

Eins sei noch betont. Den Boden des Elektrolysiertroges macht man zweckmäßig nicht flach, sondern in Form einer Rinne, so daß ein wenig Quecksilber einen vollständigen Ring bildet. Mit Gebrauch von 40 g Quecksilber wird der Apparat ungefähr 100 g wiegen und also leicht auf einer gewöhnlichen analytischen Wage unterzubringen sein.

Dieser Apparat vermeidet die Unannehmlichkeiten, der bisher gebrauchten rotierenden Elektroden, die der allgemeinen Anwendung der elektroanalytischen Schnellmethoden im Wege standen. Deshalb hoffe ich, daß er die Verbreitung der Elektroanalyse und besonders der Schnellmethoden in der Praxis fördern wird.

Berlin, 15. Juli 1907.

Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

## Über zwei Vorgänge bei der Glas- und Ziegelfabrikation.

Von Privatdozent Dr. ROHLAND.

Zwei Phänomene, die bei der Fabrikation von Glas und Ziegeln auftreten, weisen darauf hin, daß unter bestimmten Bedingungen bei geeigneter Temperatur zwischen chemisch wohl definierten in stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Stoffen Verbindungen sich bilden können, denen, soviel bekannt, vorläufig nichts Ähnliches an die Seite gestellt werden kann. Denn auch den sogen. Molekulärverbindungen, an die man vielleicht zunächst denken könnte, können sie bis auf eine später zu erwähnende Eigentümlichkeit nicht beigezählt werden.

Diese beiden Phänomene sind die folgenden: Flaschenglas enthält oft Natriumsulfat in größeren Mengen, welches durch die Kohle nicht zu schwefeliger Säure reduziert worden ist. Es ist aber nicht möglich, es durch Auslaugen mit Wasser aus dem gefürteten Glase herauszubringen.

Sobald das Glas aber deformiert wird und, fein gepulvert, mit Wasser längere Zeit ausgeläugt wird, geht das in ihm enthaltene Natriumsulfat in Lösung.

In diesem Falle könnte man noch dem Gedanken Raum geben, daß sich das Natriumsulfat nur innerhalb des Glases, nicht an seiner Oberfläche befindet, und daher das Wasser schwerlich zu ihm dringen kann.

Aber angesichts des zweiten Falles, der beim Brennen von Ziegeln vorkommt, muß diese Einwendung fallen gelassen werden.

Bei leicht sinterndem Rohmaterial kann eine so feste Verbindung zwischen dem gebrannten Silicate und dem schwefelsauren Salze hergestellt werden, daß das mit den Ziegeln in Berührung stehende Wasser es nicht in Lösung bringt.

Bei der chemischen Untersuchung dagegen, wo der Ziegel fein gepulvert wird, werden die schwefelsauren Salze gelöst und sind nachweisbar<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Mäckler, Bericht über die Untersuchungen einer Reihe von Ziegeln auf ihren Gehalt

Obwohl hier das Wasser infolge der Porosität des Ziegels in sein Inneres eindringt, werden die schwefelsauren Salze doch nicht von ihm herausgelöst.

Es werden demnach beim Glase ungefähr bei Weißglut Verbindungen zwischen dem amorphen Alkalikalksilicat und dem krystallinischen Natriumsulfat, und bei den Ziegeln zwischen dem Aluminiumsilicat und diesem bei S.-K. 09—07, entsprechend einer Temperatur von 970°—1010° bei kalkreicherem, und bei S.-K. 05—03, entsprechend einer Temperatur von ca. 1050—1090°, bei kalkärmerem, gebildet.

Mit den sogen. Molekülverbindungen, z. B. mit Salzen, die als Doppelsalze in stöchiometrischen Verhältnissen zusammen krystallisieren, haben diese Verbindungen allerdings die Eigenschaft der sehr geringen Stabilität gemeinsam; sind aber im übrigen wesentlich von ihnen verschieden. Andererseits könnten sie vielleicht als Adsorptionsverbindungen aufgefaßt werden; es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß diese während des Schmelzprozesses des Glases und während des Sinterungsprozesses der Ziegel gebildet werden, wenn sie auch sonst auf anderem Wege entstehen; an Stelle der sonst adsorbierten Flüssigkeit ist vermutlich das geschmolzene Natriumsulfat getreten.

