

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 221—224

Aufsatzteil

12. November 1918

Über Rosenthalporzellan für chemische und technische Zwecke.

Von Dr. Ing. FELIX SINGER, Selb.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28./9. 1918 in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.)

Die Ansprüche der Chemiker, Physiker und der Industrie an Laboratoriumsporzellane und Spezialgeräte aus keramischen Massen für technische Zwecke aller Art sind so vielseitig, daß ihre Untersuchung und Bearbeitung besonderes Interesse verdient. Die wichtigsten, stets wiederkehrenden Forderungen an Spezialporzellane für chemische und technische Zwecke sind große Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel und Unangreifbarkeit durch chemische Reagenzien. Während die Beständigkeit von Quarzglasgeräten gegen plötzlichen Temperaturwechsel auf die Eigenschaft dieses Materials zurückzuführen ist, daß sein Ausdehnungskoeffizient gleich Null ist, müssen beim Porzellan und Glas andere Eigenschaften die hier bestehenden sehr kleinen Ausdehnungen beim Erhitzen ausgleichen, wenn die Geräte aus diesen Materialien bei plötzlicher Erhitzung nicht springen sollen. In allererster Linie ist hier genügende Elastizität, Zug- und Biegezugfestigkeit und Zähigkeit der Materialien zu fordern, sowie völlige Freiheit von inneren Spannungen. Denn diese Eigenschaften ermöglichen die rasche, sowie partielle Erhitzung von Laboratoriumsporzellanen und die hierdurch bedingte teilweise Ausdehnung der Stücke, ohne daß dieselbe zur Zertrümmerung führt.

Unangreifbar von chemischen Reagenzien ist keines der vorhandenen Gerätematerialien. Während Quarzglas besonders stark von Basen angegriffen wird, und die üblichen Gläser sowohl Basen als auch Säuren nur einen sehr begrenzten Widerstand leisten, besitzen sowohl die Porzellanmassen als auch die Massen eine verhältnismäßig hohe Unangreifbarkeit gegen die genannten Reagenzien, und zwar steigt dieselbe mit der Höhe der Silicierungsstufe der Glasur und ihrem dadurch bedingten erhöhten Tonerdegehalt, während die Widerstandsfähigkeit guter Porzellanmassen auf ihren bedeutenden Gehalt an Sillimanit zurückzuführen ist, der sogar gewissen Flußsäureangriffen widersteht.

Dieser Sillimanit gar gebrannter Hartporzellanmassen entsteht erst während des Brandes durch Dissoziation des Kaolins, dem Hauptbestandteil des Hartporzellans. Die Zusammensetzung dieser Massen kann innerhalb bestimmter Grenzen schwanken, doch nähern sich normale Porzellanmassen dem Durchschnittsschema gleicher Teile plastischer und unplastischer Materialien, wobei die die Hälfte der Gesamtmenge betragenden bildsamen Körper aus Kaolin bestehen, und der Rest sich zu gleichen Teilen aus Quarz und Feldspat zusammensetzt. Große Reinheit und Eisenfreiheit dieser Rohmaterialien ist Bedingung für die Erzeugung rein weißer und transparenter Porzellane. Deshalb erfolgt die Einführung des Kaolins in die Masse stets in Form des feinst geschlämmten Produktes, während Quarz und Feldspat in Form der reinen Gesteine bevorzugt werden, gelegentlich — wenn auch mit weniger gutem Erfolg — in Form von Sand, Pegmatit, Verwendung, finden. Die Vereinigung der drei Rohmaterialien erfolgt durch Naßmahlung auf Kugelmöhlen und Abpressung des überschüssigen Wassers. Zur Erhöhung der Plastizität müssen Porzellanmassen nun in feuchtem Zustand mindestens einige Wochen lang lagern und kommen erst dann zur Verarbeitung. Diese erfolgt durch Drehen der plastischen Massen auf der Drehscheibe oder durch Gießen des unter Zusatz von Alkalien und Wasser verflüssigten Massegießschlickers, jeweils unter Benutzung von Gipsformen. Nach vollendeter Formung und Trocknung der Stücke erfolgt zunächst der Schrühhbrand bei etwa 800°. Hierbei verliert der Kaolin gleichzeitig mit dem chemisch gebundenen Wasser seine Plastizität und bildet gemeinsam mit Quarz und Feldspat eine lockere, brüchige Masse, die infolge ihrer großen Porosität bei dem folgenden Glasieren, beim Eintauchen in den wässrigen Glasurbrei, sich mit einer gleichmäßig dünnen Glasurschicht überzieht. Nun erfolgt der Garbrand des Porzellans bei 1400—1450°, der mit einer völligen Sinterung der Masse und dem Schmelzen der Glasur zu einem glasigen, transparenten Überzug verbunden ist.

Die Qualität der so hergestellten Produkte hängt grundsätzlich sowohl von der Zusammensetzung der Masse, der Glasur, als auch von dem Zusammenpassen beider ab. Daneben haben Arbeitsverfahren, Masseaufbereitung, Lagerung, Verarbeitung, Trocknung, Brennverfahren und Höhe des Glüh- und Garbrandes ausschlaggebende Bedeutung, und nur das völlige Ineinandergreifen aller Einzelumstände und ihre dauernde Betriebskontrolle sind imstande, ein tadelloses Fabrikat unverändert sicherzustellen. Gleichmäßig für alle Arten von Porzellan wird verlangt, daß die Massen genügend gute Plastizität und dadurch gesicherte Verarbeitbarkeit durch Drehen besitzen; sie müssen sich aber auch gleichzeitig durch Gießen gut verarbeiten lassen, denn nur dann kann die für die Formgebung des betreffenden Stückes jeweils beste Arbeitsmethode vollkommen unabhängig gewählt werden, und nur diese freie Wahl bietet die Möglichkeit, Bestes zu leisten. Ebenso bleibt für alle Porzellanmassen gleichmäßige Bedingung eine nicht zu große Empfindlichkeit während des Trocken- und Brennprozesses und genügende Festigkeit in rohem, wie in verglühtem Zustand, in letzterem verbunden mit großer Porosität, zum Zwecke der geschilderten Glasuraufnahme. Auch an die Porzellanglasur werden für die verschiedensten Zwecke die gleichen Anforderungen des glasigen, transparenten Ausflusses und möglichst großer Härte gestellt.

Trotz dieser vielfach gleichen Ansprüche an dasselbe Material unterscheiden sich die Qualitäten der einzelnen für Spezialzwecke bestimmten Sorten in weitgehendstem Umfang. Während für Tafel- und Kunstporzellan eine Masse mit höchster Transparenz und rein weißem Scherben gefordert werden muß, sind diese Eigenschaften für Laboratoriumsporzellane recht belanglos; ebenso spielt umgekehrt die Hauptforderung an Spezialmassen für chemische und technische Zwecke, die Widerstandsfähigkeit gegen plötzlichen Temperaturwechsel bei Luxusporzellanen im Gebrauch keine Rolle. Dekorierter Geschirre und Figuren fordern eine Glasur, die bei höchster Transparenz und höchstem Glanz sowohl die Untergrundfarben gut entwickelt, als auch Aufglasurfarben tadellos trägt, Eigenschaften, die für Laboratoriumsporzellane gleichgültig sind, wenn die betreffenden Glasuren nur bei einwandfreiem Glanz chemischen Angriffen den größten Widerstand entgegensetzen. Ebenso wie bei Laboratoriums- porzellanen ist es bei Spezialmassen für Hochspannungsisolatoren nicht von Belang, ob die Brennfarbe der Masse rein weiß, gelblich oder graulich ist; während aber bei den letzteren das Haupterfordernis in einer möglichst großen elektrischen Durchschlagsfestigkeit liegt, spielt diese Eigenschaft bei Porzellanen für chemische Zwecke meist keine Rolle, dagegen wird höchste Widerstandsfähigkeit der Massen gegen den Einfluß chemischer Reagenzien verlangt.

Die allgemeine Definition des Porzellans als keramische Masse mit dichtem Scherben von weißer Farbe, glasig muscheligen Bruch und Transparenz in dünnen Schichten, hergestellt aus ungefähr 50% Kaolin und gleichen Teilen Quarz und Feldspat, umfaßt also ein großes Gebiet verschiedener Spezialmassen, mit sehr mannigfachen Zwecken und Eigenschaften, deren Kombination in einer Idealmasse bisher noch nicht geglückt ist. Vielmehr stehen die den verschiedenen Anforderungen entsprechenden Materialeigentümlichkeiten häufig einander direkt gegenüber, so daß es notwendig ist, für jeden besonderen Zweck eine entsprechende Spezialmasse zu schaffen.

Ursprünglich sind die großen Unterschiede in der Zusammensetzung von Porzellanmassen durch die Verwendung lokaler Rohmaterialien, also mehr oder weniger zufällig, entstanden. Die großen Differenzen in den Zusammensetzungen und die Beobachtung der hierdurch bedingten wechselnden Eigenschaften lieferte wertvolles empirisches Material für die bewußte Herstellung von Massen mit besonderen Eigenschaften. So benutzte man nach Bourry¹⁾ für temperaturwechselbeständige Porzellane Massen, deren Tonsubstanzgehalt den Durchschnitt übersteigt mit herabgesetztem Quarzgehalt, welche man nach dem Brennen langsam abkühlen läßt,

¹⁾ Kerl, Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie, 3. Aufl. 1907, S. 1388. — Bourry, Traité des industries ceramiques. Paris 1897. S. 720.

um einen zähen und gegen Temperaturwechsel gut widerstandsfähigen Scherben zu erzielen, und verzichtet zugunsten der letzteren Eigenschaft auf eine besonders hohe Lichtdurchlässigkeit. Soll dagegen eine große Transparenz erreicht werden, so wählt man Massen, welche reicher an Flußmitteln und Quarz sind.

Wesentlichen Einfluß auf die Qualität der Porzellane hat nach Vogt²⁾ auch die Brenntemperatur der Massen, da mit steigender Brennhöhe der Ausdehnungskoeffizient kleiner wird, und eine Masse um so beständiger gegen plötzlichen Temperaturwechsel ist, je weniger sie sich bei plötzlicher Erhitzung ausdehnt. Exakte Messungen hierüber haben Rieke und Steger³⁾ ausgeführt, die hierbei feststellten, daß der Ausdehnungskoeffizient des Porzellans nach dem Verglühen bei 1000° noch sehr groß ist ($0,000\,007\,76 = 776 \cdot 10^{-8}$), mit dem Brennen auf höhere Temperaturen stark abnimmt und mit einmaligem Gutbrand bei S.-K. 15 auf etwa den halben Betrag ($0,000\,003\,97 = 397 \cdot 10^{-8}$) sinkt. Wird das Porzellan wiederholt der Temperatur des Glattfeuers ausgesetzt, so nimmt der Ausdehnungskoeffizient noch weiter ab, ändert sich jedoch bei öfterer Wiederholung des Gutbrandes nur noch unbedeutend und erreicht nach 3- bis 4maligem Brande seinen Endwert (etwa $380 \cdot 10^{-8}$). Sowohl die Untersuchungen von Vogt wie von Rieke und Steger sprechen in gleicher Weise für die Wahl eines möglichst hohen Glattbrandes der Porzellane für chemische und technische Zwecke.

Zu dem gleichen Resultat kommen Beobachtungen, die von anderer Richtung ausgehen. Zoellner⁴⁾ fand, daß Porzellane durchschnittlicher Zusammensetzung eine um so weitergehende Dissoziation der enthaltenen Tonsubstanz in Sillimanit und ein kieseläurereicherer Silicat aufweisen, je höher sie — in den üblichen Grenzen — gebrannt sind, und mißt der Sillimanitbildung im Porzellan ausschlaggebende Bedeutung für die jeweilige Qualität bei, sowohl was die Widerstandsfähigkeit gegen plötzlichen Temperaturwechsel, als auch die Brennfarbe und Transparenz betrifft. Da die Höhe der Sillimanitausscheidung im Porzellan einerseits von der Größe des ursprünglichen Kaolingehaltes abhängt, andererseits von der erreichten Glattbrandtemperatur, und mit dieser der Ausdehnungskoeffizient der Masse sinkt, so zeigen alle die berichteten Beobachtungen gute Übereinstimmung. Sie werden noch weiterhin bestätigt durch systematische Untersuchungen von Ernst Rosenthal⁵⁾, der spezielle Versuche über die Zusammenhänge der Zusammensetzung von Porzellanmassen und ihren Eigenschaften ausführte.

