

Um das, namentlich bei unbeständigen Wollen, nicht unbedenkliche Herausnehmen der Erhitzungsrohren aus dem Apparat ohne Gefahr ausführen zu können, ist eine mechanische Vorrichtung angebracht worden, welche von außen bedient wird. Dieselbe besteht, wie Fig. 7 zeigt, aus einem Metallbügel, der mit seinem unteren ringförmigen Ende um den Hals jeder Röhre gelegt wird. Vermittels einer über Röllchen laufenden Schnur können die Röhren von außen hochgezogen und so einzeln dem Apparat entnommen werden. Fig. 6 (b).

Das Nachfüllen von Wasser in das kleine Trichterchen des Kugelaufsatzes erfolgt gleichfalls von außen, wie aus Fig. 6 (c) ersichtlich ist.¹¹⁾

(Fortsetzung folgt.)

Über eine neue keramische Masse.

Vortrag gehalten bei der Besichtigung der Deutschen Steinzeugwarenfabrik Friedrichsfeld durch die Teilnehmer der Hauptversammlung zu Mannheim.

Von Dr. MAX BUCHNER, Mannheim.

Während die technische Chemie in den heutzutage mit allem fachmännischen Raffinement ausgestatteten Laboratorien sich an die experimentell schwierigsten Probleme heranzuwagen kann, bestehen für die Überführung der dort ausgearbeiteten Verfahren in den Betrieb nicht selten erhebliche Schwierigkeiten, welche weniger auf den Mangel an geeigneten Apparaturen — denn hier weiß der mit Rat und Tat bereite und geschickte Bundesgenosse des Chemikers, der Ingenieur, Abhilfe zu schaffen — als auf den Mangel an dem zu ihrer Konstruktion erforderlichen Material zurückzuführen sind. Darum behüten die chemischen Fabriken die technische Ausführung ihrer durch die Patent- und wissenschaftliche Literatur bekannt gewordenen Verfahren mit Argusaugen gegen den Einblick Unbefugter. Diese Absperrungspolitik ist sehr begreiflich in Anbetracht der hohen Kosten, welche die Technik für den goldenen Schatz ihrer praktischen Erfahrungen ausgibt.

Das Fehlen eines geeigneten Materials macht sich namentlich fühlbar bei allen chemischen Großoperationen, wo stark dissoziierte Säuren und saure Flüssigkeiten erhitzt, abgedampft oder destilliert werden oder säurebildende Gase in der Wärme reagieren

sollen. Die unedlen Metalle sind wegen ihrer erheblichen Ionisierungstendenz nicht anwendbar und die edlen Metalle wegen ihres hohen Preises nur im beschränktesten Maße. Die zur Durchführung von chemischen Umsetzungen aller Art im Laboratorium wohl verwendbaren Glas- und Porzellengefäße können in großen Dimensionen infolge der bei ihrer Fabrikation entstehenden technischen Schwierigkeiten entweder nicht hergestellt werden, oder es verbietet sich die Benutzung größerer Gefäße daraus überhaupt in allen Fällen, wo die Reaktion nur bei höherer Temperatur oder unter schroffem Temperaturwechsel verläuft, weil die in den Gefäßen alsdann wirkenden inneren Spannungen ein Zerspringen verursachen. So kommen für die Anfertigung der für die Ausführung chemischer Großoperationen bestimmten säurebeständigen Apparaturen außer dem edlen, aber teuren Metall Platin im wesentlichen noch zwei Stoffe in Betracht, Email und Steinzeug.

Apparate aus Email können heute in beträchtlichen Dimensionen hergestellt werden, aber ihre Verwendung ist begrenzt durch das Verhalten des Emails in der Wärme, da es einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt als das von ihm zu schützende Metall. Durch die erhebliche Ausdehnung des letzteren wird die Emailhaut verletzt, durch entstehende feine Kapillarrisßen dringt Säure ein, zerstört das unterliegende Metall und bewirkt in kurzer Zeit ein vollständiges Abblättern des Emails. Hingegen besitzen wir in dem Steinzeug ein für die Durchführung chemischer Großoperationen unter bestimmten Verhältnissen geeignetes Hilfsmittel. Der aus scharf gebranntem Ton bestehende, säurebeständige, dichte Scherben von feinkörnigem, schwarzem oder blaugrauem Bruche, mit der charakteristischen Salzglasur versehen, ist zwar nicht beständig gegen schroffen Temperaturwechsel, kann aber bei langsamem Anheizen Temperaturen bis 100° aushalten, sofern nicht besondere Formen oder größere Dimensionen diese Eigenschaft aufheben. Für die chemische Industrie, namentlich für die anorganische ist das Steinzeug von erheblicher Bedeutung. Aus ihm werden die säurebeständigen Turills und Türme, Montejus, Kühlschlangen, Platten, Kugeln, Wannen, Rohrleitungen, Pumpen, Ventilatoren und Elektrolyseure hergestellt, die das „eiserne keramische“ Inventar einer chemischen Fabrik bilden.

