

und die Chlorzahl an künstlich verunreinigtem Wasser, Elbwasser und Leitungswasser veröffentlicht. Kaiser kommt zu der Schlussfolgerung, daß für die Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern, die frei von Eiweißzerfallprodukten sind, sowohl das Permanganatverfahren nach K u b e l, wie auch die Bestimmung der Chlorzahl nach F r o b o e s e gleich gut verwendet werden können. Dagegen kann der Gehalt an organischen Stoffen in Wässern, die durch Sielabflüsse und ähnliche Abgänge verunreinigt sind, nur durch Ermittelung der Chlorzahl genau erfaßt werden. Durch den Zusatz kleiner, bakteriologisch noch wirksamer Chlormengen, wird die Oxydierbarkeit des Wassers (Permanganatverbrauch) nicht verändert.

In Serienuntersuchungen haben wir die Brauchbarkeit der Verfahren nachgeprüft. Aus Platzmangel gebe ich nur einige Daten:

	Kaliumpermanganatverbrauch mg/l	Chlorzahl mg/l
Elbwasser durch Watte filtriert (20. 4. 26)	36,0	24,1
Dasselbe + m. Trypsin angedautem Pepton (14% ig) Fleischextrakt (7% ig) Lösung im Verhältnis 500 + 0,1 ccm . . . . .	59,4	95,0
Dasselbe im Verhältnis 500 + 0,2 ccm . . . . .	88,4	165,9
Elbwasser durch Watte filtriert + 1% iger Stärkelösung im Verhältnis 500 + 2 ccm	63,2	38,3
Elbwasser durch Watte filtriert (21. 4. 26)	37,3	26,2
Dasselbe + durch Watte filtriertes Sielwasser aus der städtischen Kläranlage 492 ccm + 8 ccm . . . . .	39,8	35,8
Dasselbe 490 ccm + 10 ccm . . . . .	41,7	39,7

	Kaliumpermanganatverbrauch mg/l	Chlorzahl mg/l	Chlorbindungsvermögen nach Olszewski mg/l
Entmangantes Rohwasser aus dem Wasserwerk (4. 5. 26)	12,0	8,1	0,17
Dasselbe + durch Watte filtriertes Sielwasser aus der städtischen Kläranlage (490 + 10 ccm) . . . . .	17,0	18,4	0,27
Dasselbe (480 + 20 ccm) . . . . .	18,9	25,5	0,36
Nichtgechlortes Wasser aus dem Wasserwerk (14. 6. 26)	14,5	9,3	0,30
Gechlortes Wasser aus dem Wasserwerk . . . . .	14,3	9,2	0,05
Offenes Sommerbadebassin (geringer Badeverkehr)			
Frischfüllung . . . . .	11,4	8,15	0,18
Nach 1 Tag . . . . .	11,7	8,15	0,20
Nach 2 Tagen . . . . .	12,0	9,2	0,20
Nach 3 Tagen . . . . .	11,7	9,2	0,30
Nach 5 Tagen . . . . .	11,1	9,2	0,30
Nach 6 Tagen . . . . .	11,4	10,6	0,30
Nach 8 Tagen . . . . .	11,4	11,7	0,30

Hallen schwimm b ä d e r.  
(Wasser wird im ständigen Kreislauf gefiltert und gechlort.)

	Kaliumpermanganatverbrauch mg/l	Chlorzahl mg/l
Damenbad (Frischfüllung, Brunnenwasser)	4,4	3,0
Dasselbe nach 14 tägiger Benutzung . . . . .	6,0	7,8
Herrenbad nach 14 tägiger Benutzung . . . . .	6,0	7,4
Kleines Schwimmbad nach 3 wöchentlicher Benutzung (Brunnenwasser) . . . . .	5,5	7,8
Kleines Schwimmbad ohne Filtration und Umwälzung mit Behelfschlorung nach 8 tägiger Benutzung (Leitungswasser) . . . . .	10,4	14,9

Aus unseren bisherigen Untersuchungen läßt sich vorläufig folgern:

Die Ergebnisse von F r o b o e s e und K a i s e r und deren Schlussfolgerungen wurden bestätigt.

Wir möchten außerdem in Erwägung ziehen, ob nicht durch die Bestimmung des Permanganatverbrauches und der Chlorzahl vielleicht auf eine Verunreinigung eines Wassers durch Eiweißzerfallprodukte als Ergänzung zur bakteriologischen Untersuchung geschlossen werden kann. Am sichersten würden sich Eiweißzerfallprodukte feststellen lassen, wenn die Werte für Permanganatverbrauch und Chlorzahl für das nicht verunreinigte Wasser bekannt wären. Da dies meist nicht der Fall ist, so wäre es vorteilhaft, wenn aus dem Verhältnis Chlorzahl zu Permanganatverbrauch eine Verunreinigung durch Eiweißabbauprodukte zu erkennen sein würde. Dem steht aber folgende Überlegung entgegen: bei manchen Wässern, z. B. bei Flusswässern, bei denen der Permanganatverbrauch oft wesentlich höher als die Chlorzahl ist, wird der Zusatz von Sielabflüssen usw. schon ziemlich bedeutend sein müssen bis die Chlorzahl höher als der Permanganatverbrauch wird. Trotzdem wird bei Trinkwasser das Verhältnis der beiden Werte häufig einen gewissen Anhaltspunkt geben können.

Von ausschlaggebender Bedeutung ist die bakteriologische Untersuchung. Liegt ein ungünstiges Resultat vor, so kann eine größere Chlorzahl als der Permanganatverbrauch neben der Feststellung der Stickstoffverbindungen (Ammoniumion, Proteidammoniak, Nitrition, Nitration) der Chloride und der Sauerstoffzehrung den Verdacht einer Verunreinigung stützen.

