

Die Eigenschaften des technischen Porzellans der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin.

Mitteilung aus der Chemisch-technischen Versuchsanstalt bei der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Charlottenburg.

Von Prof. Dr. R. RIEKE.

(Eingeg. 25./I. 1921).

Ich gab vor einigen Jahren an dieser Stelle¹⁾ eine kurze Zusammenstellung der für die Verwendung des technischen Porzellans der Berliner Staatlichen Porzellan-Manufaktur wichtigen physikalischen Eigenschaften dieses hochwertigen Materials. Seit jener Zeit sind zahlreiche weitere Messungen an diesen und an anderen Porzellanen ausgeführt worden, so daß es zweckmäßig erscheint, die Ergebnisse dieser Arbeiten hier kurz zusammenzufassen.

Insbesondere sind es die mechanischen Eigenschaften, die in neuerer Zeit eine größere Beachtung fanden. Gemeinsam mit dem inzwischen verstorbenen Vorsteher der Abteilung für Baumaterialienprüfung des Staatlichen Materialprüfungsamtes in Berlin-Dahlem, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Gary, habe ich bereits vor zwei Jahren eine Anzahl verschiedener Handelsporzellane für technische und elektrotechnische Zwecke nach dieser Richtung hin untersucht²⁾. Hierbei wurden bestimmt: die Zugfestigkeit, die Kugeldruckfestigkeit, die Biegefestigkeit und die Schlagbiegefestigkeit. Die Zugfestigkeit wurde an eigens zu diesem Zwecke hergestellten Probekörpern von einer besonders geeigneten Form gemessen. Die Kugeldruckfestigkeit wurde an runden Platten von 10 cm Durchmesser und 1 cm Dicke bestimmt, indem diese zwischen zwei Stahlkugeln von 31,7 mm Durchmesser eingespannt wurden, worauf der Druck langsam so weit gesteigert wurde bis die Scheiben — meist in 4—5 Stücke — zersprangen. Die Biegefestigkeit wurde an zylindrischen Stäben von 120 mm Länge und 16 mm Durchmesser bestimmt. Zur Messung der Schlagbiegefestigkeit diente ein Pendelhammer, der von der Firma Schopper in Leipzig eigens für die Prüfung keramischer Materialien gebaut wird³⁾; als Probekörper wurden nach dem Vorschlage von F. Singer 12 cm lange Stäbe von 16 mm Durchmesser benutzt⁴⁾.

Hinsichtlich der Zuverlässigkeit der einzelnen Prüfungsverfahren sowie ihrer Bewertung für die Beurteilung der Güte eines Porzellans sei auf die obenerwähnte Publikation verwiesen. Hier dagegen sollen ausschließlich die ermittelten Werte angeführt werden.

Von den acht verschiedenen der Prüfung unterworfenen technischen Porzellanen des Handels zeigte durchweg das Porzellan der Berliner Staatlichen Porzellan-Manufaktur die besten Werte, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, wobei alle Zahlen Mittelwerte aus 5—10 Versuchen darstellen:

	Zugfestigkeit kg/qcm	Kugeldruck- festigkeit kg	Biege- festigkeit kg/qcm	Schlagbiege- festigkeit cmkg/qcm
Technisches Porzellan der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin	320	1376	855	1,99
sieben andere technische Porzellane	161—265	674—1384	588—777	1,75—1,95

Besonders auffallend ist die hohe Zug- und Biegefestigkeit des Berliner Porzellans, die von keinem der anderen untersuchten Porzellane auch nur annähernd erreicht wurde. Die seinerzeit von mir erwähnten Werte für die Zugfestigkeit von Porzellan, die den Angaben von R. M. Friese⁵⁾ entnommen wurden und zwischen 1300 und 2000 kg/qcm liegen, haben sich, wie hier ausdrücklich betont sei, durch neuere exaktere Messungen als viel zu hoch erwiesen. Auch die Schlagbiegefestigkeit, die ja ein Maß für die Sprödigkeit oder Zähigkeit und somit auch für die Zerbrechlichkeit darstellt, ist bei dem Berliner Porzellan außerordentlich hoch und wird nur von Erzeugnissen aus Steatit übertroffen⁶⁾.

Der Elastizitätsmodul des Berliner Hartporzellans ist nach den neuesten Messungen von W. Steger⁷⁾ 8280 kg/qmm. Die von

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 23, 374 [1915].