Schroffe Temperaturwechsel, plötzliches scharfes Erhitzen auf höhere Temperaturen als 100° verträgt Steinzeug nicht, weil auch in ihm innere Spannungen bestehen infolge der bedeutenden, durch den Brenn- und Sinterungsprozeß verursachten Schwindung, die

¹¹⁾ Der nach unseren Angaben gefertigte Erhitzungsapparat mit Schutzgehäuse wird von der Firma E. A. Lentz, Berlin N., Gr. Hamburger Strasse 2 in den Handel gebracht; die Erhitzungsrohren mit Becher- und Kugelaufsatz liefert die Firma C. Richter, Berlin N., Johannisstraße 14.

10—12% zwischen dem Volumen des lederharten und dem des gargebrannten Zustandes erreichen kann; es machen sich wahrscheinlich noch zusätzliche lokale Spannungen geltend, welche einerseits auf chemisch-konstitutive, andererseits auf physikalische Ursachen zurückzuführen sind. Das Steinzeug ist nicht ein einheitlicher chemischer Körper, nicht etwa ein reines Tonerdesilikat, sondern ein durch Oxyde der Schwermetalle, alkalische Erden und auch absichtlich zugegebene Zuschläge verunreinigter Körper von nur relativer Homogenität, welche noch dadurch vermindert wird, daß eine weitere Entmischung der Komponenten während des Verarbeitens eintritt infolge ihrer verschiedenen spezifischen Gewichte. Das Verhalten einer solchen Masse bei der Erwärmung wird besonders sinnfällig werden, wenn wir es mit dem eines Metalles *caeteris paribus* vergleichen, z. B. mit einem Hohlkörper, aus Gußeisen. In demselben bestehen ebenfalls innere Spannungen, die aber beim Erwärmen, abgesehen von krassen Fällen, sich kompensieren, weil das Eisen ein duktiler, elastischer, chemisch und physikalisch homogener Körper von gleichmäßiger Wärmeleitungsfähigkeit ist. Beim Erwärmen von keramischen Massen hingegen kann eine Kompensation nicht stattfinden, wenn sich in ihnen Einlagerungen befinden, die andere Ausdehnungskoeffizienten und Schwindungsverhältnisse wie ihre Umgebung besitzen. Da treten Zustände auf, welche ein Zerspringender Gefäße bewirken.

Zur Beseitigung dieser Nachteile müßte eine keramische Masse, entweder aus einem völlig einheitlichen Körper bestehen, der mit der Eigenschaft der chem. Indifferenz die Metalleigenschaften der Elastizität, Duktilität und gleichmäßigen Ausdehnung in hohem Maße besitzt oder sich in einem Null gleichkommenden Betrage ausdehnt, der des wirtschaftlichen Effektes wegen nicht teurer als Eisen ist, oder einen Stoff enthalten, der den Massen zugesetzt, diesen die gekennzeichneten Eigenschaften verleiht. Einen solchen Körper liefert uns das größte chemische Laboratorium, die Natur, in dem natürlichen Korund und seinen Varietäten. Seit einem Quinquennium stellt aber auch unsere rastlos sich entwickelnde Technik dank dem genialen Erfindergeist unseres verehrten Mitgliedes Dr. Hans Goldschmidt in Essen diesen in den höchsten Temperaturen erzeugten Stoff im großen dar. Ich bekenne hier gern, daß sein zuerst auf der Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Leipzig im April 1898 gehaltener Vortrag über ein neues aluminothermisches Verfahren, bei welchem