Es können aber Fälle eintreten, bei denen die bakteriologische Untersuchung versagt, und zwar: 1. bei gechlortem Wasser, 2. bei teilweiser Unterdrückung der Kolibakterien durch andere Wasserbakterien (z. B. in Sommerbädern).

K a i s e r weist bereits darauf hin, daß die dem Wasser zur Desinfektion zugegebenen geringen Chlormengen auf die Oxydierbarkeit keinen wesentlichen Einfluß haben. Ähnliches gilt von der Chlorzahl. Bei gechlortem Wasser kann daher die Chlorzahl im Verhältnis zum Permanganatverbrauch neben den oben erwähnten chemischen Untersuchungen Aufschluß über den Zustand des Wassers geben.

Besonders für Kontrolluntersuchungen von Schwimmbädern (Hallenschwimm- und Sommerbädern) empfiehlt es sich außer dem Permanganatverbrauch stets die Bestimmung der Chlorzahl auszuführen. [A. 184.]

## Fortschritte der Keramik und ihre Bedeutung für die chemische Industrie.

Von Dr.-Ing. Dr. phil. FELIX SINGER,  
Direktor der Deutsche Ton- und Steinzeug-Werke-A.-G.  
in Charlottenburg.

Vorgetragen im Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker in Berlin am 25. Mai 1925 und im Rheinischen Bezirksverein des V. d. Ch. in Köln am 14. November 1925.

(Fortsetzung und Schluß von Seite 1284.)

(Eingeg. 9. März 1926)

Viele mechanische Eigenschaften des Steinzeugs und des Porzellans werden durch die in der Tabelle 5 dargestellten Ziffern der physikalischen Eigenschaften von S t e a t i t<sup>14)</sup> übertroffen. Man erkennt hier auch den Nachteil des Materials, der in seinem verhältnismäßig hohen Ausdehnungskoeffizienten liegt.

Den direkten Gegensatz hierzu bildet der geschmolzene Quarz, dessen physikalische Eigenschaften<sup>14)</sup> aus Tabelle 6 hervorgehen. Der lineare Ausdehnungskoeffizient dieses Materials besitzt die kleinste Ziffer unter

allen bekannten Werkstoffen. Hierauf ist seine außergewöhnlich große Temperaturwechselbeständigkeit zurückzuführen.

Seit geraumer Zeit werden auch in der keramischen Industrie optische Prüfungsmethoden für die Beurteilung der Fabrikate benutzt, und es ist bereits bekannt, in welchem Umfange im Porzellan Kristallite nachgewiesen wurden. Man sprach dieselben bis vor kurzem auf Grund optischer und analytischer Untersuchungen als „Sillimanit“ an. Neuere Untersuchungen haben an sehr vielen Beispielen ergeben, daß es sich hier nicht um Sillimanit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) handelt, sondern um Mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Da beide Kristallite optisch nur geringe Unterscheidungsmerkmale<sup>45)</sup> haben und daher nur nach der sehr schwierigen Isolierung aus dem umgebenden Glasfuß analytisch zuverlässig identifiziert werden können, wird die Frage, ob ausgeschiedene Kristallite im Einzelfall Sillimanit oder Mullit sind, meist unentschieden bleiben. Nach den letzten Forschungen<sup>46)</sup> muß man annehmen, daß nur „Mullit“ und nie „Sillimanit“ in gesinterten Steinzeug- und Porzellanmassen entsteht<sup>81)</sup>. Die außergewöhnliche Bedeutung des Mullitproblems für die Mechanik keramischer Produkte erfordert eine eingehende Besprechung der Entwicklung dieser Fragen.

Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete stammen von Sainte-Claire-Deville und Caron<sup>47</sup>), die das Verhältnis von  $\text{SiO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 2$  angeben. Bei Berücksichtigung, daß nicht  $\text{SiO}_3$ , sondern das Molekül  $\text{SiO}_2$  als eine Komponente in Reaktion tritt, kann man diese Analysenergebnisse als dem Mullit ( $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ) ziemlich nahekommend bezeichnen. Erst 25 Jahre später machte Verenadsky<sup>48</sup>) Versuche, das Mineral Sillimanit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) synthetisch darzustellen. Er erreichte aber nie das Molverhältnis 1:1, sondern schloß seine Versuche mit der Feststellung des Verhältnisses 11:8 ab, was ihn veranlaßte, noch in neuerer Zeit das Vorhandensein einer Verbindung  $4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$  anzunehmen<sup>49</sup>).

Trotzdem blieb man auch in der Folgezeit<sup>50)</sup> bei der Meinung, daß beim Sintern bzw. Zusammenschmelzen von Tonerde mit Kieselsäure in reiner Form oder in Form von Verbindungen künstlicher Sillimanit entsteht. Dabei hätte vielleicht die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften des natürlichen und künstlichen Sillimanits für den Zweifel an der Identität genügen sollen. Eitel<sup>51)</sup> stellt fest, daß der Achsenwinkel des von ihm hergestellten Sillimanits beim Erwärmen rasch abnimmt, während des Cloizaux<sup>52)</sup> an natürlichen Kristallen eine geringe Zunahme beobachtet hat; ebenso besteht eine Verschiedenheit im spezifischen Gewicht.

Künstlicher Sillimanit — spezifisches Gewicht 3,1.  
Natürlicher Sillimanit — spezifisches Gewicht 3,2—3,25.  
Weitergehende Schlüsse wurden damals aus diesem Befund noch nicht gezogen.