²⁾ R. Rieke u. M. Gary, Ber. d. Deutsch. Keram. Ges. 3, 5—24 [1922].

³⁾ Vgl. F. Singer, „Über die Zähigkeit keramischer Massen“. Bücher d. Deutsch. Keram. Ges. Bd. 2, 1921.

⁴⁾ F. Singer, a. a. O.

⁵⁾ R. M. Friese, „Das Porzellan als Isolier- und Konstruktionsmaterial in der Elektrotechnik“. Hermsdorf-Klosterlausnitz 1904.

⁶⁾ F. Singer, „Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft“. Friedrich Vieweg. 1923. S. 474.

⁷⁾ W. Steger, Keram. Rundschau. 1919. S. 113.

anderen Porzellanen bisher vorliegenden Werte schwanken zwischen 7000—8880 kg/qmm, während die niedriger gebrannten Weichporzellane, wie z. B. auch das hierher gehörende chinesische Porzellan, noch niedrigere Werte aufweisen.

Die chemische Widerstandsfähigkeit des mit Glasur überzogenen Porzellans, wie es ja meist in der chemischen Industrie und im Laboratorium verwendet wird, ist bekanntlich eine sehr große und dürfte so ziemlich das höchste darstellen, was man mit einer Porzellan Glasur überhaupt erreichen kann. Beim Eindampfen eines Gemisches von 65 Teilen Wasser, 25 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 10 Teilen konzentrierter Salpetersäure bis zum Abrauchen der Schwefelsäure wurde selbst nach zehnmaliger Wiederholung dieser Behandlung die Glasur des Berliner technischen Porzellans nicht im geringsten angegriffen⁸⁾. Ebenso wenig konnte eine längere Behandlung mit heißer konzentrierter Schwefelsäure die Glasur merklich angreifen. Etwas geringer ist natürlich die Beständigkeit gegen stark alkalische Lösungen, die bei langer Einwirkung geringe Mengen der sehr kieselensäurereichen Glasur allmählich zu lösen vermögen.

In neuerer Zeit wendet man ferner eine immer größer werdende Aufmerksamkeit der Mikrostruktur des Porzellans zu, und nach den bisher bereits vorliegenden Ergebnissen ist man wohl berechtigt zu behaupten, daß die Untersuchung der Porzellane im Dünnschliff bestimmt sein wird, uns wichtige Aufschlüsse über die Güte eines Porzellans zu verschaffen. So ließ sich z. B. ein unverkennbarer Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Menge des noch ungelöst in der Porzellanmasse vorhandenen Quarzes feststellen, und zwar in dem Sinne, daß das mechanisch höchstwertige Porzellan im Dünnschliff nur noch ganz geringe Reste ungelöster Quarzkörnchen aufweist⁹⁾. Auch in dieser Beziehung übertrifft das technische Porzellan der Berliner Staatlichen Porzellan-Manufaktur die sonst im Handel befindlichen Porzellane, ebenso wie in dem Grade der Sillimanitbildung innerhalb der Masse, die, wie A. Zöllner¹⁰⁾ seinerzeit schon nachwies, ebenfalls von günstigem Einfluß auf die wertvollen Eigenschaften eines Porzellans ist.

Die oben kurz skizzierten Ergebnisse neuerer Untersuchungen an Porzellanen beweisen, daß es möglich ist, technische Porzellane mit sehr hochwertigen Eigenschaften herzustellen, besonders hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und der chemischen Widerstandsfähigkeit. Die Güte derartiger Porzellane zeigt sich auch in der Mikrostruktur, und zwar in der Weise, daß beim Brennen eine reichliche Sillimanitbildung eingetreten ist, während der der Masse zugesetzte Quarz sich weitgehend in der glasigen, überwiegend aus geschmolzenem Feldspat bestehenden Grundmasse aufgelöst hat. Derartige Porzellane, die, um diesen Zustand zu erreichen, sehr hoch gebrannt sein müssen, verhalten sich auch in bezug auf ihre elektrische Isolierfähigkeit am günstigsten.