Seine systematischen Versuche mit Massen wechselnder Zusammensetzung ergaben, daß die Temperaturwechselbeständigkeit von Porzellanmassen mit steigendem Tonsubstanzgehalt zunimmt. Bei gleichem Tonsubstanzgehalt verhalten sich Massen um so günstiger, je weniger Feldspat und je mehr Quarz sie enthalten. Feldspatreiches Porzellan springt sehr leicht, unabhängig ob es einen normalen, sehr hohen oder sehr niedrigen Tonsubstanzgehalt aufweist. Ernst Rosenthal erklärt dies durch das Steigen des Ausdehnungskoeffizienten mit zunehmendem Feldspatgehalt und das Wachsen der Elastizität mit steigendem Quarzgehalt. Die Praxis hat diese Untersuchungen und Schlüsse bestätigt.

Auf Grund der Ernst Rosenthalschen Untersuchungen ist es nun möglich, die Temperaturwechselbeständigkeit keramischer Massen zweckmäßig zu steigern. Zur Herstellung temperaturwechselbeständiger Porzellane ist man jedoch an ein Kompromiß gebunden und erreicht die Höchstgrenze des Tonsubstanzgehaltes ungefähr mit 55% bei sonst gleichen Teilen von Quarz und Feldspat, da bei weiterem Steigen des Tonsubstanzgehaltes die Massen einen höheren Gehalt an Feldspat benötigen, um dicht zu werden, und diese Feldspatsteigerung die günstige Verbesserung der wachsenden Tonsubstanzmenge wieder aufhebt. Andererseits genügt auch bei dem genannten Tonsubstanz- und Feldspatgehalt der sich hieraus ergebende Quarzgehalt, um Qualitätserzeugnisse herzustellen.

Aus den bereits ausgeführten Gründen ist man gezwungen, die temperaturwechselbeständigen Spezialporzellane bei möglichst hoher

Temperatur zu brennen. Aus dieser Notwendigkeit ergibt sich von selbst ein besonderer Vorteil für die Wahl der Glasur. Während man sich im allgemeinen bei Gebrauchsporzellanen mit acht- bis zehnfach silicierten Glasuren begnügt, muß man bei Laboratoriumsporzellanen zwölf- bis sechzehnfache Silicierung und dadurch bedingten extra erhöhten Tonerdegehalt wählen, da kieseläure- und tonerdeärmere Glasuren zu früh schmelzen und bei der höheren Brenntemperatur dann infolge geringerer Viskosität an senkrechten Wänden nach abwärts fließen. Diese kieseläure- und tonerde-reichen Glasuren sind nun gegen chemische Angriffe besonders widerstandsfähig und erfüllen gerade dadurch die dringendste Anforderung der Chemiker und Physiker im Laboratoriumsgebrauch, besonders wenn ihre Schmelzmittel in möglichst hohem Grade aus Calcium und Magnesium bestehen, und die Alkalien in bescheidene Grenzen zurücktreten.

Während es unter diesen geschilderten Umständen verhältnismäßig leicht ist, eine temperaturwechselbeständige Porzellanmasse herzustellen und eine schwerschmelzbare Glasur hierfür zu wählen, die chemischen Angriffen möglichst gut widersteht, bietet die Zusammenstellung von Masse und Glasur, d. h. die Wahl einer tadellos passenden Glasur zu einer bestimmten Masse oder umgekehrt, die allergrößten Schwierigkeiten. Dies betrifft nicht nur die einmalige Auswahl der Zusammengehörigkeit der beiden Komponenten, sondern in erhöhtem Maße noch die ständige Betriebskontrolle zur Erzielung stets gleich einwandfreier Erzeugnisse.

Bei Gebrauchs- und Luxusporzellanen genügt im allgemeinen bei der Glasurauswahl der äußere Schein; sie soll höchsten Glanz und Transparenz besitzen, Auf- und Unterglasurfalten gut zur Geltung bringen und keine sonstigen in die Augen fallenden Fehler aufweisen. Bei Spezialporzellanen für chemische und technische Zwecke sind neben dem ebenfalls verlangten guten äußeren Schein die sonstigen Bedingungen den höheren Beanspruchungen dieser Materialien entsprechend strenger gezogen. Neben der bereits besprochenen möglichststen Unangreifbarkeit gegen chemische Reagenzien müssen Glasuren von Laboratoriumsporzellanen vor allem schroffem Temperaturwechsel und einseitiger Erhitzung standhalten und dürfen weder durch Auslösung der zwischen Glasur und Scherben bestehenden Spannungen haarrissig werden, noch die Masse selbst zum Zerspringen bringen. Je genauer die Ausdehnungskoeffizienten von Masse und Glasur miteinander übereinstimmen, je geringer sind die durch diesen Unterschied entstehenden Spannungen zwischen Masse und Glasur bei plötzlicher Erhitzung oder Abkühlung. Aber auch die vollkommene Übereinstimmung beider Größen genügt nicht, da auch hierbei Glasurrisse auftreten können⁶⁾, wenn z. B. ein dickwandiges Stück im Ofen oder Gebrauch rasch abgekühlt wird. Da keramische Massen schlechte Wärmeleiter sind, so kann es hierbei sehr wohl vorkommen, daß die Glasur schon viel stärker abgekühlt ist, als das Innere eines dicken Scherbens, und sich daher auch schon viel stärker zusammengezogen hat als dieser. Die natürliche Folge der hierdurch entstehenden, vorübergehenden Spannungen sind Risse in der Glasur oder im Scherben, die auch bei vollkommen gleichen Ausdehnungskoeffizienten auftreten können. Ist die Glasur jedoch genügend elastisch, um die vorübergehende Spannung auszuhalten, und sind Zug- und Druckfestigkeiten genügend groß, um die auftretende Beanspruchung zu überwinden, so kann man — bei sonst guten Eigenschaften — von einem besseren Zusammenpassen von Masse und Glasur sprechen, als bei vollkommener Übereinstimmung der Ausdehnungskoeffizienten beider Materialien und geringeren Elastizitäten, Zug- und Druckfestigkeiten. Daß eine Glasur, je nach der Zusammensetzung, einen ganz verschiedenen Elastizitätsgrad haben kann, dürfte schon dadurch erwiesen sein, daß manche Glasuren einen großen Spielraum in der Scherbenzusammensetzung zulassen, ohne Haarrisse zu bekommen, während dieselben bei anderen Glasuren schon bei der geringsten Massenänderung auftreten.

Rieke und Steger⁷⁾ haben genaue Messungen der Ausdehnungskoeffizienten von Porzellanmassen und Glasuren ausgeführt und hierbei gefunden, daß bei ungefähr gleicher Ausdehnung Glasurrisse nicht auftreten. Dagegen sind wir uns noch vollkommen im unklaren darüber, in welchen Grenzen die Elastizität der Glasuren

²⁾ Georges Vogt, Über den Einfluß der Brenntemperatur auf die Eigenschaften des Porzellans. Tonind.-Ztg. 27, 1153—1155, [1903].

³⁾ Rieke und Steger, Die Abhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Hartporzellan von der Brenntemperatur. Sprechsaal 1915, 297.

⁴⁾ Zoellner, Zur Frage der chemischen und physikalischen Natur des Porzellans. Inauguraldissertation, Berlin, Universität. 1908.

⁵⁾ Ernst Rosenthal, Die technischen Eigenschaften des Porzellans. Dissertation, Berlin 1915.

⁶⁾ Töstmann, Über die Bedeutung des Ausdehnungskoeffizienten. Sprechsaal 1910, 623; Keram. Rundschau 1910, 298. Über den Einfluß der Borsäure auf die Eigenschaften der Glasuren. Keram. Rundschau 1911, 221.

⁷⁾ Rieke und Steger, Über den Einfluß des Tonerde-Kieseläureverhältnisses auf das Verhalten von Porzellanmassen. Sprechsaal 1915, 381.

schwanken kann, und wie ihre verschiedenen Bestandteile auf den Elastizitätsgrad wirken, namentlich fehlen auch Untersuchungen über den Zusammenhang von Ausdehnungskoeffizienten, Elastizität, Zug- und Druckfestigkeit. Eine wie große Bedeutung diesen Umständen zuzusprechen ist, geht aus der Schilderung der Spannungen hervor, die bei unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten durch die Elastizität der Körper ausgeglichen wird.

Mayer und Havas⁹⁾ schildern, daß die Ausdehnungsvermögen von Eisenblech und Email um 25–30% voneinander abweichen; trotz dieser recht hohen Unterschiede der Ausdehnungskoeffizienten sind die technischen Emailen gegen Temperaturschwankungen nicht übermäßig empfindlich, und Mayer und Havas haben durch Messungen nachgewiesen, daß die Grundemailen sehr elastische Eigenschaften besitzen müssen. Trotz dieser Elastizität entstehen durch die abweichenden Ausdehnungskoeffizienten außerordentlich starke Spannungen, die es erklärlich machen, daß so häufig emailierte Gegenstände, ohne äußere Beeinflussung zu erfahren, springen und Risse bekommen. Mayer und Havas veranschaulichen die Spannungen, die zwischen Eisen und Emaille bestehen, durch folgenden lehrreichen Versuch. Sie überziehen eine nur auf einer Seite emailierte Platte mit Paraffin, und zwar derart, daß die nicht emailierte Seite frei bleibt, behandeln sodann die Platte mit konzentrierter Salzsäure und lösen dadurch das Eisen langsam weg. Im Augenblick, wo die Emaille durch die Säure an einer Stelle freigelegt wird, löst sich die Spannung, die vorher zwischen Eisen und Emaille bestanden hat, und die Emaille zerspringt mit erheblichem Geräusch in kleinere Stücke.

Die vorhandenen exakten Messungen der Ausdehnungskoeffizienten durch Riecke und Steger, über welche schon berichtet wurde, bestimmen einen der zahlreichen Faktoren der Zusammengehörigkeit von Masse und Glasur. Da diese Kenntnis jedoch nicht genügt, die übrigen Bedingungen, wie bereits ausgeführt, die Gleichheit der Ausdehnungskoeffizienten vielmehr illusorisch machen können, und die Gesamtheit der theoretisch als notwendig erkannten Messungen, vor allem die Bestimmungen der Elastizitäten, Druck- und Zugfestigkeiten noch nicht ausgeführt sind, wurden für die industriellen Zwecke mannigfache, praktische Betriebsmethoden ausgearbeitet, die lediglich beabsichtigen, der Qualitätsfabrikation zu dienen.

So führt Dorfner⁹⁾ aus:

„Von äußerst großem Einfluß auf die Güte eines Porzellans, also auf die Festigkeit des Scherbens und vor allem auf die große Widerstandsfähigkeit gegen raschen Temperaturwechsel, dürften dann weiter die mehr oder minder großen Spannungen sein, die zwischen Glasur und Scherben aufzutreten vermögen. Diese Eigenschaften weisen aber Porzellane in um so höherem Maße auf, je besser die Glasur zum Scherben paßt.“

Dorfner gibt sodann die Zusammensetzung der technischen Masse der Königl. Porzellan-Manufaktur in Berlin nach einer Analyse Segers¹⁰⁾ an und führt aus, daß diese Porzellane, abgesehen von einem ziemlich hohen Tonerdegehalt, der aber keineswegs unnormal ist, keine außergewöhnliche Zusammensetzung zeigen. Trotzdem ist besonders von dem Porzellan der Berliner Manufaktur bekannt, daß es sich durch große Widerstandsfähigkeit gegen raschen Temperaturwechsel auszeichnet. Der Grund hierfür dürfte hauptsächlich darin liegen, daß es durch jahrelanges Probieren gelungen ist, eine zum Scherben vorzüglich passende Glasur zu finden. So einfach es nun auch ist, zu prüfen, ob eine Porzellanmasse rissfrei auf dem Scherben haftet, ob sie bei einer gewünschten Temperatur zu streng- oder zu leichtflüssig ist, so sind in der Praxis doch keinerlei Anhaltspunkte bekannt, die eine rasche und mühelose Beurteilung gestatten, ob eine beliebige Glasur zu einem beliebigen Scherben auch wirklich im strengsten Sinne gut paßt. Wohl wurde versucht, den Ausdehnungskoeffizienten sowohl von der Glasur, als auch vom Scherben zu messen. Aber das Verfahren ist aus verschiedenen Gründen in der Praxis nicht durchführbar, ganz abgesehen davon, daß das Ergebnis nicht den gehegten Erwartungen entsprechen dürfte.