Korund als Abfallprodukt gewonnen wird, mich dazu anregte, diesen Körper zur Herstellung keramischer Massen zu verwenden. Der Korund schien mir zu diesem Zwecke geeignet, weil er chemisch und physikalisch als ein in hohem Maße indifferentes Material anzusprechen ist. Ob er aber trotzdem zu keramischen Massen verarbeitbar war, konnte zunächst nicht beurteilt, sondern mußte erst durch zahlreiche Versuche entschieden werden. Wenn sie erwägen, daß die Firma C. F. Boehringer u. Söhne in Mannheim-Waldhof, in deren Fabrik ich über die Verwendung des Korunds zur Herstellung von keramischen Massen ausgedehnte Versuche machte, bereits seit Anfang 1899 mit der auf dem Gebiete der keramischen Industrie bestens renommierten Deutschen Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld sich zur Bearbeitung der technischen Ausführbarkeit des Problems in Verbindung setzte und daß das von so bewährter und sachkundiger Kraft geleitete Etablissement stets das regste und verständnisvollste Interesse meiner Aufgabe, besonders der Herstellung geeigneter Mischungen, entgegenbrachte, so mögen Sie daraus ersehen, welche erhebliche technischen Schwierigkeiten bei der Fabrikation von Korundmassen trotz der augenscheinlichen Vorzüge des Korunds zu überwinden waren, wenn diese erst heute in einer den Erfordernissen der chemischen Technik genügenden Ausführung auf den Markt kommen können.

Ich will Ihnen nun einige gedrängte Angaben über die Fabrikation und über die Gesichtspunkte, von welchem wir bei der Herstellung der Korundmasse geleitet wurden, machen, soweit es das Fabrikationsgeheimnis erlaubt.

Zur Fabrikation der Korundmasse soll zweckmäßig ein reiner Korund verwendet werden. Diese Bedingung erfüllt in hohem Maße das künstlich hergestellte Produkt, der bei dem Thermitverfahren abfallende Korund, weil er nahezu reines Aluminiumoxyd ist, also nur geringe Verunreinigung von dem Metall enthält, dessen Oxyd mittels des Aluminiums reduziert wurde. Infolge seiner Entstehung bei einer Temperatur von nahezu 3000° ist er ein sehr dichter, hochfeuerfester Stoff, er ist von außerordentlicher Säurebeständigkeit.

Wird er in geringen und größeren Mengen zu keramischen Massen, wie Ton oder Kaolin, zugesetzt, so überträgt er, wie ich fand, merkwürdigerweise seine Eigenschaften auf diese, mit welchen er sich zu Mischungen verarbeiten und brennen läßt, die sich wie homogene Massen verhalten.

Diese Massen sind nach dem Brennen säurefest und gegenüber schroffem Temperaturwechsel beständig. Ich habe z. B. eine Korundmischung unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln drei Monate hindurch in einem Platinbecher in konz. Schwefelsäure bei ca. 260° erhitzt; die Abnahme des Scherbens betrug nach dieser Zeit 0,1%, zumeist bestehend aus etwas Chrom und geringem Anteile von Aluminium. Diesen Versuch wiederholte ich in siedender konz. Salzsäure, deren Konzentration aufrecht erhalten wurde, mit gleich gutem Erfolge, und ebenso erhitzte ich wochenlang in Schalen aus Korundmassen heiße Salz-, Schwefel- und Salpetersäure auf den Siedepunkt, ohne daß eine merkliche Gewichtsabnahme dieser Gefäße eingetreten wäre.

Ich werde Ihnen rasch einige Versuche zeigen, zunächst werde ich die plötzliche Wirkung der starken inneren Spannungen an einem zu erhaltenden Porzellanteller vorführen. Ich erwärme ihn, und kaum ist er warm, so ist er bereits zersprungen, wie Sie hören. Nun möchte ich zum Beweise für ihre Widerstandsfähigkeit gegen schroffe Temperaturwechsel die Korundmasse einer so brutalen Behandlung unterziehen, wie sie der vorsichtige Betriebsleiter seinen Hilfsmitteln nie zuteil werden läßt. Ich werde eine Schale in der Stiefelflamme einer Benzinlöt-lampe erhitzen und durch Übergießen mit Wasser rasch abkühlen. Die Schale ist jetzt rotglühend und hat der raschen Abkühlung so gut Widerstand geleistet, daß ich noch Blei darin schmelzen werde. Das Blei ist geschmolzen, ich gieße es auf eine Korundplatte aus, und Sie sehen, daß sie nicht geschädigt wird, wie der vorhin beim Erwärmen sofort zersprungene Porzellanteller. Aber die Korundmasse läßt sich auf noch viel höhere Temperaturen, als die durch die Rotglut angezeigten, plötzlich erhitzen und abkühlen, wie ich an der im Knallgasgebläse auf Weißglut zu erhaltenden Korundschale demonstrieren werde. Sie bemerken zunächst, daß die Korundschale, die sich jetzt in dem Zustande der Weißglut befindet, noch völlig ungeschmolzen ist. Ich begieße sie mit reichlichem Wasser; wie Sie sich überzeugen können, ist die Schale noch völlig intakt. Die Eigenschaft der Korundmasse, höchsten Hitzegraden und schroffen Temperaturwechseln zu widerstehen, beruht darauf, daß sie volumenbeständig ist, d. h. sie schwindet nicht wie gebrannter Ton, der beim Brennen eine Schwindung von 10—12% zeigt. Diese Schwindung läßt sich, wie ich bei meinen Untersuchungen fand, durch Zusatz von Korund bis auf 0% herabdrücken.

