Der cylindrische Glaskörper hat an seinem unteren Ende eine etwa 2 cm grosse Öffnung, die als Führung für das Rohr des Aräometers dient, und an seinem oberen Ende eine ganz feine Öffnung, welche die Communication mit der den Apparat umgebenden Luft herstellt.

Die Arbeitsweise mit dem Apparat ist nun kurz folgende: Die Flüssigkeit strömt durch den Eintrittstutzen in den innersten Theil des Gefässes, steigt dort hoch und fliesst endlich über den Rand des inneren Cylinders in den Raum zwischen innerem und äusserem Cylinder, von wo sie durch den Auslaufstutzen abfliesst. Es ist nun klar, dass das im Innern schwimmende Aräometer immer das spezifische Gewicht der zuströmenden Flüssigkeit angeben wird, das sehr leicht und zweckmässig abgelesen werden kann, ohne dass die mit der Ablesung beauftragte Person unter den Salzsäuredämpfen zu leiden hätte.

Eine besonders wichtige Neuerung für die chemische Technik bedeuten die Standbez. Kochgefässe System Hoffmann-Krüger (Fig. 8—10). Bisher konnte man bekanntlich über eine Maximalgrösse von Steinzeuggefässen von mehr als ca. 2000 Litern kaum hinausgehen, wenn es auch der Friedrichsfelder Fabrik gelungen ist, sogar ein solches von 6000 Litern Inhalt aus einem Stück anzufertigen, das, wie bekannt, auf der Pariser Ausstellung ausgestellt war und auch verkauft worden ist, nämlich an die Firma Gillet & Fils in Lyon.

Einerseits sind die Spannungen in solchen Gefässen enorme und kann dasselbe daher ohne merkbare äussere Einflüsse unter Umständen plötzlich bersten, und andererseits kann sehr leicht durch Unvorsichtigkeit der Arbeiter eine mechanische Zertrümmerung erfolgen, die eventuell durch Ausfliessen des Inhaltes nicht allein pecuniären Schaden, sondern auch gefährliche Verletzungen des Arbeiter-Personals mit sich bringen kann.

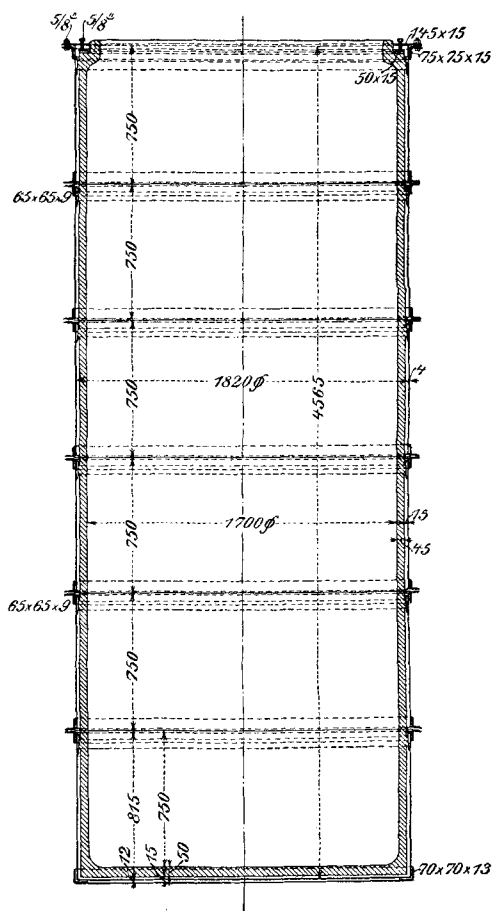


Fig. 8.

Allen diesen Mängeln hilft die gesetzlich geschützte Construction Hoffmann-Krüger erfolgreich ab.

Das Gefäss wird nicht wie bisher aus einem Stück, sondern aus einzelnen cylindrischen Ringen gefertigt, die vollkommen flüssigkeits- und gasdicht auf einander geschliffen werden. Da es möglich ist, derartige Ringe von 1700 mm, eventuell noch grösserem Durchmesser anzufertigen, so kann man Gefässe in beträchtlichen Höhen dimensionen und einem Inhalt bis 20 000 Liter und darüber aufbauen. Um einer mechanischen Zertrümmerung vorzubeugen, werden diese Gefässe mit einem Mantel aus Eisenblech umgeben und, um eine innige

Verbindung zwischen Steinzeuggefäß und Eisenmantel zu schaffen, wird der Zwischenraum zwischen beiden mit einem säurefesten, nicht treibenden Kitt ausgefüllt.

Nach den Versuchen an der mechanisch-technischen Versuchsanstalt in Charlottenburg vom 30. Juni 1899 berechnet sich die kleinste Bruchfestigkeit des Friedrichsfelder Steinzeugs bei 40 mm Scherbenstärke

auf Zug mit 56,2 kg pro qcm

auf Druck mit 1375 kg pro qcm,

d. i. spezifische Beanspruchung bei der Zerstörung. Genaue Berechnungen haben nun

Fig. 9.

