

Die Keramik im Dienste der chemischen Industrie.

Von Dr.-Ing. Dr. phil. FELIX SINGER, Charlottenburg.

(Eingeg. 25.5. 1921.)

Die Grundlage für die Herstellung fast aller keramischen Produkte ist die Plastizität der hierfür meist benutzten Rohmaterialien, nämlich des Tons, des Kaolins und Specksteins. Obwohl für diese Naturprodukte im allgemeinen die auch hier benutzten Sammelnamen Geltung haben, muß vorweg betont werden, daß jedes einzelne Lager seine lokalen Eigenheiten besitzt, und es kaum zwei Fundorte auf der Erde gibt, die das vollkommen gleiche Material aufweisen. Ihre Erklärung findet diese Tatsache durch die Schilderung der geologischen Bildung von Kaolin und Ton durch eine Zersetzung von Feldspat und den sehr zahlreichen feldspathaltigen Gesteinen durch aus dem Erdinnern aufsteigende Dämpfe oder durch überlagernde Moore. Da dieser Kaolinisierungsvorgang des Feldspats noch nicht absolut geklärt ist, soll auf seinen Chemismus hier nicht näher eingegangen werden. Jedenfalls enthalten Kaoline auf primärer und sekundärer Lagerstätte neben dem gebildeten Feinkaoalin, dem bekannten Aluminiumhydro-silikat, noch den unzersetzten Ursprungsfeldspat sowie alle seine Gesteinsbeimengungen wie Quarz, Glimmer, Eisenkies usw. Bei der Gewinnung von Feinkaoalin aus dem bergmännisch gewonnenen Rohmaterial durch Schlämmen oder durch das Elektro-Osmose-Verfahren müssen daher im allgemeinen $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ der gegrabenen Menge als Verunreinigungen ausgeschieden werden, und auch das gereinigte Produkt hat nicht konstante Zusammensetzung, enthält vielmehr häufig neben dem Kaolin mehr oder weniger große Mengen von fein verteiltem Quarz und Feldspat. Aber auch bei völligem Ausscheiden aller dem Kaolin beigemengten Stoffe und chemischer Identität zweier Kaoline verschiedener Herkunft können noch physikalische Unterschiede auftreten, die für die keramische Industrie von ausschlaggebender Bedeutung sind und die Verschiedenheit der aus den Kaolinen hergestellten Produkte bedingen. Diese physikalischen Unterschiede der Kaoline sind durch ihre verschiedene Plastizität charakterisiert. In wesentlich verstärktem Maße gilt dies für die Tone, die durch natürliche Schlammung der Kaoline entstanden sind, sich auf sekundärer oder tertiärer Lagerstätte finden und je nach der Art des Schlammvorganges eine wesentliche Anreicherung an Tonsubstanz und Plastizitätssteigerung erfahren haben oder auch durch zahllose andere Mineralien verunreinigt wurden. Der Grad der Plastizität eines Kaolines oder Tones bedingt seine Verformbarkeit in der keramischen Industrie, wobei unter Plastizität die Eigenschaft der Materie verstanden wird, im feuchten Zustande allein oder nach Zusatz von Magerungsmitteln knet- und formbar zu sein, die in feuchtem Zustande erhaltene Form auch nach dem Trocknen unter Gewinnung einer gewissen, mit der Plastizität steigenden Festigkeit zu behalten, die durch Glühen unter Abgabe des chemisch gebundenen Wassers erheblich gesteigert wird. Auf dieser Eigenschaft der Tone und Lehme beruht die Töpferei als älteste Errungenschaft des Menschengeschlechts mit einem Alter von einigen hunderttausend Jahren. Im Gegensatz hierzu wird Kaolin nach bewußter Wahl bei den Chinesen erst seit etwa 1000 Jahren und in Europa seit etwa 200 Jahren benutzt. Noch jüngeren Datums ist die systematische sachgemäße Verwendung von Speckstein, dessen Verarbeitungsfähigkeit und außerordentlich große Härte nach dem Brennen zwar schon seit einigen Jahrhunderten bekannt ist, dessen Verwendung für technische Zwecke — trotz der überragenden Bedeutung dieses Materials in qualitativer Hinsicht — sich erst in den allerletzten Jahrzehnten entwickelt hat. Daher steht diese Industrie trotz der staunenswerten technischen Errungenschaften in der kurzen Zeit ihres Bestehens noch am Anfang ihrer Erfolge und ihrer allgemeinen Bedeutung. Speckstein ist im Gegensatz zum Kaolin und Ton ein Magnesiumsilikat, über dessen geologische Entstehung noch keine vollkommene Klarheit herrscht. Wahrscheinlich entstand er durch vulkanische Prozesse nach Eruptionen des Granits durch heiße Magnesia und Kieselsäure führende Wasser. Die Intensität dieser Wirkung kann man in Specksteingruben an der Umwandlung von Granit, Apatit, Pegmatit, Phyllit und Dolomit in Speckstein erkennen.