Nach den bisher vorliegenden Messungen und Erfahrungen steht das technische Porzellan der Berliner Staatlichen Porzellan-Manufaktur hier an erster Stelle, so daß es zur Anfertigung von Laboratoriumsgeräten, wie Schalen, Tiegeln, Kasserollen, Kochbechern u. dgl., wie auch zum Bau komplizierterer Apparate für die chemische Industrie und zur Herstellung von Isolatoren das geeignetste Porzellan sein dürfte, über welches wir zurzeit verfügen. Es soll hiermit jedoch nicht gesagt sein, daß wir in der Herstellung technischer Porzellane am Endpunkt der Entwicklung angekommen seien; es ist vielmehr anzunehmen, daß es in Zukunft möglich sein wird, die Eigenschaften vor allem auch die für den praktischen Gebrauch häufig so wichtige Widerstandsfähigkeit gegen schnellen Temperaturwechsel, noch weiter zu steigern. Allerdings wird man zur Erreichung wesentlicher Fortschritte in dieser Richtung von dem bisher üblichen Aufbau des Porzellans aus Kaolin, Quarz und Feldspat wohl mehr oder weniger abweichen und unter Einführung anderer Komponenten neue Wege beschreiten müssen.

[A. 17.]

Die Lösung von Eisen durch Kohlensäure

Von Dr. W. LEYBOLD, Hamburg.

(Eingeg. 17./I. 1924)

Die in der Literatur angegebenen Zahlen für die Löslichkeit von Eisen in Wasser bei Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure schwanken sehr; sie scheint je nach den vorliegenden Verhältnissen verschieden zu sein. Aus gegebener Veranlassung war es von Interesse, das ungefähre Maximum zu wissen. Es wurden in Minera Wasserflaschen gerollte Späne von Schmiedeeisen mit dem kohlen säuregesättigten Wasser einer Mineralwasserfabrik gefüllt; einig

⁸⁾ F. Singer, Z. f. ang. Ch. 31, 228 [1918].

⁹⁾ R. Rieke u. M. Gary a. a. O.

¹⁰⁾ A. Zöllner, „Zur Frage der chemischen und physikalischen Natur des Porzellans“. Diss. Berlin 1908.

platzen beim Stehen, von den übrigen wurden einige regelmäßig entleert und untersucht. Alle Flaschen standen bis zum Ende des Versuchs unter ziemlich hohem Druck von Kohlensäure. Der Eisengehalt der Lösung betrug bei Anwendung gewöhnlichen Hamburger Leitungswassers im Liter:

nach einer Woche 0,781; 0,764; 0,825 g im Mittel 0,780 g Eisen,
nach vier Wochen 0,840; 0,878; 0,917 g im Mittel 0,875 g Eisen,
nach zehn Wochen 0,998; 1,077; 1,101 g im Mittel 1,058 g Eisen,

bei Anwendung von destilliertem Wasser:

nach einer Woche 0,733; 0,665 g im Mittel 0,699 g Eisen im Liter,
nach vier Wochen 0,909 g; 0,846 g im Mittel 0,875 g Eisen.

Nach den Untersuchungen von Tillmans und Klarman¹⁾ löst sich Eisen in kohlensaurem Wasser bei Überschuß von Kohlensäure nach der Formel: $\text{Fe} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2$, so daß sich doppelt-kohlensaures Eisen bildet. In dem Gase, welches sich in den Flaschen über der Flüssigkeit befindet, mußte demnach Wasserstoff enthalten sein; derselbe wurde bei der Lösung von Eisen mittels Kohlensäure bisher nicht direkt beobachtet, weil die Lösung sehr langsam vor sich geht, und das Auffangen der Gase Schwierigkeiten bot. Auf 1 g gelöstes Eisen mußten sich nach der Gleichung 0,0357 g oder rund 396,6 ccm Wasserstoff entwickeln. Der Gasrest aus zwei Flaschen gemischt enthielt 39,5 Vol.-Proz. Wasserstoff neben 16,0 Vol.-Proz. Kohlensäure. Der Rest bestand hauptsächlich aus Stickstoff und wenig Sauerstoff. Die Bestimmung geschah nach Absorption der Kohlensäure durch Explosion in der Explosionspipette nach Luftzusatz, das Aufleuchten bei der Explosion war stets deutlich zu beobachten.

Die höchste erreichte Zahl für die Löslichkeit des Eisens in kohlensäurehaltigem Wasser war hiernach rund 1 g Eisen im Liter bei reichlichem Überschuß von Kohlensäure. Gefälltes Eisenhydroxydul löste sich weit langsamer auf als metallisches Eisen.