Herr Prof. Bischof in Wiesbaden, die Firma Seger & Cramer in Berlin und Herr Dr. Rudolf in Lauban stellten eine größere Reihe vergleichender Untersuchungen über die Schwindungsverhältnisse von Korundmassen gegenüber den üblichen keramischen Massen an, wobei sich in jeder Weise die Überlegenheit der ersteren ergab.

Von der Annahme ausgehend, daß die Technik sich in vielen Fällen über die Verwendbarkeit von Materialien für ihre Zwecke ein sicheres Urteil vor allem auf Grund eingehender physikalischer Untersuchung bilden kann, haben wir nicht versäumt, die Druck- und Zugfestigkeit der Korundmassen von berufener Seite untersuchen zu lassen, um einwandfreie Unterlagen für die Konstruktion chemischer Apparaturen daraus abzuleiten. Ich möchte bemerken, daß diese interessanten Untersuchungen, welche noch nicht völlig zum Abschluß gekommen sind, von der Materialprüfungsanstalt der kgl. technischen Hochschule in Stuttgart ausgeführt werden. Von den Ergebnissen will ich, vorbehaltlich einer ausführlichen wissenschaftlichen Publikation darüber, nur bekannt geben, daß es Korundmassen gibt, die dem Steinzeug in bezug auf Zugfestigkeit und federnde Dehnung durchaus überlegen sind. So ergab die Untersuchung an der Masse M₁, daß sie eine Zugfestigkeit von 61,2 kg pro qcm hat, daß die gesamte Dehnung 0,0149, die bleibende 0,0019, die federnde 0,012% betrug. Es sind dies im Vergleich zu den entsprechenden Zahlen bei Metallen nur sehr geringe Werte, aber als wir an Steinzeugkörpern die gleichen Eigenschaften feststellen ließen, wurde gefunden, daß die Zugfestigkeit 44 kg betrug und die Dehnung 0,0097, die bleibende 0,0002, die federnde 0,0095%. Bekanntlich ist die federnde Dehnung von maßgebendem Einfluß für die Konstruktion von Hohlgefäßen, welche Druck ausgesetzt werden sollen. Je elastischer ein Material ist, mit um so größerer Sicherheit ist es verwendbar. Was die Druckfestigkeit der Korundmassen anbelangt, so hat z. B. die Masse M₃ eine durchschnittliche Druckfestigkeit von 1725 bis 2685 kg pro qcm. Zum Vergleich gebe ich an, daß die Druckfestigkeit beim Zementbeton 250 kg beträgt, beim Granit 800 bis 1000 kg, beim Basalt 1000—3000 kg, beim Steinzeug hingegen 800—1300 kg auf 1 qcm. Es befindet sich also die Korundmasse im gleichen Range mit den genannten Eigenschaften des Granits und des Basalts.

Da man aus den Korundmassen auch poröse Scherben herstellen kann, so lassen sich dieselben für elektrolytische Zwecke bestens verwenden. Die aus Korundmassen her-

gestellten Diaphragmen sind ziemlich hellklingende, außerordentlich poröse Körper, die dem elektrischen Strom einen minimalen Widerstand entgegensetzen, der trotz der erheblicheren Dicke der Wand des Diaphragmas in keinem Falle höher ist als der anderer Diaphragmen. Chemisch verhalten sie sich gegen verdünnte und heiße Säure vollständig indifferent. Ich verwendete derartige Diaphragmen jahrelang in heißen Säuren, ohne daß sie notleidend wurden¹⁾. Die Korundiaphragmen sind an mechanischer Festigkeit allem anderen bekannten Material weit überlegen, „sie sind einfach nicht zum Umbringen“. Für die praktische Verwendung ist dieser Faktor bei der Amortisation von Anlagen von maßgebender Bedeutung, so daß der etwas teurere Preis nicht mehr ins Gewicht fällt.