Auf die Bedeutung der Sillimanitbildung in keramischen Massen und ihren Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften haben *Glaesemann*<sup>53)</sup>, *Plenske*<sup>54)</sup> und *Zoellner*<sup>55)</sup> zuerst hingewiesen. Diese wertvolle Beobachtung hat nach ihnen vielfache Beachtung gefunden; so von *Rieke*<sup>56)</sup>, der aus der Tatsache, daß bei hoher Temperatur gebrannte Porzellane, sogenannte Hartporzellane, besonders vorzügliche physikalische Eigenschaften aufweisen, ferner daraus, daß sie infolge ihres hohen Tonerdegehalts sehr zur Bildung der „Sillimanit“-Kristalle neigen, schließt, daß das Porzellan gerade seine wertvollsten Eigenschaften der Bildung dieser Kristallausscheidung

	Steatit	Steatit Z. 50 . .	Steatit Z. 56 . .	Steatit Z. 57 . .	Steatit Z. 151 . .	Massse
Tabelle 6						

verdankt, eine Hypothese, die, von Zoellner aufgenommen, wiederholt wiederkehrt<sup>57)</sup>.

Bleining er und Ridd le<sup>58)</sup> weisen in einem Aufsatz über „Special Sparkplug Porcelains“ noch einmal<sup>59)</sup> darauf hin, daß MgO bei der Sillimanitbildung als Mineralisator wirkt. Sie zeigen ferner, daß die keramischen Waren in der Kristallisationsperiode nicht zu langsam abkühlen dürfen, um ein allzu großes Auswachsen der Sillimanitkristalle, das zur Festigkeitsverminderung führen kann, zu verhindern. Auch Urban<sup>60)</sup> und Cox<sup>61)</sup> berichten über die Sillimanitbildung in Isolatoren.

Im Zusammenhang mit der Feststellung des günstigen Einflusses der Sillimanitbildung auf die physikalischen Eigenschaften keramischer Massen wurde versucht, nachzuweisen, daß die in der gebrannten Masse gefundenen Kristalle auch wirklich „Sillimanit“ darstellen. Shearer<sup>62)</sup> unterwarf natürlichen Sillimanit und ein Stück Porzellan der Röntgenstrahlanalyse nach der Pulvermethode und erhielt identische Beugungsdiagramme. Norton<sup>63)</sup> brachte mechanische Mischungen von Tonerde und Kieselsäure im Molekularverhältnis von 1:1 und 3:2 sowie Proben von reinem Kaolin auf Temperaturen über 1500 °C und untersuchte sie dann röntgenographisch. Die so erhaltenen Beugungsdiagramme stimmen — so berichtet er — mit denen an einer Probe natürlichen Sillimanits erhaltenen überein, und zwar nicht nur in der Lage, sondern auch in der Intensitätsverteilung der einzelnen Linien.

Krane r<sup>64)</sup> untersucht die Sillimanitbildung beim Erhitzen einiger typischer Tone. Er schildert eingehend den Reaktionsmechanismus der Sillimanitbildung und versucht, die äußeren Bedingungen festzulegen, unter denen ein Sillimanitkristall entsteht. Die Frage, welcher Art die im System  $Al_2O_3$ — $SiO_2$  gebildeten Kristalle sind, haben hauptsächlich Shephard, Rankin und Wright<sup>65)</sup> und Rankin und Wright<sup>66)</sup> in einer zweiten Veröffentlichung behandelt. Trotzdem stets Uneinstimmigkeiten zwischen dem natürlichen und künstlich gewonnenen Sillimanit auftreten, kommen doch erst Bowen und Greig<sup>67)</sup> dazu festzustellen, daß die im System  $Al_2O_3$ — $SiO_2$  gebildeten Kristalle nicht der Verbindung  $1 Al_2O_3 \cdot 1 SiO_2$  entsprechen, sondern eher  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ . Sie untersuchten Glashäfen, Häfenwände, Schamotteerzeugnisse und „geschmolzenen Sillimanit“. In allen diesen fanden sie Kristalle der Verbindung  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ . Außerdem machen sie die Feststellung, daß in Gegenwart von viel Eisen diese Kristalle 3% ( $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) enthalten. Sie bemerken, daß bei Gegenwart von viel  $Fe_2O_3$  und  $TiO_2$  die Mullitkristalle, wie sie Bowen und Greig genannt haben, durch Aufnahme dieser Oxyde in fester Lösung ihre Eigenschaften dabei derart ändern, daß sie vom Sillimanit durch kein anderes Hilfsmittel als nur noch durch die chemische Analyse unterschieden werden können. Das mag die Ursache dafür gewesen sein, daß man von dem von Sainte-Claire-Deville und Caron eigentlich so glänzend vorgezeichneten Wege abirrte und sich darauf beschränkte, die Synthese des Sillimanits auszuführen. Eitel<sup>68)</sup> gibt einen zusammenfassenden Bericht über den angeblichen Sillimanit in keramischen Produkten.

Curtis<sup>69)</sup> nimmt nun im Vertrauen auf den günstigen Einfluß von Mullit ( $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ ) bewußt von vornherein eine Einführung dieses Stoffes in den Massenversatz vor. Er findet, daß dieser Stoff die Gegenstände, in die er eingeführt worden ist, sehr zähe und fest macht.