Die ursprüngliche Verarbeitung keramischer Massen erfolgte ausschließlich in handgerechtem Zustand, d. h. mit einem Gehalt an Wasser von etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$, so daß die plastische Masse sich ohne zu brechen oder Risse zu bekommen, kneten und formen läßt. Die aus dem Alten Testament bekannte Ziegelstreicherei der Juden im alten Ägypten erfolgte bereits nach dieser Methode, und die zahlreich erhaltenen Abbildungen von Töpferscheiben aus allen Erdteilen lassen auf die grundsätzlich gleiche Verarbeitungsmethode schließen, die auch heute noch dem größten Teil keramischer Produktion sein Gepräge gibt. Diese Verarbeitung der plastischen Masse im handgerechten Zustand. Jetzt erfolgt sie vielfach unter Benutzung maschineller Hilfsmittel, von Gips- und Holzformen, Metall- und Holzschablonen usw. Neben dieser ursprünglichsten Formgebungsmethode und ihren zahlreichen Abarten finden seit einigen Jahrzehnten noch andere Verfahren ausgedehnte Benutzung, vor allem das Gießverfahren, charakterisiert durch die Fähigkeit zahlreicher Kaoline und Tone nach Zusatz von Alkalien, bereits mit verhältnismäßig wenig Wasser in den breiförmigen

und gießfähigen Zustand überzugehen. Als Hilfsmittel zur Verarbeitung dieser Gießmassen benutzt man Gipsformen, die infolge ihrer Porosität aus dem breiförmigen Schlicker Wasser ansaugen, wodurch sich die keramische Masse in gleichmäßig dicker Schicht an der Gipsform ansetzt, bis die gewünschte Wandstärke erreicht ist, und der überschüssige Schlicker zurückgegossen wird. Für zahlreiche kompliziert geformte Stücke benutzt man das Stanzverfahren. Für dasselbe wird die getrocknete und gepulverte keramische Masse mit sehr wenig Wasser, Petroleum und Öl angemacht und dann in Metallmatrizen unter Druck geformt. Diese drei Hauptformgebungsverfahren besitzen zahlreiche Ausführungsformen, die dem Spezialzweck und den Eigenschaften des vorliegenden Einzelmateriale angepaßt sind. Der weitere Verarbeitungsvorgang hat nun wieder charakteristische Merkmale gemeinsam. Die geformten Waren werden getrocknet und zeigen hierbei eine dem Wassergehalt des Verformungszustandes entsprechende Schwindung. Nach vollendeter Trocknung, die bei dickwandigen Stücken, zum Beispiel Glashäfen oft monatelang dauert, werden die keramischen Waren gebrannt. Entsprechend den Spezial-Fabrikationsbedingungen werden die Waren hierbei in einem oder mehreren Bränden bei verschiedenen Temperaturen fertiggestellt. Gewisse Warengattungen werden vor dem ersten Brennen glasiert und in einem einzigen Brande vollendet. Andere erhalten ihren Glasurüberzug während des einzigen Brandes durch Salzeinwurf, wieder andere Gruppen keramischer Erzeugnisse muß man mehrmals brennen und hierbei die Glasur nach dem ersten Brande aufbringen, wobei noch die Waren mit niedrigem Schrübbrand und hohem Masse- und Glasurbrand von denjenigen zu unterscheiden sind, deren Masse zunächst bei hoher Temperatur gar gebrannt wird, während der folgende Glasurbrand bei verhältnismäßig geringer Hitze erfolgt. Charakteristisch für alle keramischen Produkte ist die während des Brandes vor sich gehende Schwindung, bedingt durch die Verdichtung und Sinterung, sowie die in den Massen während des Brandes erfolgenden Vorgänge. Der Grad der Schwindung bedingt die zu erzielende mögliche Genauigkeit und die Größe der herzustellenden Produkte; in welchen Grenzen die Schwindung einzelner Produkte schwanken, veranschaulicht die folgende Zusammenstellung:

Z. B. schwindet Porzellan während des Brandes 15—20% des ursprünglichen Volumens, Steinzeug 8—12%, Speckstein etwa 1%. Hieraus ist ohne weiteres zu erkennen, warum — von anderen Gründen abgesehen — Steinzeug sich nicht nur viel genauer, sondern auch in viel größeren Abmessungen herstellen läßt als Porzellan und warum die Genauigkeit der aus Speckstein hergestellten Waren von keinem anderen keramischen Produkt erreichbar ist.