Die Veranlassung zu den Untersuchungen war, daß sich in einer großen Stadt zerfressene Gasmesser in großer Zahl vorfinden; das verwendete Gas war ein Gemisch von entbenzoliertem Kohlendioxid mit reichlich Wassergas. Die Untersuchung des Wassers aus Gasmessern ergab einen Eisengehalt, der als kohlensaures Eisenoxydul in Lösung war, gelöst in überschüssiger Kohlensäure. Der Gehalt des Gases an Kohlensäure war im Durchschnitt 3,7 Vol.-Proz. Das Wasser enthielt z. B. im Liter 0,126 g, 0,164 g und 0,138 g Eisen. Andere Proben waren verdünnter mit 0,036 und 0,047 g Eisen. Es war offenbar durch den Einfluß der Kohlensäure des Gases Eisen aus den Blechen der Gasmesser gelöst worden. Das Wasser reagierte neutral, enthielt aber freie Kohlensäure gelöst. Neben dem Ausrangieren und Ersetzen der undicht gewordenen Gasmesser erschien es ratsam, Maßregeln gegen die Auflösung des Eisens zu ergreifen. Es ist bekannt, daß Alkalien und kohlensaure Alkalien Eisen blank halten und das Anrosten oder Auflösen verhindern oder verzögern. Als billigstes Mittel erscheint ein geringer Sodazusatz zum Wasser der Gasmesser, der leicht hineinzubringen ist. Sodalösung sättigt sich beim Durchleiten von Kohlensäure oder Leuchtgas mit Kohlensäure und bildet doppelkohlensaures Natron. Es ist deshalb fraglich, ob Sodazusatz dauernd Schutz gegen Auslösung des Eisens bieten würde. Leitet man Kohlensäure durch Eisenspäne in dünner Sodalösung, so tritt bald Sättigung mit Kohlensäure und Lösung von Eisen ein. Dagegen löste sich beim Durchleiten von Leuchtgas kein Eisen auf, trotzdem Farbumschlag und somit Übersättigung stattgefunden hatte. Daß die Kohlensäure die lösende Substanz ist, ließ sich nachweisen; als Leuchtgas durch Eisen in Wasser geleitet wurde, trat Auflösung von Eisen ein, dagegen nicht, wenn die Kohlensäure durch Natronkalk entfernt war.

Der Versuch im Betrieb mit einem Zusatz von 2 g Soda zum Liter Wasser in den nassen Gasmessern ergab, daß nach 12 Monaten das Wasser eisenfrei geblieben war; das schon im Wasser vorher gelöste Eisen war ebenfalls durch die Soda ausgefällt, weiteres Eisen hatte sich nicht gelöst. Jedenfalls für längere Zeit bietet der Sodazusatz Schutz, doch muß darauf geachtet werden, daß beim Nachfüllen nicht unnötig verdünnt wird. [A. 5.]

Beiträge zur Isonitrilreaktion.

Von M. WADEWITZ und B. RASSOW.

(Eingeg. 18./I. 1924.)

Gelegentlich einer Untersuchung über m-Aminophenol zeigte es sich, daß der Nachweis der primären Aminogruppe durch die bekannte Isonitrilreaktion bei dieser Substanz versagt. Daraufhin wurden auch das p- und das o-Aminophenol auf ihr Verhalten bei der Isonitrilreaktion untersucht und gefunden, daß die Reaktion bei diesen Substanzen gleichfalls ausbleibt.

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 36, 103 [1923].

In der Literatur konnte hierüber nur eine Notiz gefunden werden: Hans Meyer schreibt in seinem Buch Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Berlin 1922: „Auch gewisse Aminophenole zeigen die Reaktion nicht, wie ja überhaupt zum Zustandekommen einer Geruchsreaktion Flüchtigkeit der Substanz Vorbedingung ist.“

Während Aminophenole nicht befähigt sind, Phenolate zu geben, bilden sich bei den Carbylaminderivaten dieser Verbindungen die Phenolate, die nicht flüchtig sind und infolgedessen nicht nach Isonitril riechen. Durch Mineralsäuren kann man die Oxyphenylcarbylamine, die den Isonitrilgeruch zeigen, nicht in Freiheit setzen, da sie die Spaltung in Amine und Ameisensäure bewirken. Auch Essigsäure und andere organische Säuren rufen nicht den typischen Geruch hervor.