Besondere Aufmerksamkeit hat man dem für die Industrie neuen Produkte hinsichtlich seiner Bedeutung für

die feuerfesten Erzeugnisse geschenkt. Malinovsky<sup>70)</sup> schmilzt zur Herstellung von Sillimanit (Mullit) in großen Mengen tonerdereiche Silicatgesteine mit einem geeigneten Reduktionsmittel zusammen. Rebuffat<sup>71)</sup> nimmt diese Synthese direkt vor. H. Sachse<sup>72)</sup> berichtet über den Malinitprozeß zur Herstellung feuerfester Sillimanitsteine. Peck<sup>73)</sup> untersucht die Änderungen der natürlich vorkommenden  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ -Modifikationen: Andalusit, Cyanit und Sillimanit bei hohen Temperaturen und ihre Bedeutung für die industrielle Praxis. Er findet, daß bei genügend hoher Temperatur alle unter teilweiser Mullitbildung zerfallen. Greaves-Walker<sup>74)</sup> beschreibt die Entwicklung von Mullit als neues Ofenbaumaterial. Wilson, Sims und Schroeder<sup>75)</sup> beschäftigen sich ebenfalls mit der technischen Auswertung des Sillimanit- oder, besser gesagt, Mullitproblems. Mit künstlichem „Sillimanit“ (sie meinen damit  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ ) hergestellte Steine zeigen eine noch größere Schlackenbeständigkeit und Feuerfestigkeit als die bisher verwendeten Schamotte-, Magnesia-, Chromit- und Zirkoneresteine<sup>76)</sup>. Eingehendere Untersuchungen über die Bedeutung von Aluminium-Kieselsäure-Mineralien in feuerfesten Steinen wurden von Rees<sup>77)</sup> und Green und Theobald<sup>78)</sup> angestellt. Diese Forscher interessierten sich hauptsächlich für die Zunahme des Mullitgehaltes mit der Brenntemperatur.

Wenn nun auch röntgenographisch nach Shearer und Norton (s. oben), weiter nach den neueren Untersuchungen von Wyckoff<sup>79)</sup>, der auf direktem Wege Mullit mit Sillimanit verglichen hat, keine Unterschiede festzustellen waren, so konnte man an Hand der vorliegenden Tatsachen in der Vergangenheit indessen schwerer annehmen, daß die genannten Mineralien identisch sind, als daß die angewendeten Methoden nicht mehr ausreichen bzw. nicht allzu empfindlich sind; und tatsächlich ist es in allerletzter Zeit Navias und Davy<sup>80)</sup> gelungen, zwischen Sillimanit und Mullit auch nach röntgenographischen Methoden Unterschiede, allerdings nur von kleiner Größenordnung, zu beobachten und dann das Vorhandensein von Mullit in gebrannten Kaolinen und Tonen ebenfalls einwandfrei nachzuweisen<sup>81)</sup>. Die vollkommene Beherrschung der Mullitbildung und der Anordnung der Kristallite veranschaulicht eine nicht nur graduelle Entwicklung, sondern auch einen prinzipiellen Wendepunkt keramischer Arbeit durch bewußte Beeinflussung der entstehenden physikalischen Eigenschaften keramischer Massen. Römisches Steinzeug, das aus einer altrömischen Wasserleitung bei Bernkastel a. d. Mosel ausgegraben wurde, hat bereits einen vollkommen gesinterten Scherben, in dem Mullitkristalle sich jedoch nicht ohne weiteres erkennen lassen. Das Material ist mikrokristallin, und lediglich durch feinere optische Methoden war nachzuweisen, daß es in gleicher Weise wie heutige Steinzeugmaterialien Mullitkristalle enthält. Dies ist um so interessanter, als man bis vor wenigen Jahren noch angenommen hat, daß Mullit-(Sillimanit)-Kristalle nur in dichten keramischen Produkten, vor allem Porzellan, bei Temperaturen über 1400 °C entstehen. Bei dem vorliegenden Steinzeug aus römischer Zeit kann man jedoch ebenso wie beim heutigen Steinzeug annehmen, daß es diese hohe Brenntemperatur nicht erreicht hat. In der Annahme, daß der Rohstoff der Ausgrabung dem Westerwald entstammt, wurden heutige Westerwälder Steinzeugsorten zum Vergleich herangezogen und festgestellt, daß auch heute noch im Westerwald nach den gleichen Methoden gearbeitet wird wie bereits zu römischer Zeit, daß also hier weder prinzipielle noch graduelle Fortschritte gegen die vergangene Zeit aufzuweisen sind.

Die Unterschiede werden bereits etwas klarer, aber sind auch nur gradueller Natur bei der Untersuchung neueren gewöhnlichen Steinzeugs für technische Zwecke.

Dagegen werden die Unterschiede wesentlich deutlicher, wenn Massen zur Untersuchung gelangen, die auf Grund der bereits festgestellten physikalischen Eigenschaften bewußt zum Zwecke der Qualitätssteigerung hergestellt werden. Bei diesen ist das gesamte Material durchweg von Mullitnadeln durchsetzt. Es enthält nur noch verhältnismäßig wenig nichtaufgeschlossene Kristallite neben dem Glas, das die Zwischenräume zwischen den Mullitnadeln erfüllt.

Einen weiteren Schritt zeigen andere Steinzeugmassen, die im Gegensatz zur regellosen Anordnung die Mullitnadelchen zu großen Büscheln und fächerförmigen Aggregaten vereinigt aufweisen.

Ein Schritt weiter ist die einheitliche Einlagerung von Mullitkristallen in einem sonst klaren quarzfreien Glase, während die mehr parallele, bündelförmige Anordnung von Mullitkristallen eine Steigerung der Eigenschaften zur Folge hat.