Während bei den feuerfesten Produkten der Grobkeramik außerordentlich großer Wert auf vollkommen konstante chemische Zusammensetzung gelegt wird und zum Teil der Gehalt an Tonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure unter Garantie steht, sind von allen Fabrikaten der Feinkeramik nur die aus Speckstein hergestellten wohl definierbare, in ihrer chemischen Zusammensetzung konstante Produkte. Für alle übrigen Warengattungen gibt es weder vollkommen scharfe Grenzen noch gleiche Zusammensetzungen und Eigenschaften. Vielmehr sind die einzelnen Fabrikationen auf die sehr verschiedenen Rohstofflager mit ihren lokalen Eigenheiten begründet, bzw. mehr oder weniger empirisch aufgebaut. Daher erklärt es sich, daß z. B. verschiedene Porzellansorten so außerordentlich unterschiedliche Eigenschaften haben und es auch beim Steinzeug nicht ohne weiteres möglich ist, ein bewährtes Fabrikat durch ein noch unbekanntes äußerlich vollkommen ähnliches zu ersetzen. Hierbei ist es vielmehr notwendig, die Eigenschaften des neuen Produktes möglichst exakt zu bestimmen. Bei diesen Materialprüfungen zeigte sich nun zunächst, daß die bisher üblichen und bewährten Untersuchungsverfahren des Materialprüfwesens nicht ohne weiteres auf die verhältnismäßig spröden Stoffe der Keramik Anwendung finden konnten. Vielmehr mußten verschiedene Prüfungsmethoden erst dem Spezialzweck angepaßt werden, um brauchbare Vergleichswerte zu liefern. Auf diesem Gebiete ist nun in den letzten Jahren in ziemlichem Umfange gearbeitet worden, und obwohl diese Untersuchungen auch heute noch am Anfange der notwendigen Gesamtleistung stehen, sind doch schon außerordentliche interessante Einblicke in den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung keramischer Massen, ihrem Brennvorgang und ihren physikalischen Eigenschaften gewonnen worden, deren Ausbau sicher gewaltige Qualitätssteigerungen auf zahlreichen Gebieten der Keramik ermöglichen wird. Denn während bisher die einzelnen Tonvorkommen mehr oder weniger individuell behandelt werden mußten und eine durchgreifend wissenschaftliche Bearbeitung der Keramik unendlich erschwerte, werden nun in systematischer Weise wichtige Zusammenhänge allmählich geklärt. Der wesentlichste Vorteil dieser Studien liegt nicht nur im Können, die Qualität einzelner Fabrikate, wo es not tut, zu verbessern, sondern vor allem auch in der Möglichkeit, im Falle des Bedarfs der chemischen Industrie an speziellen neuen Massen mit vollkommen neuen Eigenschaften diese auf Verlangen herzustellen. Die Schwierigkeiten der Übertragung neuer chemischer Verfahren aus dem Laboratoriums- in den Industriemaßstab sind allgemein bekannt; in sehr vielen Fällen sind sie begründet durch den Mangel geeigneter Geräte bestimmter Eigenschaften. Hier ist die Keramik vielfach in der Lage, Abhilfe zu schaffen, wenn sie nicht nur die Forderung der chemischen Industrie an sich erhält, sondern auch eine Erklärung des Warum und Wozu unter Betonung des Wesentlichen. Ein kleines Beispiel soll dies veranschaulichen. In der

Ausstellung finden Sie unter anderen auch eine kleine Düse aus Feinststeinzeug, die während des Krieges in Torpedobooten zwecks rauchloser Ölverbrennung Verwendung fand; die geforderte Genauigkeit beträgt $\frac{1}{100}$ mm und ihre Lebensdauer im Torpedoboot betrug 3000 Stunden gegen nur 300 Stunden der vorher benutzten Chromnickelstahldüse. Die außerordentliche Härte der dichtgebrannten keramischen Materialien, ihre unübertroffene Säurebeständigkeit, ihre sehr geringe Abnutzbarkeit und ihre große Temperaturwechsel-Beständigkeit sind Eigenschaften, die ihre Benutzbarkeit noch in sehr zahlreichen Fällen ermöglichen, in denen man sie wegen der angeblich so großen Zerbrechlichkeit zurzeit noch ablehnt, obwohl dichtgebrannte keramische Massen ruhende Lasten fast in dem gleichen Umfang aufzunehmen in der Lage sind wie Gußeisen und nur plötzlichen Stößen zum Opfer fallen. Auch dieser Nachteil dürfte wohl nach den letzten Veröffentlichungen verbessert werden können, wenn es zurzeit selbstverständlich unmöglich erscheint, unzerbrechliche Keramiken herzustellen, das letzte wohl unerreichbare Ziel, dem wir jedoch bewußt zustreben müssen, um auf diesem Wege das Mögliche zu erreichen. Von außerordentlicher Wichtigkeit ist hierbei eine gewisse Mitarbeit der chemischen Industrie an der Keramik, nicht nur in Form des bisherigen Verhältnisses vom Verbraucher zum Produzenten, sondern durch gegenseitigen Gedankenaustausch von Anregungen, Kritiken und Forderungen, gemeinsamen Versuchen usw.