Der Nachweis der primären Aminogruppe solcher Substanzen, die neben der Aminogruppe noch eine Gruppe enthalten, die befähigt ist, nicht flüchtige Salze zu bilden, z. B. Aminophenole, Aminocarbonsäuren, Aminosulfosäuren usw. gelingt am besten, wenn man nach Beendigung der Reaktion, die man an der Ausscheidung von Kaliumchlorid erkennt, eine Probe mit einem Glasstab entnimmt und sie in den durch die Nase ausgeatmeten Luftstrom bringt. Gleich nach der Entnahme riecht man den Isonitrilgeruch noch nicht, nachdem aber einige Atemzüge über die Substanz gestrichen sind, kommt der Isonitrilgeruch deutlich zum Vorschein. Die ausgeatmete Kohlensäure bindet das Alkali und setzt das flüchtige Carbylaminderivat in Freiheit. Die Reaktion wurde an folgenden Substanzen, bei denen gemeinhin die Isonitrilreaktion ausbleibt, ausprobiert:

	direkt	am Glasstab
1. Aminoessigsäure	—*)	+++**)
2. Alanin	—	++
3. o-Aminophenol	—	+++
4. p-Aminophenol	—	+++
5. m-Aminophenol	—	+++
6. 1-Amino-4-Oxybenzol-3-sulfosäure	—	++
7. p-Aminobenzoesäure	—	+++
8. Anthranilsäure	—	+++
9. 1-Amino-3-methylbenzol-6-carbonsäure	—	+++
10. 1-Amino-3-chlorbenzol-6-carbonsäure	—	++
11. 1-Amino-3-4-dichlorbenzol-6-carbonsäure	—	+
12. Sulfanilsäure	—	++
13. Metanilsäure	—	++
14. Anilin-2-4-disulfosäure	—	+
15. o-Nitranilin	(+)	+
16. m-Nitranilin	(+)	++
17. p-Nitranilin	(+)	++
18. α-Naphthylamin-4-sulfosäure	—	++
19. α-Naphthylamin-3-sulfosäure	—	++
20. α-Naphthylamin-6-sulfosäure	—	++
21. β-Naphthylamin-4-sulfosäure	—	++
22. β-Naphthylamin-6-sulfosäure	—	+++
23. β-Naphthylamin-7-sulfosäure	—	+++
24. 1-3-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure	—	+++
25. 8-Oxy-α-naphthylamin-4-sulfosäure	—	++
26. 6-Oxy-β-naphthylamin-7-sulfosäure	—	++
27. 8-Oxy-β-naphthylamin-6-sulfosäure	—	+++
28. α-Naphthylamin-4-7-disulfosäure	—	++
29. 1-5-Diaminonaphthalin-3-7-disulfosäure	—	++
30. 8-Oxy-α-naphthylamin-3-6-disulfosäure	—	++
31. 8-Oxy-α-naphthylamin-4-6-disulfosäure	—	++
32. 8-Oxy-α-naphthylamin-2-4-disulfosäure	—	++

*) — bedeutet: der Geruch bleibt aus.

**) + bedeutet: der Geruch tritt ein. Die Anzahl der Kreuze bedeutet die Stärke des Geruches. [A. 8.]

Über die Zuckerbestimmung in Süßweinen und speziell in den Madeiraweinen.

Von Dr. OTTO KLEIN, Flix (Prov. de Tarragona).

(Eingeg. 27./I. 1924.)

Diese Arbeit wurde nach Beginn des Weltkrieges in portugiesischer Sprache veröffentlicht. Eine Veröffentlichung in Deutschland war damals wegen der Beschränkungen, die der Krieg uns auferlegte, nicht möglich. Nachdem nun die kaufmännischen und diplomatischen Beziehungen wieder angeknüpft sind, werden die Resultate dieser Arbeit auch in Deutschland von Interesse sein.

In Portugal ist die Verwendung von Rohrzucker in der Weinbereitung gesetzlich verboten, so in dem Artikel 42 des Gesetzes von 1908 und in dem Artikel 55 des Gesetzes vom 1. Oktober desselben Jahres.