Diese Darstellung der verschiedenen Anordnung von Mullitkristallen innerhalb keramischer Massen veranschaulicht den Weg, der zur Zeit studiert wird, um die physikalischen Eigenschaften keramischer Massen wesentlich zu beeinflussen und zu fördern. Es ist heute noch nicht vollkommen klar und bewiesen, welche Anordnung der Mullitkristallchen von bestem Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der keramischen Massen ist. Man muß wohl annehmen, daß die verschiedene Anordnung und Größe der Mullitkristalle in gesinterten keramischen Massen auf die verschiedenen physikalischen Eigenschaften derselben von wechselndem Einfluß ist, also muß man auch hier je nach dem Zweck, dem die Spezialmasse zu dienen hat, eine geeignete Auswahl treffen, um diejenigen Eigenschaften zu bevorzugen, die im Einzelfall dem Verbraucher besonders dienen. Eine einzige Idealsteinzeug- oder Porzellanmasse für alle Zwecke gibt es nicht und wird es wahrscheinlich nie geben. Man ist vielmehr gezwungen, für jede Sonderbeanspruchung die Spezialmasse zu verwenden, die sich hierfür am besten eignet. Ganz allgemein darf man annehmen, daß es erwünscht ist, in einem möglichst gleichartigen, homogenen und spannungsfreien Glase eine möglichst große Anzahl innig miteinander verfilzter und möglichst kleiner Mullitkristalle zu erzeugen. Liegen die Mullitkristalle nicht unregelmäßig, sondern bündelförmig oder in paralleler Anordnung, so werden Spezialeigenschaften (Elastizitätsmodul) höher.

Die Glasindustrie hat ziemlich weitgehend erforscht <sup>82)</sup>, welchen Einfluß die chemische Zusammensetzung einer festen Lösung, „Glas“ genannt, auf die physikalischen Eigenschaften des Materials in verschiedenster Hinsicht hat. Diesen Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, Kristallform und physikalischen Eigenschaften kennt die keramische Industrie noch nicht genügend genau. Man ist zwar in der Lage, durch die glastechnischen Methoden weitgehende Schlüsse auf die Glasbasis dichter keramischer Materialien zu ziehen, aber bei der Beurteilung der Kristallite in keramischen Massen und bei den Folgerungen über den Zusammenhang zwischen Kristalliten und Glas weitgehend auf empirische Untersuchungen angewiesen. Erfreulicherweise mehren sich die reinen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiete ständig <sup>83)</sup>, so daß man annehmen darf, daß auch dieses Gebäude durch die Zusammenfügung aller einzelnen Bausteine im Entstehen und dauernden Wachsen begriffen ist. Durch die systematische Anein-

anderreichung aller Resultate sehr großer Mengen von empirisch zusammengefragtem Material werden sich sehr wohl Schlüsse ziehen lassen, die es ermöglichen, auch noch alle diejenigen physikalischen Eigenschaften zu verbessern, die heute den Ansprüchen der Abnehmer und Verbraucher noch nicht genügen.

Wenn durch diese Ausführungen auch bereits veranschaulicht ist, daß die keramische Industrie durch Steigerung gradueller Unterschiede in systematischer empirischer Kleinarbeit bestrebt ist, die Qualität ihrer Fabrikate zu verbessern, so kann doch an Hand einer Reihe von Einzelbeispielen veranschaulicht werden, was bereits erreicht wurde.

Als im Jahre 1905 zum ersten Male Steinzeug in bezug auf seine mechanischen Eigenschaften untersucht wurde <sup>84)</sup>, ergaben sich für die Druckfestigkeit und die Zugfestigkeit Ziffern von 1500 bzw. 50 kg/qcm. Als diese Prüfungsmethode in den letzten Jahren mit der Synthese und einer kritischen Auswahl der zweckmäßigsten Stein-

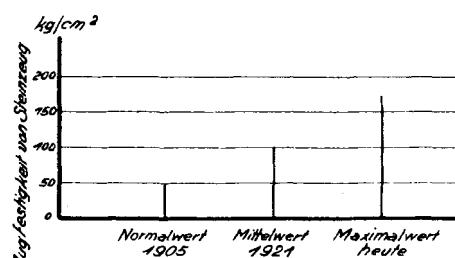


Fig. 21.

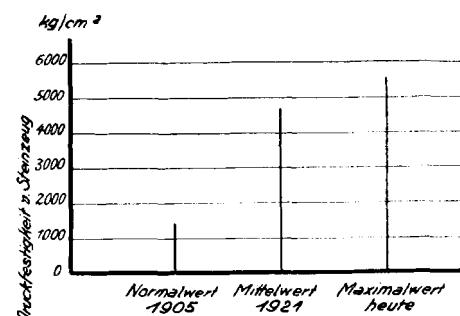


Fig. 22.

zeugrohstoffe und Zusammensetzungen kombiniert wurde, konnten diese Ziffern ohne weiteres auf das Dreifache gesteigert werden.

Diese Verbesserung der mechanischen Eigenschaften keramischer Massen ist damit aber noch längst nicht am Ende; Spezialmassen beweisen eine mehrfache Festigkeit wie heutiges gutes Steinzeug. Diese mechanische Festigkeit, besonders die Steigerung der Zerreißfestigkeit (Zugfestigkeit) besitzt gerade im Bau von Säuretransportmaschinen, Pumpen, Exhaustoren usw. eine außerordentliche Bedeutung. Heute ist es, durch die Umlaufgeschwindigkeit derartiger Flügelräder bedingt, notwendig, um eine bestimmte Menge saurer Gase zu befördern, einen Exhaustor bestimmter Größe zu verwenden. Ist es jedoch infolge Steigerung der mechanischen Eigenschaften des Steinzeugs möglich, ein Exhaustorrad mehrfach rascher laufen zu lassen, so wird man vielfach mit einer kleineren Maschine auskommen, und diese räumliche Beschränkung wird in vielen Fällen noch Apparate ermöglichen, die sich heute nicht durchführen oder nicht so zweckmäßig verwenden lassen.