Jedenfalls haben sie das mit den auf anderem Wege entstandenen Adsorptionsverbindungen gemeinsam, z. B. mit den zahlreich in der Ackererde vorhandenen<sup>2)</sup>, daß die adsorbierte Verbindung nach der Zerkleinerung und Feinung durch Auswaschen mit viel Wasser wieder herausgenommen werden kann.

In einem Punkte scheinen diese Verbindungen den Alauen nahe zu stehen, deren Löslichkeit geringer als die ihrer Komponenten ist; wie bei ihrer Bildung die Löslichkeit, im Vergleich zu der ihrer Komponenten, vermindert wird, so wird auch beim Entstehen der oben erwähnten Verbindungen zwischen dem Alkalikalksilicat und dem Tonerdesilicat einerseits und dem Natriumsulfat andererseits die Löslichkeit wenigstens der einen Komponente so stark herabgesetzt, daß sie dem Nullwert sich nähert.

Zur Erklärung dieser Vorgänge könnte vielleicht noch die Tatsache herangezogen werden, daß die Korngröße des festen Stoffes für den Löslichkeitsgrad maßgebend ist. Denn mit wachsender Korngröße nimmt die Löslichkeit eines Stoffes bei sonst gleichen Bedingungen in bezug auf Lösungsmittel und Temperatur ab<sup>3)</sup>.

an löslichen Salzen. Vortrag, gehalten auf der 39. Hauptversammlung des deutschen Vereins für Ton-, Zement- und Kalk-Industrie 1903; ferner derselbe Bericht über weitere Untersuchungen über Ausführungen von Ziegeln 1904 u. 1905.

<sup>2)</sup> Cf. P. Rohland, Über einige physikalisch-chemische Vorgänge bei der Entstehung der Ackererde. Landwirtschaftliche Jahrbücher **36**, 473 (1907).

<sup>3)</sup> Cf. P. Rohland, Über die Beziehungen zwischen der Löslichkeit des Calciumsulfats und der Hydratation des Gipses und des Portlandzementes; diese Z. **18**, 9 (1905).

So ist ermittelt worden, daß bei dem Gips, bei dem die Löslichkeit 2% beträgt, die Vermehrung der Löslichkeit bei möglichster Verkleinerung der Korngröße 20% ausmacht<sup>4).</sup>

So könnte auch bei der bedeutenden Verkleinerung der Korngröße, wie sie bei der Analyse des Glases und der Ziegel vorkommt, die Löslichkeit des Natriumsulfates in so beträchtlicher Weise gesteigert werden.

Ferner ist eine ganz bestimmte Temperatur nötig, damit diese Diffusion des Sulfates in die Silicate und die chemische Bindung des ersten stattfinden kann.

Bei den Ziegeln wenigstens ist konstatiert worden, daß eine ziemlich hohe Temperatur notwendig ist, um diese Verbindung zwischen dem Tonerdesilicat und dem Natriumsulfat herzustellen. Außer diesem Salze sind noch Magnesiumsulfat und Calciumsulfat in Betracht zu ziehen.

H. Mäckler<sup>5)</sup> hat eine Reihe von Ziegeln untersucht, bei denen deutlich zu erkennen war, daß bei Schachbran die löslichen Salze nicht bebunden waren, während bei Mittel- und Hartbrand trotz einer bei weitem größeren Menge an Salzen diese Bindung erreicht wurde.

Es hängt einmal von der Beschaffenheit des

<sup>4)</sup> Z. physikal. Chem. 34, 495 (1900); 37, 385 (1901); 47, 360 (1904).

<sup>5)</sup> l. c.

Rohmateriales ab, ob eine solche Verbindung zwischen den Silikaten und Sulfaten eintritt oder nicht, und zweitens von der Höhe der Brenntemperatur, dem Brenngrade und ihrer Dauer.

Die Existenz dieser Doppelverbindungen ist aber namentlich für die Ziegelfabrikation von hoher Wichtigkeit. Werden die löslichen Salze nicht in dieser Weise gebunden, so sind hier die Ursachen der späteren Auswitterungen und Auseßungen, welche die Veranlassung zur Zerstörung der Oberfläche der Ziegel geben.