Dorfner hat nun gefunden, daß beim Brennen zylinderförmiger Probekörper von 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe,

⁹⁾ Mayer und Havas, Ausdehnungskoeffizient des Emails und chemische Zusammensetzung. Sprechsaal 1911, 188.

¹⁰⁾ Dorfner, Gutes Porzellan. Sprechsaal 1914, 524.

¹¹⁾ 0,126 FeO
0,084 MgO } 4,27 Al₂O₃, 18,41 SiO₂
0,790 K₂O

die zur Hälfte glasiert waren, in auffälliger Weise die glasierte Hälfte in manchen Fällen eine bedeutend geringere Schwindung aufwies, als die unglasierte Hälfte. Der Unterschied in der Schwindung soll so groß gewesen sein, daß die betreffenden Dorfnerschen Probekörper mehr oder minder stark zur Senkrechten verzogen wurden.

Auf Grund seiner geschilderten Versuche glaubt Dorfner nun annehmen zu dürfen, daß der Unterschied in der Schwindung um so geringer ist, je mehr die Gare des Scherbens und die Gare der Glasur übereinstimmen. Er meint: Je früher die Glasur im Verhältnis zur Garbrandtemperatur der Masse schmilzt, also in den leichtflüssigen Zustand übergeht, in desto größerem Maße wird die Schwindung des Scherbens aufgehalten. Als Folge vermutet er, daß um so größere Spannungen zwischen Glasur und Scherben auftreten, die wiederum auf die Güte des Porzellans, vor allem in bezug auf seine Widerstandsfähigkeit gegen raschen Temperaturwechsel, von großem Einfluß sein sollen.

Diese Versuche Dorfners wurden mit besonderer Sorgfalt im industriellen Betrieb und im Laboratorium der Porzellanfabrik Rosenthal in Selb nachgeprüft¹¹⁾. Hierbei erzielte man von Dorfner abweichende Ergebnisse, und durch eingehende Untersuchungen wurde festgestellt, daß das beschriebene Verfahren den Erwartungen Dorfners nicht entspricht und sich zur industriellen Betriebsüberwachung nicht eignet, weil es den Anforderungen eines Prüfungsverfahrens für das vollkommene Zusammenpassen von Massen und Glasuren nicht genügt. Denn es läßt Massen und Glasuren als tadellos zusammengehörig erscheinen, die es in Wirklichkeit nicht sind, und die auch strengerer Prüfung nicht standhalten.

Wir benutzen zunächst die übliche Prüfung durch normales Glasieren und Brennen des Scherbens zur Untersuchung des Spiegels, der Farbe und der Transparenz von Masse und Glasur. Daneben wird als ständige Betriebsüberwachung auf folgende einfache Art geprüft, ob Masse und Glasur in der notwendigen Weise zusammenpassen: In einem Becher oder in einer Schale wird eine größere Menge Glasur eingeschmolzen, so daß ein dicker Glasurkuchen entsteht. Springt der Becher beim Erkalten oder nachher, oder bekommt der Glasurschmelzkuchen im Innern des Bechers Risse, so passen Masse und Glasur für unsere Ansprüche nicht zusammen; bleiben beide Teile vollkommen heil und unversehrt, so ist damit der Beweis des tadellosen Zusammenpassens erbracht.

Bereits Seger beschreibt die Entstehung von Haarrissen beim Steingut auch zunächst immer an den stärkeren Glasurlagen, und Mayer und Havas geben für die Empfindlichkeit diokerer Emailschichten ein deutliches Beispiel. Sie schildern einen Versuch, bei dem ein und dasselbe Email, dünn auf Eisenblech aufgetragen und auf 250° erhitzt, abgeschreckt werden konnte, ohne zu springen, daß dagegen die Glasur bei dickem Überzug schon beim Abschrecken bei 160° absprang.

Kraze und Popoff berichten in einer Untersuchung über die Einwirkung von Metalloxyden auf Bleiglasuren¹²⁾, daß eine Glasur, in der üblichen Stärke aufgetragen, rissfrei blieb, in 2 mm dicker Schicht aber Haarrisse zeigte. Diese Erscheinung ist allgemein bekannt, und die Zahl der Beispiele hierfür könnte beliebig vermehrt werden, ein Zeichen, daß in der Keramik noch außerordentlich häufig mit Massen und Glasuren gearbeitet wird, deren Zusammenpassen nicht als vollkommen zu bezeichnen ist.

Glasur- und Masserrisse entstehen bekanntlich durch die Auflösung von inneren und zwischen beiden Bestandteilen bestehenden Spannungen, deren Ursache man in der Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten, mangelnder Elastizität und Zugfestigkeit sucht. Eine klare Darstellung über die Entstehung innerer Spannungen bei Gläsern geben Winkelman und Schott¹³⁾:

„Wären deinige Gläser, wenn sie hoch erwärmt sind, schon durch einen schwachen kalten Luftzug in Gefahr geraten, können andere viel stärkeren plötzlichen Abkühlungen ausgesetzt werden, ohne daß ein Zerspringen zu befürchten wäre. Hat vorher spannungsfreies Glas nicht an allen Stellen seiner Oberfläche und seines Innern die gleiche Temperatur, so treten Spannungen auf, welche, wenn sie ein gewisses Maß überschreiten, eine Zertrümmerung des Glases zur Folge haben. Diese Spannungen sind sowohl Druck- als auch Zugspannungen; für die vorliegende Frage kommen aber nur die letz-

¹¹⁾ Singer, Über die Zusammengehörigkeit keramischer Massen und Glasuren. Vortrag, gehalten in der Sitzung der technisch-wissenschaftlichen Abteilung des Verbandes keramischer Gewerke am 15./6. 1917 zu Berlin. Sonderabdruck, herausgegeben durch die Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G. Abt. C in Selb.

¹²⁾ Sprechsaal 1911, 278.

¹³⁾ Ann. der Physik und Chemie 51, 731 [1894].

teren in Betracht. Denn da die Druckfestigkeit der Gläser immer beträchtlich größer als die Zugfestigkeit ist, so wird der zulässige Grenzwert für die letztere früher erreicht und bedingt schon ein Zerreißen, wenn der tatsächlich vorhandene Druck noch weit von dem zulässigen Maximalwert entfernt ist. Es wird daher ein Glas eine plötzliche Temperaturveränderung an seiner Oberfläche nicht aushalten, wenn durch diese Änderung infolge der thermischen Ausdehnung eine Zugspannung (bezogen auf die Querschnittseinheit) veranlaßt wird, welche die Zugfestigkeit erreicht. Die vorliegende Betrachtung gilt unter den gemachten Voraussetzungen speziell für den Fall, daß das Glas eine plötzliche Abkühlung an seiner Oberfläche erfährt. Es bildet sich dann an der Oberfläche eine Zugspannung aus, die mit wachsender Zeit abnimmt. Wird umgekehrt ein Glas an seiner Oberfläche plötzlich erwärmt, so tritt an der Oberfläche eine Druckspannung ein, die Zugspannungen im Innern des Glases zur Folge hat. Die letzteren verteilen sich auf größere Querschnitte und werden deshalb leichter ausgehalten. Daraus folgt, daß ein Glas unter sonst gleichen Umständen viel besser plötzliche Erwärmungen als plötzliche Abkühlungen verträgt.“ (Schluß folgt.)

Der Einfluß des Krieges auf den künstlichen Schutz des Holzes.

Dr.-Ing. F. MOLL.

(Eingeg. 5./9. 1918.)

Der künstliche Schutz des Holzes hat im Verlaufe des Krieges eine Reihe außerordentlich einschneidender Umwandlungen durchgemacht. Um diese richtig verstehen zu können, ist es nötig, sich einen kurzen Überblick über den Stand der Industrie vor dem Kriege zu verschaffen. Von den mehr als 1000 in Patentschriften und sonstigen Literaturquellen zu findenden Holzschutzverfahren sind bei den deutschen Verwaltungen im wesentlichen nur fünf, und wenn man einige schon vor längerer Zeit verlassene Verfahren einbezieht, etwa acht in größerem Umfang benutzt worden. Heute noch in Gebrauch sind die vier klassischen gegen 1840 in die Technik eingeführten Verfahren, und zwar:

1. Die Imprägnierung mit Teeröl (nach Bethell) im geschlossenen Zylinder mit Druck. Eine neue aus dem Anfang dieses Jahrhunderts stammende Abänderung sind die Sparverfahren, d. h. Verfahren mit beschränkter Aufnahme von Teeröl in das Holz, von denen am bekanntesten die Verfahren von Rüping und Guido Rütgers sind.

2. Die Imprägnierung mit Sublimatlösung im offenen Bassin (nach Kyan).

3. Die Imprägnierung mit Zinkchloridlösung im Zylinder unter Druck (nach Burnett).

4. Die Imprägnierung mit Kupfervitriol nach dem Verfahren der Saftverdrängung oder Filtration (Durchpressung der Lösung in der Stammrichtung) (nach Boucherie).

5. Die Imprägnierung mit Fluornatrium, am bekanntesten geworden durch die von Wolman eingeführten Salzmischungen zur Imprägnierung von Grubenholzern.

6. In Österreich wird viel imprägniert mit einer Mischung von Teeröl und Chlorzinklösung bzw. mit aufeinanderfolgenden Einpressungen dieser Stoffe.

Heute nicht mehr gebräuchlich ist die Imprägnierung mit Zinksulfat und mit „holzessigsäurem“ Eisen.

Am schwersten wurden durch den Krieg die Imprägnierungen mit Teeröl und mit Sublimat betroffen. Beide Stoffe werden von der Heeresverwaltung dringend benötigt, das Teeröl als Heizöl und Treiböl für Motoren, das Sublimat für sanitäre Zwecke. Nachdem die auf den Imprägnierwerken vorhandenen Bestände einmal aufgebraucht worden sind, ist während des Krieges eine Neubeschaffung oder Freigabe von der Heeresverwaltung kaum zu erwarten, so daß für die Kriegsdauer diese Verfahren ganz ausgeschaltet sind.

Da in Deutschland wenigstens Chlorzink und Kupfervitriol schon seit langen Jahren von den Behörden nicht mehr angewendet wurden, weil ihre Verwendung gegenüber der der erstgenannten Stoffe wirtschaftlich ungünstiger war, da zudem die Beschaffung beider Salze während des Krieges ebenfalls großen Schwierigkeiten begegnet, so konnten sie als Ersatz für Teeröl und Sublimat nicht herangezogen werden. Es ist zwar auf Zinkchlorid in der ersten Zeit der Knappheit hingewiesen worden, und es wäre vielleicht auch möglich gewesen, einen einigermaßen großen Vorrat davon für die Imprägnierung freizustellen. Aber sofort nachdem dieser Plan bekannt

wurde, haben sich Kriegslieferanten in der üblichen Weise der Sache bemächtigt und die Preise ins ungemeine hochgetrieben. Heute sind beide, Kupfervitriol und Zinkchlorid, vom Markte verschwunden.

Als letzter bewährter Stoff kam das Natriumfluorid in Frage. Andere Fluoride sind in Deutschland nur in geringem Umfang erprobt worden, begegnen im übrigen jetzt im Kriege denselben Schwierigkeiten wie das Natriumsalz. Seine Herstellung ohne Schwefelsäure, die angestrebt wurde, hat sich in der Praxis nicht verwirklichen lassen, und da Schwefelsäure zu den dringend von der Heeresverwaltung benötigten Chemikalien gehört, so muß auch die Herstellung von Natriumfluorid für Imprägnierzwecke eingestellt oder fast bis zur Einstellung eingeschränkt werden. Da von den zahlreichen „Ersatzstoffen“ auch nicht einer wirkliche Erprobung durchgemacht und nennenswerte Erfolge aufgewiesen hat, so heißt das Ergebnis der bisherigen Betrachtung, daß zurzeit die Imprägnierung von Holz für die Staatsverwaltungen (und die Privatindustrie muß dem ganz folgen) fast gänzlich ruht. Wo Werke aus der Friedenszeit oder dem Anfang des Krieges noch Bestände an Imprägnierstoffen haben, wird vielleicht mit diesen in sehr starken Verdünnungen noch imprägniert, doch kann man diese Arbeit kaum als der Friedensarbeit ebenbürtig ansehen. Eine Wiederaufnahme der Imprägnierung im technisch richtigen Sinne des Wortes ist kaum vor Friedensschluß zu erwarten.