Ein zweites besonders charakteristisches Beispiel der Steigerung der mechanischen Festigkeit dichter keramischer Massen bilden die sogenannten „Motor-Isolatoren“ der Elektrotechnik aus Steatit <sup>85)</sup>. Es handelt sich hier

um Hängeisolatoren, die ausschließlich auf Zug beansprucht werden, und es ist hier gelungen, Einzelisolatoren herzustellen, die eine Zerreißfestigkeit von 15 t haben. (Literatur über Isolatoren in der Anmerkung <sup>86</sup>.)

Die dichten keramischen Massen Steinzeug, Porzellan und Steatit sind gegen Mineralsäuren absolut widerstandsfähig; nur von Flußsäure werden sie in gleichmäßiger Weise zerstört. Eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Flußsäure muß zur Zeit als nicht möglich gelten und ist auch nicht versucht worden. Dagegen besteht ein erheblicher Bedarf der chemischen Industrie an einer gegen basische Angriffe widerstandsfähigen Masse. Zur Erreichung dieses Ziels muß man vollkommen andere Wege gehen. Solange ein Material Tonerdesilicat enthält, ist es sowohl von den Alkalien, als auch von Kalk usw. angreifbar; es wird von diesen Chemikalien chemisch aufgeschlossen. Will man daher Materialien wählen, die eine größere Basenbeständigkeit haben, so muß man das Tonerdesilicat durch einen anderen Stoff ersetzen. Es wurde bereits ausgeführt, daß Steatit, Magnesiumsilicat, schwerer aufschließbar ist und daher eine größere Widerstandsfähigkeit gegen basische Angriffe hat. Auch diese Widerstandsfähigkeit ist weder vollkommen, noch in vielen Fällen genügend. Daher wurde bereits von den verschiedensten Fabriken eine Reihe mannigfacher Fabrikate hergestellt, die basischer zusammengesetzt sind. Das älteste dieser Fabrikate geht den Schritt vom Tonerdesilicat zum Magnesiumsilicat noch weiter und schaltet die Kieselsäure und Tonerde fast vollkommen aus, so daß ein Produkt entsteht, das fast nur noch aus Magnesia besteht. Die bekannten Fabrikate aus Sintermagnesit besitzen die größte Widerstandsfähigkeit gegen basische Angriffe, haben nur, ebenso wie Steatit, infolge ihres verhältnismäßig großen Ausdehnungskoeffizienten den Nachteil einer sehr geringen Temperaturwechselbeständigkeit. Gerade der große Ausdehnungskoeffizient dieser Werkstoffe veranschaulicht eine charakteristische Schwierigkeit wissenschaftlicher keramischer Forschungsarbeit. Dieselbe liegt in dem vollkommen verschiedenen Verhalten der einzelnen Grundstoffe in fester Lösung (in Glasform) bzw. in Form von Kristalliten. Die Magnesia setzt den Ausdehnungskoeffizienten glasiger Produkte herab <sup>87</sup>), während die gesinterten keramischen Magnesitfabrikate mit kristallinischem Scherben, Steatit und Sintermagnesit, einen verhältnismäßig großen Ausdehnungskoeffizienten haben. Andere basenbeständige Materialien sind Kohlenstofffabrikate, Chromitfabrikate und in geringem Maße auch Tonerdefabrikate. Zirkon galt lange Zeit als ziemlich basenbeständig; jedoch gilt dies nur für niedrige Temperaturen. Andere nicht tonige Spezialmassen sind geschnolzener Quarz <sup>88</sup>), dessen Eigenschaften in der Tabelle 6 veranschaulicht sind.

Alle diese Spezialmassen haben einen großen Nachteil; sie sind nicht in der gleichen Weise gut verformbar wie die plastischen Tonerde- und Specksteinfabrikate. Aus diesem Grunde lassen sich vielfach nicht Geräte derjenigen Größen herstellen, die die chemische Industrie für ihre Zwecke benötigt. Ein weiterer Nachteil ist die häufige Porosität dieser Einzelmassen und der Mangel an Widerstandsfähigkeit gegen Schlacken <sup>89</sup>), Flugstaub und Gase <sup>90</sup>). Schmilzt man in derartigen Tiegeln aus porösen Massen Stoffe, so dringen dieselben sehr häufig in den Scherben ein, erfüllen denselben und gehen mehr oder weniger verloren bzw. beeinträchtigen die chemische im Tiegel selbst vor sich gehende Reaktion. Ein anderer Nachteil vieler dichter Massen mit Sonderzusammensetzungen ist die geringe Standfestigkeit während des