Sieht man von der chemischen Zusammensetzung der einzelnen keramischen Produkte zunächst ab, so erscheint es im vorliegenden Falle zweckmäßig, sie in solche mit porösen und dichten Scherben zu gliedern. Die ursprünglichsten Töpfereierzeugnisse aller Länder und Erdteile waren alle verhältnismäßig niedrig gebrannt und dadurch mehr oder wenig porös und dadurch leicht brüchig. Durch Steigerung der Brenntemperatur, bewußte Wahl und Mischung konnte im Laufe der Jahrtausende die Festigkeit der erzeugten keramischen Produkte erhöht und ihre Porosität absichtlich beeinflußt werden. Setzt man dem unverbrennlichen Ton brennbare Stoffe, wie Kohle, Torf, Sägemehl oder dergleichen zu und brennt die daraus geformten Waren, so erhält man Materialien so wesentlich erhöhter Porosität, daß das spezifische Gewicht der Stücke bis auf 0,4 sinkt und die Steine — bei genügendem Außenschutz — auf dem Wasser schwimmen. Benutzung finden diese keramischen Stoffe großer Porosität in sehr zahlreichen Formen vor allem als Diaphragmen, bei den mannigfachsten chemischen Prozessen. Hierbei wechseln die übrigen an das Material gestellten Forderungen in sehr weiten Grenzen und bedingen daher die verschiedensten Ausführungsformen. Von größtmöglicher Porosität bis zur Durchlässigkeit in vorgeschriebener enger Begrenzung, Säurebeständigkeit, Alkaliwiderstandsfähigkeit, Porosität, verbunden mit möglicher Festigkeit, Eisenfreiheit, sind einige der zahlreichen Verbraucherbedingungen, die die Fabrikanten durch Auswahl sehr saurer oder basischer Rohstoffe und entsprechender Zuschläge zu erfüllen suchen. — Große Bedeutung haben auch die porösen feuerfesten Materialien für die sogenannte Oberflächenverbrennung und als Wärmeschutzmittel. Diese letztere Eigenschaft besitzen in verschiedenem Maße fast alle keramischen Stoffe als schlechte Wärmeleiter, besonders alle künstlich porösen Fabrikate der Schamotteindustrie, deren Fabrikation größten Umfang besitzt, sowohl was die Zahl und Art der hergestellten Körper betrifft, als auch ihre chemische Zusammensetzung. Je nach der Art ihrer Verwendung benutzt man als Zuschläge zum Ton mehr oder weniger basische Stoffe in Form von gebranntem Ton, Tonerde oder saure Materialien, wie Quarz usw., bis zur Herstellung der Dinassteine aus fast reinem Quarzit unter geringem Zusatz von Kalk als Bindemittel. In gleicher Weise variiert man auch die Porosität bis zum vollkommen dichten Scherben des Steinzeugs. Benutzung finden Schamottematerialien für alle Zwecke der chemischen Industrie, angefangen vom einfachen feuerfesten Stein für Ausmauerungszwecke bis zu den Gasretorten größter Abmessungen. Alle Muffeln für Glüh- und Erhitzungszwecke, vom Laboratoriums-Versuchsstück bis zu den Zinkmuffeln, sind aus Schamotte. Das gleiche Material dient auch vielfach zur Füllung von Glovertürmen und zur Vergrößerung der Flächen von Reaktionsräumen aller Art. Der Hauptverbraucher von feuerfestem Material ist neben der erzeugenden Keramik die metallurgische Industrie, die außerordentliche Mengen und zahlreiche Spezialqualitäten für die Ausmauerung ihrer Hoch- und Schmelzöfen benötigt. Im allgemeinen gilt bei der Auswahl der zweckmäßigsten Werkstoffe der Grundsatz für basische Schmelzen, Schlacken, Flugasche usw. möglichst hochbasische Schamottematerialien zu benutzen und dem Angriff saurer Stoffe, die fast aus reiner Kieselsäure bestehenden Dinassteine entgegenzusetzen, die außerdem noch den Vorteil haben, im Feuer keine Nachschwindung zu zeigen; deshalb werden sie auch hauptsächlich zu Gießbeiziegeln in Martin-Stahlöfen im Bessemerbetrieb und in der Glasindustrie benutzt.