Man kann sehr gespannt auf die Weiterentwicklung der Imprägnierung nach diesem Zeitpunkt sein. Zwar hat die Kriegszeit keine irgendwie bedeutsamen Neuerungen und Patente gebracht, aber die wirtschaftlichen Umwälzungen sind derart groß, daß sie unweigerlich die Imprägnierungsindustrie auf das stärkste beeinflussen. Am meisten wird, wie es bisher scheint, das Teeröl betroffen werden. Infolge einer starken Propaganda für seine Benutzung als Motorentreiböl, welche schon einige Jahre vor dem Kriege begann, hat sich diese Verwendung des Öles in so gewaltiger Weise gesteigert, daß durch sie fast die ganzen verfügbaren Bestände in Anspruch genommen werden. Als Imprägniermittel wird das Teeröl voraussichtlich nur für Wasserbauzwecke und allenfalls noch für Buchenschwellen, für welche andere Stoffe weniger geeignet sind, weiter verwendet werden. Wie sich die Weiterentwicklung der Kyanisierung, d. i. Imprägnierung mit Sublimat, gestalten wird, ist ebenfalls noch nicht sicher zu sagen. Die italienischen Gruben sind nahezu erschöpft. Die spanischen Quecksilberwerke in Almaden werden von dem Londoner Bankhause Rothschild kontrolliert. Die österreichischen Gruben in Idria sind an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt. Dagegen sind seit etwa 10 Jahren im Uralgebiet in Rußland Gruben geöffnet worden, welche bisher immer steigende Erträge gegeben haben. Wird es gelingen, diese für uns dienstbar zu machen? Durch Einführung der Imprägnierung mit Sublimatlösungen unter Druck dürften sich diesem Verfahren weiter neue Wege öffnen. Für Masten wird es nach dem Kriege wahrscheinlich von allergrößter Bedeutung werden.

Die Imprägnierung mit Natriumfluorid ist von der Beschaffung von Schwefelsäure zur Herstellung des Salzes abhängig. Bisher deutet nichts darauf hin, daß hierin nach dem Kriege weitere Schwierigkeiten bestehen werden, da die gegenwärtigen nur durch den starken Verbrauch der Säure für vorübergehende Heereszwecke hervorgerufen worden sind. Es ist sicher anzunehmen, daß die Freigabe der Schwefelsäure eine außerordentliche Steigerung der Erzeugung an Natriumfluorid zur Folge haben wird, und daß auch die Imprägnierung mit diesem Salze sich in gleichem Maßstabe vermehren wird. Die bekannten günstigen Ergebnisse des Salzes bei der Imprägnierung von Grubenstempeln, welche in wenigen Jahren einen in der Technik fast einzigartigen Aufschwung der Grubenholzimprägnierung bewirkt haben, haben auch auf die Benutzung dieses Verfahrens zur Imprägnierung von Masten Einfluß gehabt, und es läßt sich als sicher annehmen, daß die „Wolman'schen“ Salzmischungen, die in der Hauptsache aus Natriumfluorid bestehen, nach dem Kriege in der Imprägnierung der Maste für Überlandlinien eine große Rolle spielen werden.

Da mit der allgemeinen Verteuerung aller Waren auch die Holzpreise stark gestiegen sind, und damit die Frage der möglichst langen Erhaltung des verbauten Holzes nur um so brennender geworden ist, so wird die Imprägnierung bei den ökonomischen Maßnahmen der Übergangszeit eine große Rolle spielen. Die Verfahren, welche infolge genügenden Angebotes an Imprägniersalzen für den Großbetrieb in Betracht kommen, nämlich Sublimat und Fluornatrium, werden eine außerordentliche Zunahme erfahren. Allerdings werden die Werke sich beizeiten auf die vollständig veränderten wirtschaftlichen Verhältnisse einstellen müssen.

[A. 111.]

sehen Patentinhabern in Frankreich wohl ohne weiteres zugute kommen. Immerhin erscheint es aber möglich, daß dort an Kampfbestimmungen gedacht wird, zu deren Bekämpfung das erwähnte Druckmittel nützlich sein würde. In England¹⁰⁾ denkt man ebenfalls an eine allgemeine Verlängerung der Patentdauer, außerdem aber scheint man dort die bisher schon mögliche Verlängerung in einzelnen Sonderfällen erleichtern zu wollen, und gerade in bezug auf England dürfte es wichtig sein, dafür zu sorgen, daß alle derartigen Erleichterungen auch Deutschland zugute kommen. Auch in diesem Sinne erscheint die Schaffung eines solchen Druckmittels gegenüber dem Auslande wertvoll.

Zu beachten ist allerdings, daß die Verlängerung an sich den Schutzhabern nicht allzuviel nutzen würde, wenn damit nicht auch zugleich ein Wegfall der Gebühren für die Kriegszeit oder die Anrechnung bereits bezahlter Gebühren auf die dem Krieg folgende Zeit verbunden wäre. Wollte man etwa die Patentdauer beispielsweise auf 20 Jahre verlängern und die Gebühren für das 16. bis 20. Jahr entsprechend der jetzt zu Recht bestehenden Skala jährlich um 50 M. weiter steigern, so würde voraussichtlich darin eine solche Belastung der meisten Schutzrechte liegen, daß den Schutzhabern damit sehr wenig gedient wäre. Dies gilt besonders auch für solche Schutzrechte, für die die Gebühren gestundet worden sind, denn diese Gebühren müßten dann zwecks Aufrechterhaltung der Patente alle auf einmal nachgezahlt werden. Schaltet man dagegen die Kriegsjahre einfach aus und berechnet das Alter und damit die Gebühren für das Patent einfach unter Fortlassung dieser zweckmäßig auf volle Jahre abzurundenden Zeit, so wird der Schutzhaber in dieser Beziehung in dieselbe Lage versetzt, als wenn er durch den Krieg überhaupt nicht in der Ausnutzung seiner Schutzrechte beeinträchtigt worden wäre. Hierfür gibt es bereits einen Vorgang, wenn auch bisher nur in Finnland. Dort hat der Senat am 11. Juni 1918 beschlossen, zugunsten ausländischer Patentinhaber, denen während der Kriegszeit die Einzahlung von Patentgebühren verboten war, die Zeit, während deren dieses Verbot in Kraft war, von der Patentdauer abzuziehen, Gebühren für diese Zeit nicht zu erheben und die Gültigkeit des Patents entsprechend zu verlängern.

Ich stelle folgende Leitsätze zur Erörterung:

1. Die Schutzdauer der deutschen Patente und Gebrauchsmuster, auch der während des Krieges erloschenen, wird in der Weise verlängert, daß die Kriegsdauer unter Abrundung auf volle Jahre auf die gesetzliche Schutzdauer nicht in Anrechnung gebracht wird.

2. Für die Kriegsdauer sind Gebühren nicht zu zahlen. Die später zu zahlenden Gebühren richten sich in ihrer Höhe nach dem Lebensalter des Patents, welches sich ergibt, wenn die Kriegsdauer von seinem wirklichen Lebensalter abgezogen wird.

3. Während des Krieges gezahlte Gebühren sind auf die Zeit nach dem Kriege anzurechnen.

4. Innerhalb einer bestimmten Frist nach dem Kriege kann gegen die Verlängerung eines Schutzrechts Einspruch erhoben werden, wenn dieses Schutzrecht während des Krieges nachweislich hat ausgenutzt werden können.

5. Ausländischen Schutzhabern wird die Verlängerung nur gewährt, wenn in ihrem Lande deutschen Schutzhabern eine entsprechende Verlängerung gewährt wird. [A. 145.]

Über Rosenthalporzellan für chemische und technische Zwecke.

Von Dr. Ing. FELIX SINGER, Selb.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28./9. 1918 in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.)

(Fortsetzung statt Schluß v. S. 224.)

Die Auslösung der geschilderten inneren Spannungen erfolgt größtenteils durch äußere gesteigerte Beanspruchungen, wie Zerstörungen der Oberflächenspannung durch Ritzen, durch Aufschmelzen von Aufglasurfarben, durch plötzlichen Temperaturwechsel, sowie durch starke elektrische Beanspruchung. Eine noch größere und dauernde Beanspruchung ist die Verbindung von dicken Glasur- und Masseschichten miteinander, denn neben den von Winkelmann und Schott ausführlich angegebenen Gründen für Glas, die auch voll und ganz für Glasuren gelten, sind bei der Verbindung von Massen mit Glasuren noch folgende Umstände zu be-

achten: Der Gesamtwert der Ausdehnung bei der Erhitzung oder der Zusammenziehung beim Abkühlen ist der Dicke der Glasurschicht direkt proportional. Je spröder die beiden Körper daher sind, um so genauer müssen die beiden Ausdehnungskoeffizienten miteinander übereinstimmen, um die Verbindung der zwei Stoffe unzertrümmert zu erhalten. Sowohl Masse, als auch Glasur sind nun bis zu einem gewissen Grade elastisch und ermöglichen daher auch Verbindungen zweier Bestandteile, deren Ausdehnungskoeffizienten nicht vollkommen übereinstimmen. Die Grenze des tadellosen Haftens aufeinander bei abweichendem Ausdehnungsvermögen wird durch den Elastizitätsgrad bestimmt.

Ein dünner Glasfaden oder ein dünner Glasstab ist biegsam und nimmt, wenn der Biegedruck zu wirken aufhört, seine ursprüngliche Form wieder an, während ein dickerer Stab aus dem gleichen Stoff eine ähnlich weitgehende Formänderung nicht auszuhalten vermag, da die elastische Verlängerung eines Körpers zu seinem Querschnitt im umgekehrten Verhältnis steht. Da dünne und dicke Glasurschichten sich gleichartig verhalten, wie die geschilderten Glasstäbe verschiedenen Querschnitts, stellt der beschriebene Glasur-einschmelzversuch auch in dieser Hinsicht eine außerordentliche Beanspruchung der Stoffe vor.

Hierbei bleibt ununtersucht, ob die Hauptbeanspruchung auf dem Gebiet der Ausdehnung, der Biegungs- oder Druckfestigkeit, der Elastizität oder bei Überschreitung der Elastizitätsgrenze, der Zugfestigkeit, liegt. Alle diese Beanspruchungen wirken bei der geschilderten Betriebsüberwachung auf das Porzellan, wobei die Einzelbeanspruchungen in verschiedenen Fällen sich abweichend zusammensetzen werden. Ist der Widerstand des Porzellans gegen die Summe dieser Beanspruchungen so groß, daß die Schmelzprobe dem Bruch widersteht, so hat man eine Masse und eine Glasur vor sich, die so gut übereinstimmen, daß sie im allgemeinen allen an sie gerichteten Anforderungen genügen werden, vorausgesetzt, daß sie auch sonst die üblichen Ansprüche an gutes Porzellan befriedigen. Vor allem ist die Schmelzkuchenprobe ein Beweis, daß die verwendete Glasur bei richtiger Handhabung und genügend hohem Brand auch nach geraumer Zeit nicht glasurrisig wird. Auch diese Glasur muß aber auf dem gleichen Scherben haarissig werden, wenn sie nicht genügend gar gebrannt ist, denn wie Coupeau¹⁴⁾ nachgewiesen hat, wird der Ausdehnungskoeffizient von Glasuren mit ihrer Gare erheblich kleiner und überschreitet im ungaren Zustand die von Riecke und Steger gezogene Grenze der Glasurrissefreiheit.