keramischen Brandes. Dieser Fehler wird beseitigt durch die Sondermethode des Engobierens <sup>91</sup>). Diese Technik des Überziehens von gewöhnlichen Schamottemassen mit dünnen Schichten besonderer Zusammensetzungen ermöglicht absoluten Schutz der chemischen leicht angreifbaren Schamottemasse durch die Schmelze und die Wahl der Zusammensetzung nach dem Sonderzweck. Es ist hier ohne weiteres möglich, alle Zusammensetzungen, wie Magnesia, Chromoxyd, Eisenoxyd, Kohlenstoff, Kalk, Tonerde, Zirkon, Cer usw. zur Anwendung zu bringen, und zwar nicht nur in denjenigen Qualitäten, wie sie bisher für große und dickwandige Tiegel Verwendung fanden, sondern auch in den chemisch reinsten Zusammensetzungen, die heute auch schon von seltenen Produkten erzeugt werden. Dadurch, daß nicht der ganze Tiegel aus einem kostbaren Material besteht, sondern nur die dünne Schutzschicht, kann man mit den kostbarsten Materialien und mit Geräten beliebiger Dimension arbeiten, ohne daß die Rentabilität des Fabrikationsganges beeinträchtigt wird. Gerade bei den Farben, die vielfach ausgeglüht werden müssen und hierbei nicht mit einem irgendwie anders färbenden Material in Berührung kommen dürfen, ist diese Methode von außerordentlich großer Wichtigkeit, beispielsweise bei der Herstellung der Leuchtfarben; denn es ist stets möglich, die Engobe entweder aus einem vollkommen weißen Material herzustellen, aus dem sich große Muffeln u. dgl. nicht ohne weiteres herstellen lassen bzw. man kann in die Engobe in weitgehendem Maße diejenige Farbe mit hineinnehmen, die nachher in einem derartigen Tiegel oder in einer großen Muffel gebrüht werden soll.

Eine weitere Bestrebung der keramischen Industrie ist die Steigerung der Feuerfestigkeit. Als feuerfeste Produkte stehen eine ganze Anzahl chemischer Elemente, Oxyde, Carbide, Salze, Nitrite usw. zur Verfügung. Die folgenden Tabellen 7, 8, und 9 veranschaulichen sowohl Zusammensetzung als auch den ungefähren Schmelzpunkt. Verwendung in der Keramik finden in allererster Linie Tonerde mit einem Schmelzpunkt von 2050 °, Kieselsäure mit einem Schmelzpunkt von 1700 °, Magnesia mit einem Schmelzpunkt von 2800 °, Zirkonoxyd mit einem Schmelzpunkt von ungefähr 3000 °.

Feuerfeste Erzeugnisse werden für die mannigfachsten Zwecke gebraucht: als Ofenfutter <sup>92</sup>), in der Eisen- und Stahlindustrie <sup>93</sup> u. <sup>96</sup>), besonders für Siemens-Martinöfen <sup>94</sup>), in der Zinkindustrie <sup>95</sup>) hauptsächlich in Form von Destillationsmuffeln, als Auskleidungsmaterial für die speziellen Zwecke der Elektroöfen <sup>97</sup>), der Zementdreh- und Kalköfen <sup>98</sup>), für die Bedürfnisse von Gas- und Kokereiwerken <sup>99</sup>), ferner von Kohlenstaubfeuerungsanlagen <sup>100</sup>), für die Glasindustrie <sup>101</sup>) und schließlich im Brennbetrieb der Porzellanfabriken in Form von Kapseln <sup>102</sup>). Im Zusammenhange hiermit soll noch einmal auf die Bedeutung der Silica- und Dinassteine <sup>103</sup>) für diese Zwecke hingewiesen werden.

Die Verwendung dieser Materialien erfordert zwei verschiedene Eigenschaften. Die eine Gruppe der Fabrikate ist porös, die andere Serie dicht; sie soll auch bei höherer Temperatur gasdicht sein und findet vielfach Anwendung für Pyrometerrohrzwecke.

Soweit feuerfeste Stoffe für chemische und andere Zwecke Verwendung finden, spielt nicht der Schmelzpunkt eine ausschlaggebende Rolle, sondern auch der Erweichungspunkt unter Druck.

Lange Zeit hindurch war der Schmelzpunkt ein maßgebendes Kriterium für die Verwendungsfähigkeit feuerfester Erzeugnisse. Eine genauere Untersuchung der Einzelbedingungen, denen in den meisten Fällen die

feuerfesten Erzeugnisse ausgesetzt sind, legte jedoch nahe, daß der Schmelzpunkt für die Verwendungsfähigkeit der einzelnen Materialien nicht allein maßgeblich sein könne. Das geht schon daraus hervor, daß keramische Materialien keinen einheitlichen Schmelzpunkt besitzen. Sie bestehen aus den verschiedensten chemischen Substanzen, haben eine Reihe von Lösungs- und Mischprozessen beim Übergang in den flüssigen Zustand durchzumachen, die es bedingen, daß sich die Schmelzung nicht auf einen einzel-

bedeutungsvollen Arbeiten nach sich gezogen, die im folgenden besprochen werden sollen.

Schon 1901 untersuchte *Cramer*<sup>104)</sup> die Durchbiegung von Schamottemassen bei hohen Temperaturen. Er fand, daß durch Vorbrennen die Erweichungsresultate verändert werden<sup>105)</sup>. Indessen hat diese Methode nicht viele Anhänger gefunden. Sie wurde nur noch von *Linbarger* und *Geiger*<sup>106)</sup>, *McGee*<sup>107)</sup> und *Larcheveque*<sup>108)</sup> verwendet. In einer zweiten Ausführungsform des Erweichungsversuches haben *Heraeus*<sup>109)</sup> und, auf seiner Methode fußend, *Rengade* und *Desvigne*<sup>110)</sup> die Härte eines ff. Erzeugnisses bei hoher Temperatur dadurch prüfen wollen, daß sie einen spitzen Körper (z. B. eine Nadel) in den zu untersuchenden Stein eindrückten. Aber auch diese Methode wurde wieder als ungeeignet verlassen.