Steinzeug ist das in der chemischen Großindustrie von ihren Uranfängen an benutzte, am weitesten verbreitete und unentbehrlichste keramische Material. Und trotzdem sind seine Eigenschaften in den Einzelheiten vielfach noch weniger bekannt als die des jüngeren Porzellans. Äußerlich unterscheiden sich beide Produkte zunächst durch die Farbe, die beim Porzellan mehr oder weniger weiß, beim Steinzeug farbig ist. Da eine präzise Farbabgrenzung etwa im Sinne der Ostwaldschen Farbentheorie noch nicht erfolgt ist, gibt es auch keine scharfe Abgrenzung beider Produkte in diesem Sinne, vielmehr nur allmähliche Übergänge, die sich z. B. in den Bezeichnungen „weißes Steinzeug“ und „elfenbeiniges Porzellan“ erkennen

lassen. Die wirklichen Unterschiede zwischen Porzellan und Steinzeug liegen im Rohmaterial, seiner Verarbeitung und den Eigenschaften der fertigen Produkte. Für Porzellan ist der wesentlichste plastische Grundstoff der Kaolin und die benutzten Magerungs- und Sinterungsmittel, Quarz und Feldspat. Durch den Gehalt des letzteren und die den Feldspatschmelzpunkt um 100° C übersteigende Brenntemperatur des Porzellans tritt während des Garbrennens dieses Produktes eine erhebliche Erweichung ein, die den Umfang der herzustellenden Stücke begrenzt und Porzellan vor allem für die Fabrikation kleiner Geräte von weißer Farbe und Transparenz geeignet macht, die sich während der Erhitzung in geeigneter Weise unterstützen lassen und daher nicht der schon bei 600° C beginnenden Erweichung des Materials zum Opfer fallen. Im Gegensatz hierzu kann man aus Steinzeug bei sachgemäßem Arbeiten ohne weiteres Gefäße von mehreren 1000 Litern Inhalt fabrizieren und zum Teil im Brande aufeinanderstellen, weil als plastisches Material für die Steinzeugindustrie nicht Kaolin, sondern der in trockenem Zustande mechanisch festere Ton Benutzung findet, der durch eigene Sinterung im Brande bei genügend hoher Temperatur die Steinzeugsinterung herbeiführt und den künstlichen Zusatz an erweichendem Feldspat nur zu Materialkorrekturen bedarf. Betrachtet man die beiden Produkte von diesem Standpunkt, so muß man bereits der Zusammensetzung nach einem sehr erheblichen Teil der großen Porzellangeräte als zwischen reinem Porzellan und reinem Steinzeug liegende Zwischenprodukte definieren, die auch im Fabrikationsgang so manches der Steinzeugindustrie angenommen haben, ebenso wie die Fabrikation des weißen Steinzeugs Methoden der Porzellanindustrie übernahm, ohne ihre eigenen Vorteile aufzugeben.

Das wesentlichste Bestreben der Steinzeugindustrie ist die Erzielung eines in der Qualität stets gleichbleibenden Produktes. Zu diesem Zwecke gingen wesentliche Teile der Steinzeugindustrie seit geraumer Zeit andere Wege in der Rohmaterialversorgung als die Porzellanindustrie. Ein großer Teil der letzteren kauft seinen Kaolin, Quarz und Feldspat von den verschiedensten Gruben und Werken, zum Teil in schon vorverarbeiteter Form, z. B. den Kaolin in geschlämtem, Quarz und Feldspat in gemahlenem, Pegmatit in gewaschenem Zustand usw. Im Gegensatz hierzu ist es ein Bestreben der Steinzeugindustrie, ihre Rohmaterialien selbst zu fördern, um gleich die erste Sortierung kontrollieren zu können und die Roh-tonwahl sicher zu beherrschen. Hinzu kommt noch ein weiteres Sicherungsmoment größter Bedeutung; es wird niemals nur ein Ton einer Grube unvermischt verarbeitet, sondern Töne verschiedensten Ursprungs, die jeder für sich für die betreffende Spezialfabrikation geeignet sind, gemischt und hierdurch eine evtl. auftretende Rohmaterialveränderung in ihrer Fehlerwirkung praktisch ausgeschaltet. Hierdurch gelang es der Steinzeugindustrie, fast stets in der Qualität gleichbleibende Fabrikate zu erzielen, auch wenn der äußere Anschein wechselte infolge der verschiedenen Brennstoffe und ihres Einflusses auf die Feuerführung und Brennfarbe. — Die aus Steinzeug hergestellten Geräte für die chemische Industrie sind Legion. Ziemlich alle Apparate, die mit Säuren oder sauren Dämpfen in Berührung kommen, von der einfachsten Schale bis zu der kompliziertesten Maschine werden aus Steinzeug mit bester Bewährung hergestellt. Hierbei ist nicht nur die Säurebeständigkeit eine der wichtigsten Steinzeugeigenschaften, sondern auch seine Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und mechanische Angriffe, die Dichtigkeit seines Scherbens und die verhältnismäßig große Wärmeleitfähigkeit guter Steinzeugqualitäten. Die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Angriffe ist beim Steinzeug größer als beim Porzellan und macht es daher auch vielfach für Trommelauskleidungen und eisenfreie Mahlvorrichtungen aller Art geeignet.