Besondere Bedeutung besitzt die vollkommene Zusammengehörigkeit von Masse und Glasur bei Porzellanen, die plötzlichem Temperaturwechsel ausgesetzt sind, wie Kochgeschirr und chemische Geräte für Laboratorien und Industrie. Die plötzliche Ausdehnung und Zusammenziehung durch rasches Erhitzen und Abkühlen ruft so große Spannungen zwischen den beiden festverbundenen Bestandteilen hervor, daß nur die beste Übereinstimmung von Masse und Glasur das Ausdauern dieser Beanspruchung gewährleistet. Hier hat sich nun gezeigt, daß Massen und Glasuren, die durch die Schmelzkuchenprobe ihre Zusammengehörigkeit erwiesen hatten, bei sonst guten Eigenschaften, die höchste Temperaturwechselbeanspruchung aushalten. Laboratoriumsschalen und Schmelztiegel können ohne weiteres auf die freie Flamme gesetzt werden, Kochgeschirr wird in gleicher Weise am offenen Herd benutzt. Es ist sogar möglich, an einzelnen Stellen von Porzellantieglern mit dem Knallgasgebläse Löcher in die Wandung zu schmelzen und Rohre anzusetzen. Das glasartige Erschmelzen von Porzellan und das Anblasen dieses erschmolzenen Glases an Porzellan bedingten freilich eine vollkommene Übereinstimmung der Ausdehnungskoeffizienten von Masse, Glasur und von aus beiden erschmolzenem Glas, sowie sämtlicher Zwischenstufen. Die Durchführung dieser Versuche ist mit dem Rosenthalporzellan geglückt.

Bisher wurden für Laboratoriumszwecke Abdampfschalen bevorzugt, die am Boden, der Stelle der plötzlichen Erhitzung, unglasiert waren, (obwohl diese unglasierten Flächen auch ihre Nachteile hatten), weil die Gefäße mit glasiertem Boden bei raschem Anheizen häufig sprangen, in Auslösung der plötzlich entstandenen Spannung zwischen Masse und Glasur. Bei völliger Übereinstimmung beider Bestandteile, wie beim Rosenthalporzellan, konnte dieser Übelstand überall dort beseitigt werden, wo voll glasierte Böden von Vorteil sind, ohne daß dadurch die Güte der Ware litt.

¹⁴⁾ Etude sur la dilatation des pâtes ceramiques. Bulletin de la Soc. d'Encouragement 1898.

¹⁰⁾ Fritze, a. a. O

Auch für elektrisch beanspruchte Porzellane besitzt das gute Zusammenpassen von Masse und Glasur außerordentlich große Bedeutung. Massen und Glasuren, welche die Schmelzkuchenprobe gut bestanden haben, bewähren sich hier erheblich besser, als solche, deren Zusammengehörigkeit nur nach der D o r f n e r schen Zylinderprüfung erwiesen wurde. Massen und Glasuren, die nach dieser Zylinderprobe oft sehr gut zusammengehörig erschienen, haben sich häufig, unter sonst gleichen Voraussetzungen, für durch Temperaturwechsel beanspruchte Geräte gar nicht bewährt, und in diesen Fällen wurde nachgewiesen, daß sie die Schmelzkuchenprobe nicht aushielten.

Bei der Ausführung dieses Kontrollversuches ist zu beachten, daß bei verschiedener Abkühlungsdauer geschmolzener Gläser und Glasuren innere Spannungsunterschiede in der geschmolzenen Masse entstehen, und daß die Größe des Ausdehnungskoeffizienten auch direkt von der Dauer des Erkaltes abhängt. Da, wie beim Hartglas, die Oberflächenspannung ebenfalls durch die Art des Kühlvorgangs bedingt wird, und dadurch auch verschiedene Härten, Zug-, Druck- und Biegezugfestigkeiten sowie wechselnde Elastizitäten hervorgerufen werden, sind auch diese Umstände bei der Schmelzkuchenprobe zu berücksichtigen. Praktisch wird diesen Forderungen Genüge geleistet, wenn die Prüfungsstücke allen Einzelverhältnissen der Fabrikation vollauf entsprechen und sowohl direkt vor dem Feuerkasten an der heißesten Stelle des Ofens aushalten, wie in der Mitte, oben und unten, sowie am Eingang des Ofens usw. Masse und Glasur müssen zusammenpassen, gleichgültig, ob der Probekörper gedreht, gequetscht, gegossen oder gestanzt ist. Mit der Dicke der Prüfungskörper, Becher usw., oder eines dieser beiden Teile wächst auch die Größe der gegenseitigen und inneren Beanspruchungen. Für die praktischen Fabrikationsverhältnisse genügen Vereinigungen der üblichen Scherbenstärken von 1–20 mm mit Glasurschichten von 10–60 mm.

Auf Grund dieser Betriebskontrolle war es uns möglich, Laboratoriumsporzellane auszuarbeiten, die den höchsten Ansprüchen genügen, und deren Qualität wohl bereits allgemein bekannt ist; auch haben wir hierdurch die stets gleichbleibende Güte unserer Fabrikate sichergestellt.

Auch andere Prüfungsverfahren, die dem Vergleich verschiedener Sorten von Spezialporzellanen dienen, haben übereinstimmend die gleich guten und erfreulichen Ergebnisse gezeigt. Besonders charakteristisch ist dies bei einer Prüfung auf Temperaturwechselbeständigkeit, die dem H a r k o r t schen Verfahren nachgebildet wurde. H a r k o r t ¹⁵⁾ benutzte als praktische Betriebskontrolle zur Prüfung des Zusammenpassens von Steingutmassen und Glasuren und der Neigung der letzteren, bald oder nach geraumer Zeit haarrissig zu werden, ein Verfahren des plötzlichen Abschreckens in kaltem Wasser der auf bestimmte Temperaturen erhitzten Stücke. Die H a r k o r t schen Versuche und ihre Kontrolle ergaben, daß Glasuren um so widerstandsfähiger gegen Haarrissbildung sind, je höhere Abschrecktemperatur notwendig ist, um sie im Versuchsverfahren rissig zu machen. H a r k o r t hat festgestellt, daß Steingutglasuren dauernd haarrissfrei bleiben, wenn sie den Abschreckversuch von 200° in 20° kaltes Wasser gut überdauern. Eine höhere Abschrecktemperatur hält er für Steingut nicht für notwendig. Anders liegen die Verhältnisse beim Porzellan, für das die H a r k o r t sche Abschreckmethode gewisse Anpassungsveränderungen erfahren muß. Sowohl das Laboratoriumsporzellan Marke „Rosenthal“, als auch die entsprechenden Geräte der „Berliner Kgl. Porzellan-Manufaktur“ verändern sich sowohl beim Abschrecken von 200°, als auch bei nahe darüber liegenden Temperaturen nicht, erst beim Erhitzen auf 290° und rasch folgender Abkühlung in kaltem Wasser treten bei einzelnen Stücken beider Marken Sprünge auf, die bei noch höherer Abschrecktemperatur zahlreicher werden. Im

¹⁵⁾ Transactions of the American Ceramic Society 15, 368–372 [1913]; Sprechsaal 1914, 443.

Gegensatz zu Steingut handelt es sich hier aber nicht um Glasurrisse, sondern um ein Springen des gesamten Scherbens, bei dem Masse und Glasur unverändert verbunden bleiben. Beide Porzellane verhalten sich hierbei gleich günstig. Bei den Porzellansorten zeigte sich gleichmäßig, daß die Stücke aus gleicher Masse um so temperaturwechselbeständiger sind, je mehr sie sich der Kugelform nähern. Die Temperaturwechselbeständigkeit von Porzellanen ist daher nicht als einheitlich feststehender Faktor jeder Spezialmasse zu ermitteln, sondern nur im relativen Vergleich verschiedener Sorten gleicher Form feststellbar. Je weiter sich die Stücke von der Kugelform entfernen, je schlanker und spitzer die geprüften Schmelztiegel sind, um so größer ist die Bruchzahl bei gleicher Abschrecktemperatur der Versuchstücke.

Die exakten Untersuchungen wurden von Dr. M a r c k w a l d ausgeführt¹⁶⁾.

Sehr eingehende Untersuchungen über die Temperaturwechselbeständigkeit des Rosenthalporzellans im Vergleich mit anderen Erzeugnissen, speziell dem der Berliner Kgl. Porzellan-Manufaktur, hat auch Dr. H. H i r s c h im Chemischen Laboratorium für Tonindustrie in Berlin ausgeführt. Die einzelnen Prüfungsergebnisse sind bereits veröffentlicht¹⁷⁾.

Die Säurebeständigkeit der Glasuren von Laboratoriumsporzellanen ist im allgemeinen gut und um so besser, je höher die Silicierungsstufe der Glasur und parallel damit der Tonerdegehalt geht. Die Vergleichsversuche der Rosenthal- und der Berliner Glasur hat Dr. H. H i r s c h im Chemischen Laboratorium für Tonindustrie in Berlin exakt durchgeführt, indem er gleiche Schalen nach Feststellung ihres Gewichtes mit einer Säuremischung, bestehend aus:

65 Teilen Wasser,

25 „ konzentrierter Schwefelsäure, spez. Gew. 1,84,

10 „ Salpetersäure, spez. Gew. 1,40

in gleicher Weise auf freier Flamme erhitzte, bis die zurückgebliebene Schwefelsäure stark rauchte. Alsdann wurde die Erhitzung unterbrochen, die Säure ausgegossen, dafür neues Gemisch eingefüllt, und die Einwirkung wiederholt. Im ganzen wurden 10 solche Behandlungen vorgenommen. Dabei erlitten beide Porzellansorten weder einen Gewichtsverlust, noch eine äußerlich erkennbare Beeinflussung der Glasur. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde in die Schalen konzentrierte Schwefelsäure eingefüllt und auf freier Flamme je 2 Stunden lang erhitzt. Eine Anätzung der Glasur trat in keinem Fall ein, auch nicht bei 10maliger Wiederholung des gleichen Versuchs. Hierbei betragen die Gewichtsverluste der Berliner und der Rosenthalschalen in gleicher Weise 0 bis 0,05 g bei einem Gesamtgewicht von rund 180 g. Die Gewichtsverluste wachsen auch nicht bei weiterer 10maliger Wiederholung des Säureangriffsversuchs¹⁸⁾. (Schluß folgt.)

¹⁶⁾ Schlesisches Laboratorium für Tonindustrie Dr.-Ing. Felix Singer in Bunzlau. Die Versuchszahlen ergeben die folgende Zusammenstellung:

	Temperatur d. Erhitzung	Temperatur d. Wassers	ganz geblieben	Sprünge zeigten	Summe
Rosenthal c 101/3	290°	20°	75	25	100
Berlin 0,768/0	290°	20°	65	35	100
Rosenthal c 102/2	320°	20°	52	48	100
Berlin 0,778/0	320°	20°	48	52	100

¹⁷⁾ Sonderabdruck der Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G. in Selb.

¹⁸⁾ H i r s c h faßt seine Untersuchungsergebnisse folgendermaßen zusammen: „Die Schalen widerstanden sowohl beim Einzel- als auch beim Dauerversuch Säure- und Alkaliangriffen, d. h. der Zustand der Glasur blieb befriedigend und der beobachtete Materialverlust ohne praktische Bedeutung. Diese Ermittlungen und der Vergleich mit den entsprechenden Porzellangeräten anderer Herkunft lehren also, daß das Spezialporzellan für chemische und technische Zwecke der Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G. in Selb den besten im Handel befindlichen technischen Porzellangeräten durchweg gleichwertig ist und sie in einigen Beziehungen sogar übertrifft.“

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 229–232

Aufsatzteil

26. November 1918

Über eine neue Methode, die allotrope Umwandlung des Nickels zu bestimmen.

Von Prof. Dr. JÄNECKE.

(Eingeg. 23./8. 1918.)

Nach neueren Untersuchungen gibt es unter den chemischen Stoffen eine viel größere Anzahl, die in allotropen Modifikationen vorkommen, als man früher meinte. Die Allotropie ist bekanntlich eine Eigenschaft chemischer Stoffe, in verschiedenen Formen vorzukommen, die sich charakteristisch voneinander unterscheiden. Die Unterschiede können sehr augenfällig sein, wie beim Phosphor, Kohlenstoff, Quecksilberjodid, sie können aber auch nur durch feine physikalisch-chemische Meßmethoden nachweisbar sein. Unter den Metallen gibt es nach den neueren Forschungen ebenfalls eine größere Anzahl, die in mehr als einer Form auftreten. Schon länger bekannt ist es, daß auch Eisen und Nickel hierzu gehören. Die verschiedenen Modifikationen des Eisens besitzen bekanntlich in verschiedenem Maße die Fähigkeit, mit Kohlenstoff zusammen aufzutreten, und man kann sagen, daß unsere gesamte technische Welt ein anderes Aussehen beäße, wenn nicht Eisen diese verschiedenen allotropen Modifikationen hätte. Auch von Nickel kennt man schon seit langer Zeit zwei verschiedene Formen.