Diese Vorgänge verdienen um so mehr Beachtung, als nachgewiesenermaßen schon ein Gehalt von 0,03—0,04% an löslichen Salzen genügt, um solche Ausblühungen herbeizuführen.

Ein ähnlicher Vorgang spielt sich auch bei der Fabrikation des Portlandzementes ab, bei welcher während des Brennprozesses, bei ca. 1400° und höher, der Kalk in eine feste Lösung oder vielleicht Adsorptionsverbindung mit der Kiesel säure, Tonerde und dem Eisenoxyd übergeführt wird, infolgedessen er wesentlich andere Eigenschaften als der gewöhnliche Ätzkalk in bezug auf Wasserbindung usw. besitzt.<sup>6)</sup>

Institut f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.

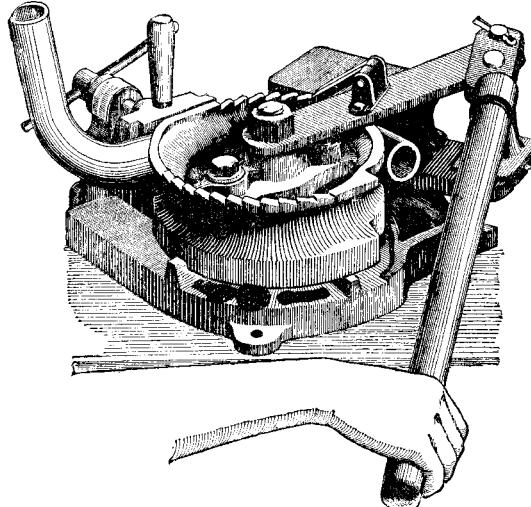
<sup>6)</sup> Cf. P. Rohland, Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkte. Quandt & Händel, Leipzig, 1903; Tonindustrieztg. 1903 bis 1906.

## Referate.

### II. 1. Chemische Technologie. (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

#### Rohrbieger „T. V. G. Cyclop“.

Bei dem Verlegen von Rohren ist es von wesentlicher Bedeutung, Änderungen der Richtung der Rohrleitung ohne Unterbrechung des Rohrlaufs



auszuführen; hierdurch können sonst notwendig werdende Abdichtungen vermieden werden, den damit verbundenen späteren Undichtigkeiten wird vorgebeugt, die Reibung des Durchflusses verringert und

die Arbeit vereinfacht. Außerdem werden auch schlankere Übergänge und Durchgänge erzielt, als durch das mühsame Einschalten und Einpassen von Fittings. Das Biegen stärkerer Rohre von Hand, bei dem die Rohre gefüllt wurden, war seither, selbst durch geübte Leute, eine zeitraubende und unsichere Arbeit. Mittels des Rohrbiegers „Cyclop“ kann diese Arbeit, selbst von ungeübten Leuten, in etwa einem Sechstel der früheren Zeit und in vorzüglicher Form ausgeführt werden. Da hierbei Rohre bis zu 4" Durchmesser in einem Arbeitsgange und in un gefülltem Zustande bearbeitet werden, wird die Arbeit des Füllens der Rohre und an Brennmaterial erheblich gespart, weil die ungefüllten Rohre schneller erwärmt und in einer Hitze gebogen werden können. Auch behält das Material seine volle Widerstandsfähigkeit und wird nicht durch das sonst erforderliche mehrfache Erhitzen und Erkalten geschwächt; ebensowenig können Sandrückstände in der fertigen Leitung verbleiben. Der patentierte, von der Technischen Verkaufsgenossenschaft „T. V. G.“, Duisburg, vertriebene Rohrbieger „Cyclop“ ist von einfacher Konstruktion, kann zu jeder Montage mitgeführt und leicht überall befestigt werden.

**P. Nawinsky und S. Korschun. Über die Bestimmung der Härte des Wassers.** (Arch. f. Hygiene 61, 348—354.)

Verff. prüften eine Reihe von Methoden, die bei Wasseruntersuchungen zur Bestimmung der transitorischen Härte, der Gesamthärte und der Magnesia Verwendung finden. Die Bestimmung der