Eine Zwischenstufe zwischen Steinzeug und Porzellan ist das Feinststeinzeug, dessen Eigenschaften sich aus denen der Grenzprodukte ableiten und dessen Verwendung wohl eine immer steigende Bedeutung in der chemischen und elektrotechnischen Industrie zukommt, weil zu erwarten ist, daß sich gerade bei diesem Material die größten Steigerungen mechanischer Festigkeiten erzielen lassen werden.

Diese sind im Gegensatz zu den Kaolin- und Tonfabrikaten Magnesiumsilikate. Ihre Verwendung beschränkt sich zurzeit auf die Herstellung von Gasbrennern, deren geforderte Genauigkeit sonst durch kein anderes keramisches Produkt zu erzielen ist und auf elektrotechnische Spezialartikel, die neben der analogen Präzision noch größte Zähigkeit haben müssen, die dadurch veranschaulicht sei, daß man auf den entsprechenden Steatitprodukten Niete verhängern kann.

Für die Herstellung kleinerer, weißer, transparenter und dichter Geräte mit großer Säure- und Temperaturwechselwiderstandsfähigkeit bleibt Porzellan das hochwertigste keramische Erzeugnis. Über seine Fabrikation habe ich sowohl bereits heute beim Steinzeug berichtet, als auch vor drei Jahren in einem Spezialvortrag im Verein deutscher Chemiker in Kassel. Größere Geräte dieser Industrie werden nur in verhältnismäßig geringer Menge und von sehr wenigen Firmen in erstklassiger Qualität fabriziert; sie sind häufig als weiße Übergangsprodukte zum Feinststeinzeug zu bezeichnen.

Eine wesentliche Konkurrenz entstand dem Laboratoriums- und Industrieporzellan im letzten Jahrzehnt durch das Quarzglas, das zwar weder nach seiner Zusammensetzung, noch seiner Herstellungs-

weise als keramisches Produkt zu bezeichnen ist, jedoch in solchem Umfang analoge Verwendungsgebiete hat, daß es zweckmäßig erscheint, es hier kurz zu besprechen und im Anschluß daran die anderen hochfeuerfesten Stoffe. Quarzglas zeichnet sich vor allen anderen benutzten Geräten durch den kleinsten Ausdehnungskoeffizienten aller bekannten Werkstoffe und eine hierdurch unübertroffene Temperaturwechselbeständigkeit aus. Der Ausdehnungskoeffizient des Quarzglases ist nur ein Zehntel so groß wie derjenige des Porzellans, und seine Zusammensetzung aus reiner erschmolzener Kieselsäure begründet die Verdrängung aller anderen keramischen Produkte für zahlreiche Zwecke, bei denen die Widerstandsfähigkeit gegen heiße konzentrierte Säuren zur Geltung kommt. Die optischen und elektrischen Eigenschaften des Quarzglases sind für den Physiker von größter Bedeutsamkeit; ihre Besprechung würde hier zu weit führen.

Andere nur mittelbar keramisch verarbeitete Stoffe sind die hochfeuerfesten Oxide: Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd und Zirkonoxyd, sowie Siliciumcarbid und Borstickstoff. Alle diese Stoffe haben ihre Einzelvorzüge, die ihre Verwendung für gewisse Spezialzwecke rechtfertigt. Die größte Verbreitung hiervon hat die Verwendung von Tonerde gefunden, die beispielsweise zur Herstellung der Marquartschen Masse für Pyrometerrohre dient, sich auch in Form der Dynamidonsteine für die Auskleidung der Zementdrehöfen bewährt, die aber ziemlich empfindlich gegen plötzliche Temperaturschwankungen ist. Den gleichen Nachteil haben Geräte aus reiner Magnesia, die in Heizrohrform für elektrische Widerstandsöfen, in Ziegelform zur Ausfütterung basischer Konverter für das Thomasverfahren dienen und überall dort zweckmäßig Anwendung finden, wo es auf Indifferenz bei basischen Prozessen ankommt.