Die von mir benutzte Untersuchungsmethode sollte dazu dienen, an einer Reihe von Metallen die möglicherweise bei ihnen auftretenden Modifikationsänderungen nachzuweisen und die Methode zunächst an dem bekannten Nickel zu prüfen. Es ist bekannt, daß der Übergang einer Modifikation in eine andere an eine bestimmte Temperatur geknüpft ist, derart, daß sich hier gewisse physikalische oder chemische Eigenschaften ändern. Die Änderung erfolgt häufig sprunghaft, in anderen Fällen mehr oder weniger kontinuierlich. Die Methoden, die man bisher benutzte, um solche Änderungen festzustellen, sind sehr vielseitig. Auch beim Nickel konnte in verschiedener Art die Umwandlung der einen in die andere Modifikation nachgewiesen werden. Am augenfälligsten ist die Änderung des Magnetismus des Nickels, indem bei einer Temperatur von etwa 350° das vorher stark magnetische Nickel fast völlig unmagnetisierbar wird, eine Eigenschaft, die ja auch bekanntlich das Eisen zeigt. Auch verschiedene elektrische Größen deuten auf die Modifikationsänderung bei 350° hin, so der elektrische Widerstand oder die Thermo-elektrizität von Thermo-elementen aus Nickel und einem anderen Metall. Auch die bekannte Methode, durch Abkühlungskurven die Umwandlung zu bestimmen, führt zum Ziel, wenn man mit einer großen Menge Nickel arbeitet. Die Änderung dieser physikalischen Größe mit der Temperatur ist am besten bildlich wiederzugeben. Man erkennt dann, wie die magnetischen Eigenschaften sich sprunghaft ändern, wie aber auch die anderen Größen bei etwa 350° eine gewisse Unstetigkeit aufweisen. Optisch läßt sich die Modifikationsänderung offenbar nicht bestimmen, das Nickel zeigt anscheinend in beiden Modifikationen die gleiche Krystallform. Durch Messung der Längenänderung von Nickel ist bisher mit Sicherheit eine Modifikationsänderung des Nickels nicht nachgewiesen worden. Die von mir benutzte Methode bezweckte, durch sehr genaue Längenänderung dieses festzustellen.

Besonders neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Überführung einer Modifikation in eine andere bei allotropen Körpern sehr stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig ist, nur bei außerordentlich langsamem Erwärmen ist es häufig möglich, eine diskontinuierliche Änderung der untersuchten Eigenschaft zu finden. Die von mir benutzte Methode machte es möglich, die Längenänderung für verschiedene Temperaturen in kurzen oder auch beliebig langen Zeitintervallen nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurde eine Druckpresse benutzt, die es erlaubte, den Druck festzuhalten. Sie wird gewöhnlich im Bauingenieur-Laboratorium der technischen Hochschule benutzt, um Druck- oder Zugversuche auszuführen, wenn es sich um relative geringe Kräfte (bis 3000 kg) handelt. Der zu untersuchende Körper wird zwischen zwei Druckplatten gestellt, von denen die untere durch eine Kurbel mit entsprechender Riemen- und Zahnradübertragung gehoben werden

kann. Der Druck überträgt sich durch doppelte Hebelübertragung und bewirkt, daß ein schweres Pendelgewicht seitlich gehoben wird. Der Druck, der auf den Körper ausgeübt wird, läßt sich an einem Zifferblatt ablesen. Diese Ablesung ist gleichzeitig ein Maß dafür, wie stark die obere Druckplatte sich bewegt. Die Bewegung ist nur eine äußerst geringe, eine volle Umdrehung des Zeigers entspricht weniger als 2 mm. Da auf dem Zifferblatt bequem noch der $\frac{1}{1000}$ -Teil genau geschätzt werden kann, so ist die Genauigkeit, mit der die Bewegung der oberen Druckplatte gemessen werden kann, größer als $\frac{1}{1000}$ mm. Bei meinen Versuchen nun wurde der zu untersuchende Nickelzylinder zwischen die Druckplatten gestellt, indem die untere Druckplatte unbeweglich festgestellt wurde. Der Nickelzylinder war umgeben von einem elektrischen Ofen. Bei einer Erwärmung mußte also eine Bewegung der oberen Druckplatte eintreten, die auf dem Zifferblatt abgelesen werden konnte. Der Nickelzylinder befand sich zwischen zwei dicken Kohlenstäben in dem kleinen elektrischen Ofen. Bei dem Versuch erwärmen sich diese naturgemäß auch mit, da aber ihre Erwärmung, wie durch Versuche festgestellt wurde, eine gleichmäßige ist, sind die beobachteten Unstetigkeiten allein auf das Nickel zurückzuführen. Die Temperaturmessung geschieht durch ein Thermo-element Gold-Konstantan, das mit Hilfe der Schmelzpunkte von Glaubersalz, Zinn, Wismut, Zink und Cadmium, sowie der Siedepunkte von Alkohol, Wasser und Anilin genau geeicht war. Mit diesem Apparat wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die graphisch dargestellt wurden. Man erkennt aus den Kurven, daß in allen Fällen eine Richtungsänderung stattfindet. Oberhalb und unterhalb einer Temperatur, die in der Nähe von 350° liegt, hat man genaue gerade Linien, deren Neigung sich zwar nur wenig, aber doch deutlich unterscheidet. Bei dem Übergang der einen Modifikation in die andere ist also in diesem Falle keine sprunghafte Änderung zu beobachten. Es wurde jeweilig nur eine Beobachtung täglich gemacht und alsdann die Temperatur geändert. Die Umwandlungstemperatur von 350° wurde mehrfach nach oben und unten überschritten. Die gefundenen Zahlen zeigen deutlich, daß sie sich in einem Bilde zu zwei Geraden zusammenfassen lassen. Bei etwa 350° zeigt die Figur eine sprunghafte Änderung an. Die Neigung der Geraden, die für die höhere Temperatur gilt, ist größer als die für die niedrigere Temperatur. Der Sprung, der zwischen 347° und 356° liegt, beträgt etwa 0,01 mm. Da der benutzte Nickelzylinder 45 cm hoch ist, so würde demnach ein Nickelstab von etwa 5 m Länge bei der Umwandlung von Ni α in Ni β eine sprunghafte Änderung von 1 mm erfahren. Der Dauerversuch sollte noch weiter fortgesetzt werden, es wurde jedoch festgestellt, daß beim Erwärmen auf etwa 500° trotz des geringen Druckes eine bleibende Änderung der Länge des Nickelzylinders eintrat, so daß also der Versuch nicht weiter fortgesetzt werden konnte.

Die angegebenen Untersuchungen zeigen also, daß die benutzte Methode tatsächlich gut dazu dienen kann, allotrope Modifikationsänderungen von Metallen zu bestimmen, besonders dadurch, daß es möglich ist, sehr langsam zu arbeiten. Hoffentlich wird es sich bald ermöglichen lassen, die gemachten Versuche auch an anderen Metallen, deren Modifikationsänderungen noch nicht sicher nachgewiesen sind, zu prüfen. [A. 147.]

Über Rosenthalporzellan für chemische und technische Zwecke.

Von Dr. Ing. FELIX SINGER, Selb.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 23./9. 1918 in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.)
(Schluß v. S. 228.)

Schwieriger gestaltet sich die Prüfung der Glasuren auf Alkali-beständigkeit, weil es bisher noch keine Vergleichsmethode hierfür gab. Während die beschriebenen Säureverdampfversuche sehr gut übereinstimmende Resultate ergaben, zeigten die analogen Alkali-

eindampfprüfungen sehr große Abweichungen untereinander. Verschiedentlich war die Rosenthalglasur erheblich widerstandsfähiger als die Berliner Glasur, gelegentlich erhielt man aber auch die umgekehrten Resultate. Da auch eine und dieselbe Glasur bei verschiedenen Versuchen voneinander abweichende Resultate ergab, muß man annehmen, daß der Alkaliangriff vollkommen von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt. Da erfahrungsgemäß beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine bestimmte Temperatur auch nicht eingehalten werden kann, hat M a r c k w a l d folgende Prüfungsmethode zur Anwendung gebracht: Die gleich großen und auch annähernd gleich schweren Abdampfschalen wurden vollkommen in 10% ige Natronlauge eingetaucht und unter Rückfluß gleichmäßig 24 Stunden erhitzt. Hierbei hatten bei einem gleichen Gesamtgewichte von rund 180 g die Berliner Schalen Gewichtsverluste zwischen 1,66 und 2,13 g, und die Rosenthalschalen von 1,16 bis 1,92 g. Bei 24 stündiger Benutzung von 20% iger Natronlauge beträgt der Gewichtsverlust der Rosenthalschalen 4,00 g, während die Berliner Schalen 3,96 g an Gewicht verloren. Die Versuchsergebnisse sind daher als annähernd gleich zu bewerten, und die Glasurwiderstandsfähigkeit beider Marken ist gleichwertig.

Während also die Widerstandsfähigkeit von guten Hartporzellan-glasuren gegen chemische Reagenzien sehr beträchtlich und erheblich besser war als diejenige von Glas, besaß dieses Material bisher

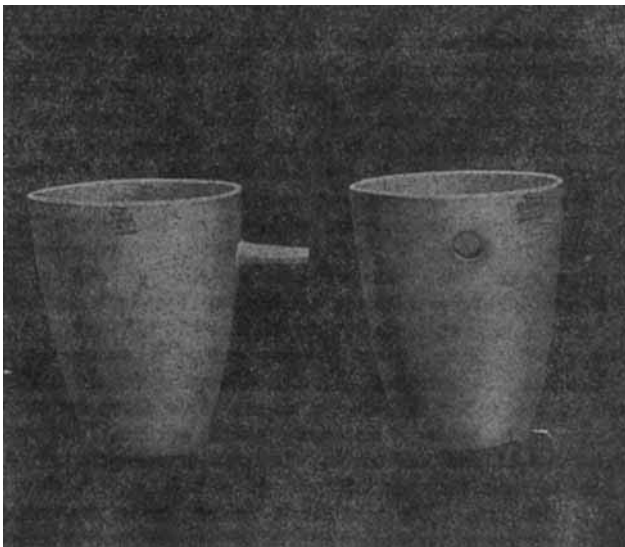


Fig. 1.

trotzdem noch eine sehr weitgehende Verbreitung und Benutzung in chemischen Laboratorien, weil es sich infolge seines niedrigen Erweichungs- und Schmelzpunktes verhältnismäßig leicht zur Herstellung von Laboratoriumsapparaten aller Art benutzen läßt. Porzellan wurde bisher nicht in gleicher Weise verarbeitet, obwohl die hierfür benötigte höhere Schmelztemperatur wesentliche Schwierigkeiten nicht bereiten würde. Dagegen war bisher die Kombination von Porzellan und Glas nicht möglich. Wir haben nun festgestellt, daß Porzellan sich zu Glas erschmelzen und wie dieses in allgemein glastechnischer Weise verarbeiten läßt, wenn Masse und Glasur in ihren Ausdehnungskoeffizienten, Elastizitäten, Druck- und Zugfestigkeiten tadellos übereinstimmen, und alle Zwischenstufen zwischen dem Ausgangsporzellan und dem schließlich hieraus erschmolzenen Glas die gleich günstigen Eigenschaften besitzen. Da unser Laboratoriumsporzellan diesen Anforderungen genügt, läßt es sich, bei entsprechender Berücksichtigung seines hohen Schmelzpunktes: S.-K. 32 = 1710°, wie Glas verarbeiten. Porzellanröhren lassen sich biegen, schmelzen, blasen, aneinandersetzen; in einzelne Stücke lassen sich Löcher schmelzen, Röhren ansetzen usw. Dieses Verfahren der Herstellung von Laboratoriumsapparaten aus Porzellan durch Zusammenschmelzen einzelner Teile hat bisher erst geringe Verbreitung gefunden, immerhin war es uns bereits verschiedentlich möglich, seinen praktischen Wert zu erweisen und Apparate herzustellen, für die die Anwendung von Glas nicht möglich war. Größere Bedeutung vermochten wir unserem Verfahren für einen Spezialzweck zu geben. Der außerordentliche Kriegsverbrauch an Sprengstoffen aller Art brachte eine Verschiebung in der Benutzung der Sprengstoffe mit sich. Zahlreiche Bergwerke gingen dazu über, mit flüssiger Luft zu sprengen. Für die Verwendung und den Transport von flüssiger Luft ist es nun bekanntlich von größtem Wert,