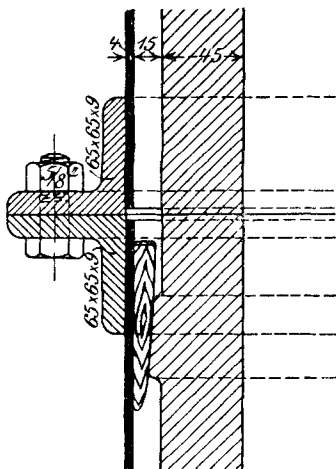
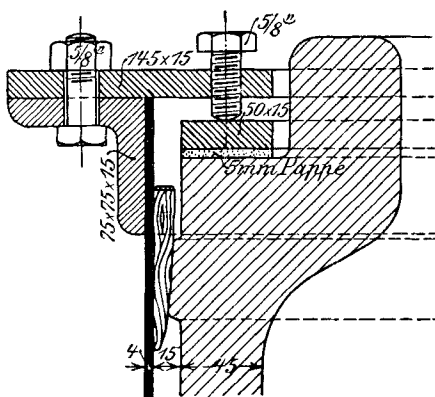


Fig. 10.

gezeigt, dass z. B. ein Gefäß von 10 000 Litern Inhalt, das mit conc. H_2SO_4 gefüllt wäre, ohne Rücksicht auf den eisernen Mantel noch eine 3,6 fache Sicherheit gegen Bersten haben würde! Und da die Druckfestigkeit wie gesagt 1375 kg pro qcm beträgt, so würden 200 Steinzeuggefäße von 1700 mm Durchmesser à 10 000 Liter aufeinander gestellt, sich noch tragen.

Dadurch ist es auch möglich, Gefäße bis zu fast unbegrenzter Höhe bez. Inhalt herzustellen.

Welch grossartige Anwendungen sich für das System Hoffmann-Krüger ergeben, springt sofort in die Augen, wenn man bedenkt, dass man auch Druckgefäße (Montejus) nach diesem System aufbauen kann, die den bisherigen gegenüber eine bedeutende Überlegenheit zeigen. Selbst damit ist die vielseitige Anwendung der Construction noch lange nicht erschöpft. Ebenso gut lassen sich sehr sichere Reservoirs für Säuretransport auf Eisenbahnwagen nach Art der Petroleum-Kesselwagen anfertigen, abgesehen von der Anwendung derselben als Thürme für Reactions- und Absorptionszwecke, z. B. für SO_3 , wofür diese Construction bereits vorgeschlagen worden ist.

Ich glaube bereits heute darauf hinweisen zu müssen, dass es gelungen ist, poröse säure- und alkalifeste Thonzellen anzufer-tigen, die sich durch eine besonders hohe elektrische Leitfähigkeit auszeichnen und die in Kürze in Verkehr kommen sollen. Näheres darüber kann ich leider heute noch nicht mittheilen, da die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, hoffe aber, darüber ein andermal berichten zu können.

Käufliches Kupferoxyd.

Von Dr. Otto Mayer und Dr. E. Marckwald.

Herr Dr. Paul Drawe, Görlitz, empfiehlt in Heft 24 dieser Zeitschrift vom 11. Juni d. J. ein Verfahren zur Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd, eine Bestimmung, die eine gewisse technische Bedeutung, speciell für Glashütten, hat, da bekanntlich, wie auch Herr Dr. Drawe richtig anführt, das Oxydul die Glasflüsse roth färbt. Wenn Herr Dr. Drawe aber in seiner Mittheilung sagt, er habe in der Litteratur keine Angaben über die Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd gefunden, so ist hierzu zu bemerken, dass solche Methoden seit Langem bekannt und beschrieben sind. Es sei hier u. A. nur auf das Verfahren zur Bestimmung des Kupferoxyduls verwiesen, das auf der Umsetzung beruht, welche stattfindet, wenn Kupferoxydul auf eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber einwirkt. Schon Rose, dann später Hampe, haben diese Umsetzung studirt, über die Letzterer in der Ztschr. f. anal. Chemie 13, 215 nähere Angaben macht. Erwähnt wird die Methode auch in Fresenius' Quant. chem. Anal., desgl. bei Friedheim, Quant. chem. Anal. 9, 452 und an vielen anderen Stellen.

Es soll hier nicht auf alle Methoden eingegangen werden, die in Frage kommen können. Wegen ihrer Kürze und Genauigkeit am meisten zu empfehlen erscheint uns diejenige, die auf der Einwirkung von Jodkalium auf Kupferchlorid beruht. Zu ihrer Anwendung behandelt man die Kupfersorte mit Salzsäure, wobei CuO in $CuCl_2$ übergeht, destillirt dann im Bunsen'schen Apparat