Zirkonoxyd ist in gleicher Weise gegen Säuren wie gegen Basen widerstandsfähig, hat mit fast 3000° C einen der höchsten Schmelzpunkte, im geschmolzenen Zustand einen Ausdehnungskoeffizienten, der nur etwa so groß wie der des Quarzglases, und elektrisch sehr interessante Isolationseigenschaften. Kein Wunder also, daß eine Verarbeitung nach den verschiedensten Methoden versucht wurde. Über kleine Versuchsstücke sind jedoch alle Erfinder nicht herausgekommen, eine regelrechte Fabrikation beachtenswerten Umfanges hat sich für Zirkongeräte noch nicht entwickelt. Das gleiche gilt für die Verwendung von Siliciumcarbid und Borstickstoff für chemische Geräte.

Zum Schluß möchte ich noch auf die technischen Erfolge aufmerksam machen, die die in den letzten Jahren in immer steigendem Umfang erfolgten Konzentrationsbestrebungen in der keramischen Industrie bewirkten. Nicht nur durch den Austausch der vielen Fabrikationsverfahren, der Rohstoffe usw. wurden wesentliche Fortschritte erzielt, sondern noch mehr durch die sachliche Arbeitsteilung auf Grund höchster Qualitätsforderungen. Z. B. werden jetzt Spezialgeräte hergestellt, zu denen nicht weniger als vier Fabriken eines Konzerns die Einzelteile aus Porzellan, Feinsteinzeug, Magnesia und Steatit lieferten, um ein insgesamt unübertroffenes Erzeugnis sicherzustellen.

Da die Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit eine Diskussion hier unmöglich macht, bitte ich Sie, evtl. Anfragen schriftlich an mich zu richten. Ich bin dann zur direkten Beantwortung gerne bereit.

[A. 107.]

Zur Kenntnis der Sulfitlauge.

Von ROBERT SCHWARZ und HELLMUTH MÜLLER-CLEMM.

(Eingeg. 30/5. 1921.)

Obgleich die Literatur über die Herstellung der Sulfitlauge, jener Lösung von Calciumbisulfit neben freier schwefliger Säure eine recht umfangreiche ist, vermißt man bei genauerer Betrachtung doch eine rein systematische Untersuchung über den Reaktionsmechanismus und den Gleichgewichtszustand der die Sulfitlauge bildenden Komponenten. Wenn eine derartige Studie sich auch nicht unter den der Technik völlig analogen Bedingungen vollzieht, so wird doch — wie die Untersuchungen auf manchem Gebiete der Technik gelehrt haben — die solcherart gewonnene Erkenntnis dem technischen Verfahren manchen Fingerzeig für eine Verbesserung geben können oder doch zum mindesten klären, wodurch eigentlich die Güte und Wirkungsweise einer althergebrachten, empirisch erworbenen Arbeitsweise bedingt ist.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die in der vorliegenden Abhandlung beschriebene Studie über Sulfitlauge unternommen. Es galt hierbei zunächst festzustellen: Das Gleichgewicht zwischen schwefliger Säure und Calciumbisulfit in einem als Bodenkörper Calciumsulfit enthaltenden Systeme, in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der freien schwefligen Säure.

Wie schon angedeutet, liegt über dieses Thema keine besondere Literatur vor. Alle in Frage kommenden Arbeiten, z. B. auch die

Schrift von Remmler¹⁾, befassen sich stets vom rein technischen Standpunkte mit dieser Frage. Auf Arbeiten, die sich auf analytische Methoden beziehen, wird, soweit nötig, weiter unten eingegangen werden.

Eine Richtlinie für die bei unseren Versuchen einzuhaltenden Bedingungen war durch die Zusammensetzung der technisch verwerteten Sulfitlauge gegeben. Die Turmlauge soll nach Remmler²⁾ etwa folgende Zusammensetzung haben:

3—3,4% gesamte SO₂,
1,8—2,0% freie SO₂,
1,2—1,4% gebundene SO₂.

Da die Turmlauge vor ihrer Verwendung als Kochlauge noch eine Verstärkung erfährt, gingen wir von einem etwas höherem Gehalt an freier schwefliger Säure aus. Dieser betrug bei allen Versuchsreihen als Anfangswert 4,5 Volumprozent SO₂.

Apparatur und Arbeitsweise.

Nach verschiedenen Vorversuchen wurde für die Hauptuntersuchung der in Fig. 1 wiedergegebene Apparat zusammengestellt.