Gefäße zu besitzen, in denen die flüssige Luft möglichst wenig der Verdunstung durch die von außen eindringende Wärme ausgesetzt ist. Um dies zu erreichen, wurden von Weinhold und von Dewar doppelwandige versilberte Glasgefäße eingeführt, bei denen der Zwischenraum zwischen den Glaswänden zur vollständigen Wärmeisolierung evakuiert wird. Solche Glasgefäße bewahren die flüssige Luft in der Tat sehr lange vor der Verdunstung, aber sie sind naturgemäß sehr zerbrechlich, weshalb man bei der Handierung äußerst vorsichtig umgehen und die Berührung mit harten Gegenständen sowie das Eindringen von Sandkörnern und ähnlichen das Glas ritzenden Stoffteilen sorgfältig vermeiden muß. Dazu vertragen sie den mit dem Ein- oder Ausgießen der flüssigen Luft verbundenen jähen Temperaturwechsel meist nur kurze Zeit, und man muß auch bei den besten Glasgefäßen die flüssige Luft sehr behutsam einführen, um ein Zerspringen zu vermeiden. Aber auch bei sorgfältigster Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln kommen doch häufig unliebsame Überraschungen vor, dadurch, daß solche Glasgefäße ohne jeden sichtbaren Anlaß bei ruhigem Stehen plötzlich durch die Auslösung innerer Spannungen mit großer Heftigkeit zerspringen, wobei die umherfliegenden Glassplitter eine erhebliche Gefahr bedeuten.

Wegen dieser ungünstigen Eigenschaften der Glasgefäße ist man dazu übergegangen, doppelwandige Gefäße aus Metall einzuführen¹⁹⁾, die gegen mechanische Einwirkungen sehr sicher sind, chemisch jedoch außerordentlich leichter angegriffen werden als Glas; speziell von oxydierenden Stoffen, wie Ozon oder Stickoxyden, die man oft mit Hilfe der flüssigen Luft darstellt oder verdichtet. Für viele Zwecke, denen die flüssige Luft dient, kommt diese Angreifbarkeit

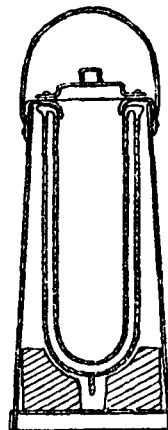


Fig. 2.

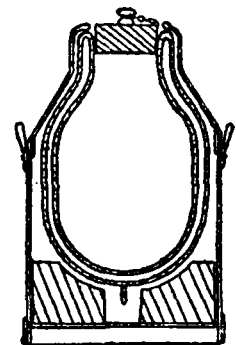


Fig. 3.

freilich nicht schädlich in Betracht, und für diese Fälle kann man die Einführung der metallenen Behälter als einen großen Fortschritt in der Verwendbarkeit der flüssigen Luft bezeichnen.

Der hauptsächlichste Nachteil der Metall- vor den Glasgefäßen ist die geringere Wärmeisolerfähigkeit der Metallgefäße und die dadurch bedingte erheblich größere Verdampfung von flüssiger Luft in denselben, was bei der ausgesprochenen Fähigkeit der Metalle, die Wärme zu leiten, nicht wundernehmen kann. Um diesen Fehler nach Möglichkeit zu beheben, werden Metallgefäße mit möglichst engem Hals hergestellt. Hierdurch wird die Isolierfähigkeit zwar gehoben, aber die Enghalsigkeit dieser Gefäße ist für die Einfüllung flüssiger Luft und bei anderen Manipulationen recht unpraktisch. Zudem sind die Metallwandungen nicht absolut dicht, sondern die Luft diffundiert durch die Materialien in das evakuierte Innere der Gefäße und verschlechtert dadurch ihre Isolierfähigkeit so sehr, daß Metallgefäße von Zeit zu Zeit stets aufs neue luftleer gepumpt werden müssen. Diese Evakuationsperiode wurde verlängert durch Einföhrung von Absorptionskohle in das Innere der Metallgefäße.

Alle diese Umstände und der durch den Krieg verursachte Metallmangel veranlaßte uns, das zur Verfügung stehende Spezialporzellan für chemische Zwecke zur Herstellung von Dewargefäßen aus Porzellan zu benutzen. Gleichzeitig und unabhängig von uns hat die Königliche Porzellan-Manufaktur in Berlin analoge Gefäße konstruiert, und unsere gemeinsame Weiterarbeit hat der Kriegsindustrie die notwendigen Gefäße endgültig geschaffen²⁰⁾.

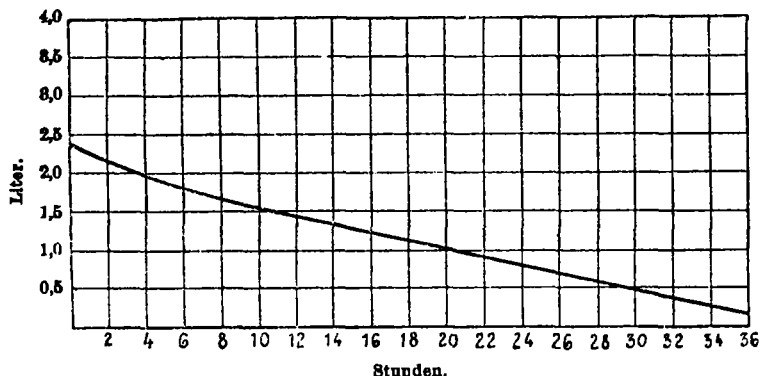
Aus Porzellan lassen sich doppelwandige, innen luftleere Gefäße in beliebigen, dem Material „Porzellan“ angepaßten Dimensionen

¹⁹⁾ Patente H e y l a n d t der Firma Maschinen- und Apparate-Fabrik A. R. Ahrendt & Co., Berlin.

²⁰⁾ D. R. P. Nr. 305 330.

herstellen. Ihre Wandstärke ist genügend groß, um ihre sichere Handhabung zu gewährleisten und eine leichte Zerbrechlichkeit wie beim Glas auszuschließen. Der absolut gesinterte und dichte Scherben des Porzellans und die ihn überziehende glasartige Glasurschicht

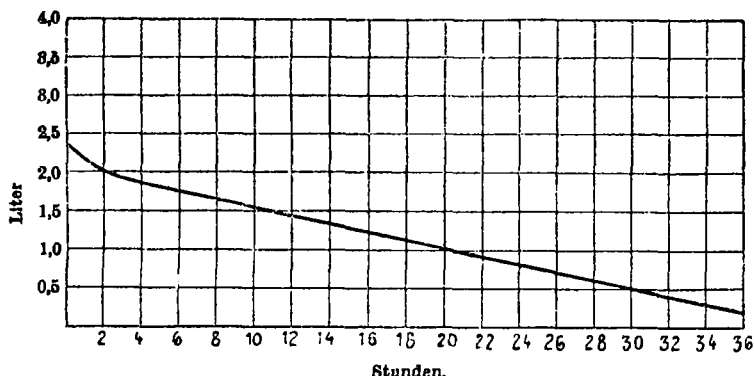
Versuch I.



Porzellantauchgefäß Rosenthal, Höhe 35,8 cm, Durchmesser 10,9 cm, Gesamteinhalt 8,000 l. Verschluss: durchlochte Asbestplatte. $T = 25^\circ$.

sichern eine konstante Luftleere der einmal evakuierten Doppelmäntel. Die spiegelglatte Glasoberfläche wird in gleicher Weise wie bei den früheren Glasgefäßen mit einem vollkommenen Silber Spiegel überzogen, der die kurzwelligen Wärmestrahlen reflektiert.

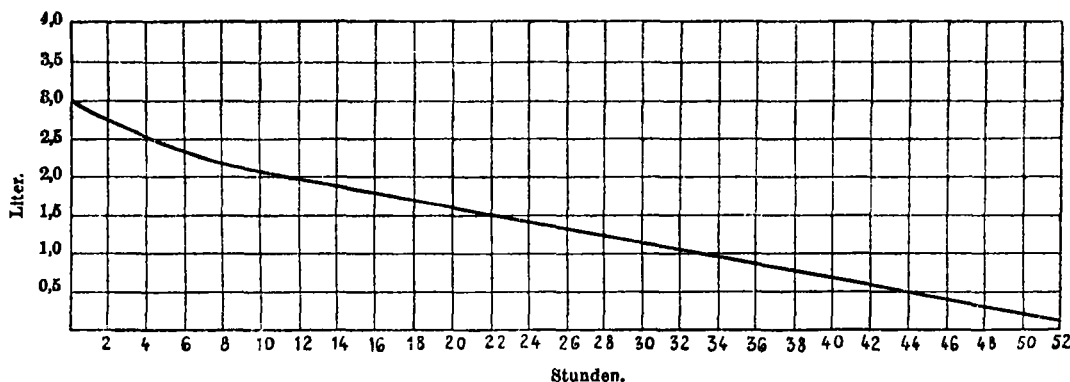
Versuch II.



Porzellantauchgefäß Rosenthal, Höhe 35,8 cm, Durchmesser 10,9 cm, Gesamteinhalt 8,000 l. Verschluss: Korkstopfen mit Gasableitungsrohr. $T = 19^\circ$.

Den Spezialzwecken dienend, werden unsere Dewargefäße aus Porzellan in zwei Grundformen und verschiedenen Abmessungen hergestellt. Einmal in Flaschenform, als Aufbewahrungs- und Transportgefäß für flüssige Luft; zweitens in Form einseitig geschlossener

Versuch III.



Porzellantauchgefäß Rosenthal, Höhe 40,4 cm, Durchmesser 17,8 cm, Gesamteinhalt 9,800 l. Verschluss: durchlochte Asbestplatte. $T = 25^\circ$.

Zylinder, als sogenannte „Tauchgefäße“, die dem Eintauchen der Kohlepatronen in die flüssige Luft vor dem Sprengen dienen. Geeignete Schutzhüllen erleichtern die Beförderung und Handhabung der Gefäße im Gebrauch. (Vgl. Fig. 2 u. 3.)

Die Isolierfähigkeit unserer Dewargefäße aus Porzellan wurde durch eingehende exakte Versuche, speziell im Vergleich mit entsprechenden Glas- und Metallgefäßen von Professor Hofmann im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin festgestellt.

Der Anschaulichkeit halber sind die Versuchsergebnisse nebenstehend zeichnerisch dargestellt, indem die Zeit nach Stunden als Abszissen und die jeweils noch vorhandenen Liter flüssiger Luft als Ordinaten aufgetragen werden. Die Geschwindigkeit der Verdunstung ergibt sich aus dem Neigungswinkel der Kurve zur Abszissenachse. Je größer dieser Winkel ist, je schneller sich also die Kurve der Abzisse nähert, um so schneller findet die Verdunstung der flüssigen Luft statt, um so weniger brauchbar ist ein Gefäß zur Aufbewahrung der flüssigen Luft. Je kleiner der Neigungswinkel, je mehr sich demgemäß die Kurve der Parallelen zur Abszissenachse nähert, um so langsamer verdampft die Luft, und um so brauchbarer ist das betreffende Gefäß zur Aufbewahrung der flüssigen Luft.

Der Vergleich von I und II lehrt zunächst, daß bei demselben Tauchgefäß die Art der oberen Bedeckung keinen sehr wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verdunstung ausübt, und daß auch hier der Unterschied in der Außentemperatur sich nur zu Anfang geltend macht, indem bei 25° zunächst etwas mehr Luft verdampft als bei 19° . Sobald das Gefäß die Temperatur der flüssigen Luft angenommen hat, spielt die Außentemperatur keine beachtenswerte Rolle mehr.