Die Elektrochemiker unter Ihnen wird es gewiß interessieren, daß man infolge der Nichtschwindung der Korundmasse sowohl Hohl- wie Plattendiaphragmen von außerordentlicher Größe daraus herstellen kann. Bei den Fabrikaten anderer Provenienz ist dies wegen des großen Fabrikationsausfalles nach meinen Erfahrungen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

Zum Schluß möchte ich Sie bitten, sich zu vergegenwärtigen, daß gerade die Herstellung und das Studium des Verhaltens neuer keramischer Massen sich auf einem nach modernen wissenschaftlichen chemischen Anschauungen so wenig aufgehelltem Gebiete bewegt, daß „die neue keramische Masse“, über welche ich die Ehre hatte, Ihnen vorzutragen, nicht mehr als einen schwachen Versuch zur Lösung einer die technische Chemie gewiß interessierenden Aufgabe bedeuten soll und kann. Aber vielleicht wird es gelingen, denselben zu vertiefen und zu vervollkommen, wenn Sie, meine geehrten Herren, als die berufensten Vertreter der wissenschaftlichen und technischen Chemie mir Ihre wertvolle Unterstützung dadurch zu teil werden lassen, daß Sie mir Ihre Erfahrungen, die Sie bei dem Gebrauch der Korundmassen machen, nicht vorenthalten und mich auf die an denselben vorzunehmenden Verbesserungen hinweisen. Ich danke Ihnen schon jetzt für ihre Mitarbeit!

Bei dieser Gelegenheit möchten wir darauf hinweisen, daß die Deutsche Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld gelegentlich der Be-

sichtigung ihres Werkes durch die Mitglieder des Vereins Deutscher Chemiker eine Ausstellung von zum Teil in der Öffentlichkeit überhaupt noch nicht gezeigten Steinzeugfabrikaten veranstaltet hatte, eine Ausstellung, die besonders für die technischen Chemiker von großem Interesse war. Von Apparaten seien genannt: Guttmanische Salzsäure-Kondensationsbatterie, Absorptionsturm mit Kugelfüllung (System Guttman), Salzsäurekondensation, Druckfaß (Montejus), selbststehender Druckfaß nach Linder, Fraipontscher Emulseur, eine Zentrifugalpumpe, eine Handhebelpumpe, eine stehende Kolbenpumpe für Antrieb mittels Schwungrades oder Riemenscheibe eingerichtet; Leistung 1 l pro Hub, eine stehende Zwillingspumpe; Leistung 4 l pro Hub, Exhaustoren (Ventilatoren) von mächtigen Abmessungen, Rührwerkgefaß, Zentrifuge mit Lauftrommel und Abflußrinne aus Steinzeug, eine Steinzeugrohrkühlschlange, Parobeksche Scheibenkühler in zwei Exemplaren und eine Kühlschlange aus dem neuen Dr. Buchnerschen Patentmaterial; ferner eine ganze Vakuumdestillationsanlage mit allen Zubehören. Besonders beachtet wurden hiervon die Apparate, welche dazu dienen können, in den chemischen Fabriken das Gußeisen durch säurebeständiges Steinzeug zu ersetzen. *Die Redaktion.*

Zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Von Prof. Dr. O. BÖTTCHER-Möckern.

In Heft 3 dieser Z. hat R. Sorge seine Erfahrungen über die Untersuchung der Thomasmehle auf den Gehalt an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure nach der vom Verbands der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. d. R. festgesetzten Methode (Landw. Vers.-Stat. 59, 312), nach welcher in kieselsäurereichen Thomasmehlen die Kieselsäure abgeschieden werden soll, mitgeteilt und glaubt nachgewiesen zu haben, daß selbst in kieselsäurearmen Thomasmehlen bei Abscheidung der Kieselsäure nach den Verbandsvorschriften immer erheblich weniger Phosphorsäure gefunden wird, als ohne Abscheidung der Kieselsäure. Er führt diese Differenzen auf die vermehrte Löslichkeit der Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge in Ammoniumzitrat zurück, da nach seiner Ansicht die „Phosphorsäureniederschläge, die man nach Abscheidung der Kieselsäure erhält, außerordentlich langsam filtrieren, so daß die Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge bedeutend längere Zeit mit der Ammoniumzitrat enthaltenden Flüssigkeit in Berührung bleiben. Hierbei können einige Milligramme des Niederschlages noch in Lösung gehen.“

Zunächst kann ich die Angaben Sorges, daß die Phosphorniederschläge, die man nach Abscheidung der Kieselsäure erhält, „außerordentlich langsam filtrieren“, nicht bestätigen, da ich eine derartige Beobachtung noch niemals gemacht habe; im hiesigen Laboratorium werden nur Goochtiigel benutzt, und durch diese filtrie-

¹⁾ Als ein besonderer fabrikatorischer Vorzug der Diaphragmen ist zu erwähnen, daß die Deutsche Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld sich eine eigene Meßanlage einrichtete zur Bestimmung des Widerstandes der Diaphragmen, damit die Konsumenten stets gleichmäßiges Material erhalten.