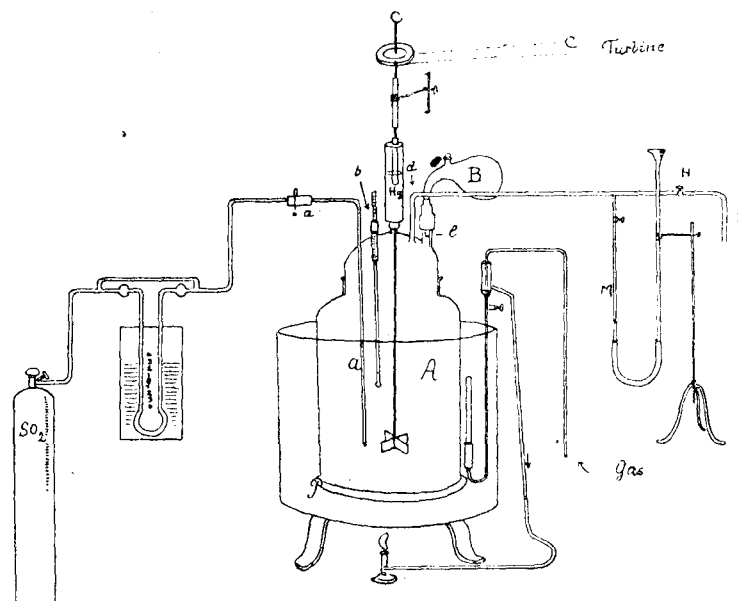


Fig. 1.

Er besteht aus einem 1500 ccm fassenden Glasgefäß A, das mit einer eingeschliffenen Kappe versehen ist. Durch diese sind 5 Rohre geführt, ein bis fast auf den Boden reichendes Gaseinleitungsrohr a, ein für die Einführung des Thermometers dienendes Rohr b, c für den Rührer mit Quecksilberverschluß, d als Ableitungsrohr, das gleichzeitig mit einem Quecksilbermanometer M verbunden ist, und der Stutzen e, an den zur Einbringung des Calciumsulfits die Flasche B gasdicht aufgesetzt wird. Zwischen das Rohr a und die Gasbombe mit SO₂ ist ein Strömungsmesser nach E. H. Riesenfeld³⁾ geschaltet, um die Menge des zur Absorption zu bringenden SO₂ verfolgen zu können und somit eine allzu häufige Entnahme zu Probe-Titrationen zu vermeiden.

Das Gefäß A steht in einem Thermostaten auf einer Asbestplatte P, die einer Überhitzung des Gefäßbodens vorbeugen soll.

Bei den Versuchen wurde in folgender Weise vorgegangen:

In das Gefäß A werden 1060 ccm Wasser gefüllt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Darauf wird aus der Bombe in bestimmter Strömungsgeschwindigkeit SO₂ so lange eingeleitet, bis eine ungefähre Konzentration von 4,5% erreicht ist. Zur genauen Ermittlung des Gehaltes wird nun eine Probe von 20 ccm in der Weise entnommen, daß eine Pipette bei a angesetzt und nach dem Öffnen des Hahnes H bei g Luft eingeblasen wird. Diese so entnommenen 20 ccm werden in einem auf die Versuchstemperatur im Thermostaten vorgewärmten Meßkolben auf 100 ccm mit Wasser der gleichen Temperatur aufgefüllt. Mit dieser verdünnten Lösung wird in 5 ccm Jodlösung (n/5) titriert. Wenn nötig, wird jetzt die ursprüngliche Lösung weiter verstärkt oder verdünnt. Nach genauer Einstellung wird ihr Volumen auf 1000 ccm gebracht. Die Schwierigkeit in der Einstellung erklärt sich daraus, daß die schweflige Säure nicht dem Henry Daltonschen Gesetz folgt.

Jetzt werden 70 g reines CaSO₃ (E. Merck) aus der Flasche B durch den Stutzen e eingebracht, ein Vorgang, der je nach der Temperatur bis zu 36 Stunden in Anspruch nimmt. Um diese Operation gasdicht zu vollziehen, wurde eine Phiole (vgl. Fig. 1) mit dem Stutzen e durch einen kurzen Druckschlauch verbunden, der oben und unten

¹⁾ Schmelzpunkt Verwendungsgrenze

Al ₂ O ₃	2050° C	
MgO	2800° C	(1800° C)
ZrO	2950° C	
SiO ₂	2500° C	(2000° C)
BN	über 3000° C.	

²⁾ Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, Bd. 8, „Herstellung der Sulfitlauge“.

³⁾ 1. c. S. 46.

⁴⁾ Chem. Ztg. 1918, Nr. 125/26.