Mißt man die Zahl der Stunden, die vergehen, bis die Menge der flüssigen Luft von 2 l auf 1 l abgenommen hat, so beträgt diese für I = 17 Stunden, für II = 18 Stunden. Dieser Unterschied von 1 Stunde wird also durch die bessere Bedeckung bei II und durch die niedrigere Außentemperatur bewirkt. Naturgemäß wird die Verdunstung verlangsamt, wenn man das Verhältnis von Oberfläche zu Inhalt verkleinert. Dies wird erreicht, wenn man bei gegebener Gestalt der Gefäße diesen größeren Dimensionen gibt. Mit anderen Worten: Man arbeitet ökonomischer mit großen Gefäßen als mit kleinen. Dies zeigt Versuch III im Vergleich mit I.

Hier beträgt die Zeit für die Abnahme von 2 l flüssiger Luft auf 1 l = 21 Stunden, während bei I diese Zeit sich auf 17 Stunden belief.

In großen Gefäßen verliert man also weniger Luft durch Verdunstung als in gleichgeformten kleineren.

Um die Porzellantauchgefäße mit den demselben Zweck dienenden Metallgefäßen zu vergleichen, wurden 2 Metallgefäße gleichzeitig mit II beobachtet.

Es ergibt sich, daß bei IV die Zeit für die Abnahme von 2 l flüssiger Luft auf 1 l = 5,7 Stunden, bei V = 4 Stunden ist (s. S. 232), während sie bei II = 18 Stunden war.

In Metallgefäßen verdunstet demnach die flüssige Luft erheblich rascher, als in solchen aus Porzellan bei ähnlicher Gestalt, fast gleichen Dimensionen und derselben Art der Wärmeisolierung.

Daß zwei äußerlich gleiche und von derselben Firma hergestellte Metallgefäße wie die hier gebrauchten in Versuch IV u. V einen nicht unbedeutenden Unterschied hinsichtlich der Erhaltungsfähigkeit für flüssige Luft zeigen, ist nicht auffallend, da bekanntlich auch bei sorgfältigster Arbeit Verschiedenheiten der Wärmeisolvorrichtung nicht vermieden werden können.

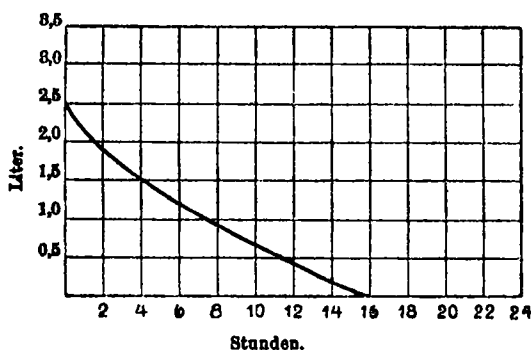
Um einen Vergleich mit Glasgefäßen zu stellen, wurde ein von der Deutschen Dewarflaschen-Gesellschaft Berlin gefertigtes Glasgefäß herangezogen, das ähnliche Form und annähernd vergleichbare Dimensionen besaß, wie das in Versuch III dienende Porzellantauchgefäß.

Es ergibt sich, daß allerdings ein Glasgefäß die flüssige Luft besser hält als ein Porzellantauchgefäß, was dem eingangs Gesagten vollkommen entspricht, aber der Unterschied ist nicht sehr bedeutend, wie der Vergleich der Stundenzahl für die Abnahme der flüssigen Luft von 2 l auf 1 l zeigt.

Dieser beträgt für das Porzellantauchgefäß 17 Stunden, für das Glasgefäß 21 Stunden.

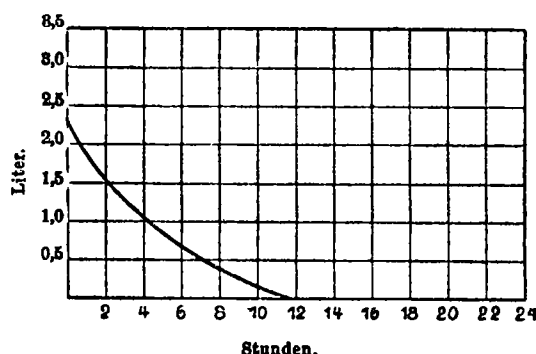
Die Porzellantauchgefäße halten demnach die flüssige Luft zwar nicht ganz so gut wie entsprechende Glasgefäße, aber sie sind ungleich sicherer in der Handhabung; denn sie vertragen schnelles Ein- und Ausgießen der flüssigen Luft sowie mechanische Einflüsse, wie Stoß oder Berührung mit ritzen harten Gegenständen, ungleich viel besser als die Glasgefäße und sind gegenüber chemischen Einflüssen sowohl den Glasgefäßen als auch den Metallgefäßen überlegen.

Versuch IV.



Metalltauchgefäß I, Höhe 83,5 cm, Durchmesser 10 cm, Gesamthalt 2,69 l. Verschluss: Metalldeckel des Gefäßes. $T = 10^\circ$.

Versuch V.



Metalltauchgefäß II, Höhe 82,1 cm, Durchmesser 9,8 cm, Gesamthalt 2,49 l. Verschluss: Metalldeckel des Gefäßes. $T = 19^\circ$.

Die Vorteile der Porzellangefäße vor den Glas- und Metallgefäßen hat ihnen während des Krieges die allergrößte Verbreitung verschafft, vorläufig vor allem für Sprengungen in Bergwerken und an der Front. Da die Sprengmethode mit flüssiger Luft infolge ihrer großen Vorzüge zweifellos auch nach dem Kriege weitere Verbreitung finden wird, besitzen die Porzellan-Dewargefäße auch für die Zukunft große Bedeutung²¹⁾. Jedoch nicht nur auf dem Gebiete des Sprengens mit flüssiger Luft verdienen die beschriebenen Gefäße Beachtung, sondern in noch höherem Maße in der chemischen Industrie, sowohl für das Arbeiten mit flüssiger Luft und anderen komprimierenden Gasen, zur Kältehaltung ganz allgemein, als auch für Wärmeisierzwecke, die in der chemischen Industrie eine gleichbedeutende Rolle spielen. Für diesen Zweck werden auch in größeren Abmessungen Porzellan-Dewargefäße hergestellt, deren Inhalt durch eingetauchte, elektrische Heizkörper erwärmt oder unter konstanter Temperatur gehalten wird. Da ein Wärmeverlust durch Strahlung fast überhaupt nicht eintritt, ist der Wärmeverbrauch ein minimaler, und, was häufig für die chemische Industrie noch wichtiger sein dürfte, die Wärmekonstanz des Inhaltes die zuverlässigste.

Während der Metallmangel der Kriegszeit die Schaffung der Porzellangefäße begünstigte, bilden diese nun auch für die Zukunft einen sehr erheblichen technischen Vorteil, der ihre dauernde Benutzung gewährleistet. Die Porzellangefäße werden in gleicher Weise wie Metall- und Glasgefäße evakuiert und wie die letzteren nach erfolgtem Luftleerpumpen zugeschmolzen. Dieses Zuschmelzen der Evakuationsröhrchen ist zurzeit die hauptsächlichste Verwendung des Schmelzens von Porzellan zum Zwecke der Herstellung von Apparaten und die Vereinigung von Porzellan und Glas. Dieser Einzelfall veranschaulicht aber deutlich die außerordentlich große und allgemein praktische Bedeutung unseres neuen Verfahrens.

[A. 101.]

Katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen.

Von Prof. Dr. M. BUSCH.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28./9. 1918 in der Sitzung der Fachgruppe für organische Chemie.)

Wie Busch und Stöve¹⁾ vor einigen Jahren mitgeteilt haben, läßt sich organisch gebundenes Halogen durch katalytische Reduktion mittels Palladium leicht ionisieren, so daß dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Halogens verwertet werden konnte. C. Kelber²⁾ hat dann gezeigt, daß auch Nickel als Katalysator verwandt werden kann, während Rosenmund und Zetzsch³⁾ neuerdings den Wasserstoff nicht in geschlossenem Gefäß zur Einwirkung bringen, sondern ihn in lebhaftem Strom durch die zu reduzierende Lösung leiten, wodurch die Apparatur eine Vereinfachung erfährt, auch die Anwendung höherer Temperatur ohne weiteres

möglich ist. Busch und Stöve haben als Katalysator vorzugsweise auf Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladium benutzt. Gelegentlich neuerer Versuche ergab sich nun die merkwürdige Tatsache, daß das von früheren Arbeiten noch vorhandene Palladiumpräparat derart an Wirksamkeit eingebüßt hatte, daß es nicht mehr möglich war, eine Hydrogenisation zu Ende zu führen; noch auffallender aber war, daß auch frisch bereitete Proben von palladiertem Calciumcarbonat jetzt ihren Dienst versagten. Der Prozeß kam vorzeitig zum Stehen, so daß nur ein Teil ($\frac{1}{4}$ — $\frac{2}{4}$) des Halogens aus der organischen Bindung gelöst wurde. Nachdem früher eine sehr große Anzahl von Halogenbestimmungen und zwar zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Mitarbeitern stets mit gleich gutem Erfolg ausgeführt worden waren, kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß jetzt irgendwelche „Infektion“ der Arbeitsräume vorliege. Diese Erscheinung, die übrigens auch von anderer Seite schon beobachtet worden ist, soll noch näher verfolgt werden. Bemerkt sei, daß unsere Palladiumpräparate bei dem Verfahren von Rosenmund und Zetzsch ebenfalls versagten.

Der Vortragende hat nun die Katalyse des Hydrazins herangezogen und gefunden, daß der durch Palladium unter geeigneten Bedingungen eingeleitete Zerfall des Hydrazins in Stickstoff und Wasserstoff sich für den gedachten Zweck vortrefflich verwerten läßt⁴⁾, um so mehr, als hier nicht die gleiche Empfindlichkeit des Katalysators zu bestehen scheint. Gemeinschaftlich mit Herrn M. Staritz hat der Vortragende dann eine Methode zur quantitativen Bestimmung von organisch gebundenem Halogen ausgearbeitet, die in Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung alle bisher bekannten Verfahren übertrifft: etwa 0,2 g Substanz wird in Alkohol (40—50 ccm) gelöst, 2 g palladiert. Calciumcarbonat oder Bariumsulfat (1% ig) eingetragen, nun $2\frac{1}{2}$ ccm 50% ige Kalilauge sowie 10 Tropfen Hydrazinhydrat hinzugefügt und die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Alsdann läßt man den größeren Teil des Alkohols absieden, entfernt den Katalysator unter gutem Auswaschen und bestimmt in dem mit Wasser und Salpetersäure versetzten Filtrat nach einer der bekannten Methoden das Halogen.

Ist die bei der Reduktion entstandene organische Verbindung in Wasser unlöslich, so wird man vor der Fällung mit Silbernitrat natürlich für ihre Entfernung besorgt sein, gegebenenfalls auch der Bildung organischer Silbersalze Rücksicht tragen.

Die Hydrogenisation erfolgt gewöhnlich leicht und schnell, sie war z. B. beim Brombenzol in 10 Minuten vollkommen beendet.

Da man nur sehr geringe Mengen Palladium braucht, so spielt der hohe Preis des Metalls praktisch keine Rolle. Ferner kann das palladierte Calciumcarbonat auch nochmals zur Verwendung kommen, wofern man dafür sorgt, daß es gut ausgewaschen wird, schließlich ist das Metall aus dem Präparat auch jederzeit leicht zurückzugewinnen.

Wie weit Elemente, die sich bei früheren Versuchen als Katalysatorgifte erwiesen, auch bei dem neuen Verfahren störend wirken, soll noch festgestellt werden. Ausführlicher Bericht wird demnächst erscheinen.

[A. 156.]

²¹⁾ Vgl. Dr. Eduard Moser, Berlin, Tauch- und Transportgefäße für flüssige Luft. (Vertraulicher Sonderabdruck der Zeitschrift für angewandte Chemie. 1918.)

¹⁾ Angew. Chem. 27, III, 432 [1914]; Ber. 49, 1063 [1916].

²⁾ Ber. 50, 305 [1917].

³⁾ Ber. 51, 578 [1918].

⁴⁾ Wie Herr Geh. Rat Paal in Leipzig dem Vortr. kürzlich mitteilte, hat er diese Methode mit gleichem Erfolg zu Reduktionszwecken benutzt.