Bei allen diesen Versuchen ist die gleichmäßige Belastung, die für die Praxis wesentliche Bedeutung hat, vollkommen unberücksichtigt geblieben. Das hat zuerst *Gary*<sup>111)</sup> erkannt, der Zylinder aus den betreffenden feuerfesten Stoffen bei 1000° verschiedene Belastungen aussetzte. *Parker*<sup>112)</sup> verwendet in Fortsetzung dieser Versuche nicht mehr kleine Zylinder, sondern in der Praxis gebräuchliche ganze Steine.

Grundlegend wurden für die amerikanische Schule die Versuche von *Bleininge* und *Brown*<sup>113)</sup>, die auch bestimmt bei der Ausarbeitung der amerikanischen Normungsvorschläge zur Prüfung feuerfester Erzeugnisse mitgewirkt haben. Sie nahmen die Prüfung bei 1300° vor und belasteten dabei Normalsteine von 22,5 cm Länge mit 5,2 kg/qcm. Die Messung der eingetretenen Längenänderung nach dem Abkühlen unter fortlaufender Belastung gibt ihnen ein Maß für die Zusammendrückbarkeit des geprüften Steines<sup>114)</sup>. *Brown* hat diese Versuche weitergeführt. *Fulton*<sup>115)</sup> nimmt ähnliche Erweichungsversuche vor. *Watts*<sup>116)</sup> berichtet über die Deformation von  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ -Gemischen und dann in Fortsetzung dieser Arbeit in einer späteren<sup>117)</sup> über die von  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ -Gemischen. *Montgomery*<sup>118)</sup>, *Office*<sup>119)</sup> und *Lovely*<sup>120)</sup> beschreiben Öfen zur Prüfung feuerfesten Materials unter Belastung bei hohen Temperaturen.

An Erklärungen, wodurch die Erweichung zustande komme, hat es nicht gefehlt. *Watts*<sup>121)</sup> machte den Versuch einer solchen für das Erweichen von feuerfesten Erzeugnissen unter Belastung bei hohen Temperaturen. Nach ihm ist wahrscheinlich die Sillimanitbildung (neuerdings Mullitbildung) als Ursache dafür anzunehmen. *Mirra*<sup>122)</sup> hat ebenfalls eine Hypothese über die verminderte Widerstandsfähigkeit bei Belastung und höheren Temperaturen aufgestellt. *Keppler*<sup>122a)</sup> führt das Erweichungsverhalten in besonders charakteristischer Darstellung auf die Lage der Eutektika in den wirksamen Flüssigkeitsystemen zurück.

*Bleininge*<sup>123)</sup> untersucht in einer neueren Arbeit das Belastungsverfahren von tonerhaltigen feuerfesten Erzeugnissen. *Knollmann*<sup>124)</sup> und *Rees*<sup>125)</sup> berichten über feuerfeste Materialien unter Belastung bei hohen Temperaturen. *Hull*<sup>126)</sup> beschäftigt sich in einer längeren Abhandlung mit der Verwendung feuerfester Erzeugnisse für den Hochofen. Auch für andere Spezialzwecke liegen noch Untersuchungen über das Erweichungsverhalten feuerfester Stoffe<sup>127)</sup> vor, beispielsweise über feuerfeste Produkte für die Glasindustrie<sup>128)</sup>.

*Rice*<sup>129)</sup> hat die Erweichungstemperaturen der Silicate und Alumosilicate der Alkalien studiert.

*Booze* und *Phelps*<sup>130)</sup> machen einige Mit-

Tabelle 7.  
Feuerfeste Stoffe I.

Feuerfeste Elemente	Schmelzpunkt Grad C	Feuerfeste Oxyde	Schmelzpunkt Grad C
B	über 2000	$SiO_2$	~ 1700
Nb	~ 1950	$Cr_2O_3$	1990
Pt	1755	$Al_2O_3$	2050
Si	~ 1800	$UO_2$	2176(?)
Ta	~ 2850	$BeO$	> 2400
Ti	~ 1800	$Y_2O_3$	> 2400
V	~ 1730	$CaO$	~ 2570
C	3800	$MgO$	~ 2800
Ir	2300	$ZrO_2$	~ 3000
Mo	2800	$ThO_2$	~ 3000
Th	1700		
U	~ 3000		
W	~ 3625		

Tabelle 8.  
Feuerfeste Stoffe II.

Feuerfeste Salze	Schmelzpunkt Grad C	Nitride, Carbide	Schmelzpunkt Grad C
$Al_2SiO_5$ (Sillimanit)	1820	BN	i. d. Nähe v. 2000
$Al_2Si_2O_7$ (Kaolin)	1740	WC	2685
$CaF_2$	1398	$W_3C$	oberhalb 2700
$Ca(AlO_2)_2$	1592	$V_4C_3$	gegen 2750
$CaSiO_3$	1540	$UC_2$	gegen 2425
$Ca_2SiO_4$	2130	SiC	zerfällt gegen 1800
$CaO \cdot Al_2Si_2O_7$ (Aenorthit)	1552	TaC	oberhalb 4000
		NbC	oberhalb 4000

Tabelle 9.  
Feuerfeste Stoffe III.

Feuerfeste Werkstoffe	Schmelzpunkt Grad C	Erweichungspunkt Grad C
Norm. Schamottesteine . . . . .	1700—1775	1300
Schamottemasse XX . . . . .	1730	
Schamottehafenmasse . . . . .	1730	
Sintermagnesit . . . . .	1790	etwa 1400
Kohlenstoffsteine . . . . .	> 2000	
Quarzgut . . . . .	1690—1710	
Silicasteine . . . . .	1725—1775	1600—1700
Carborundumsteine . . . . .	> 2000	> 1700
Chromitsteine . . . . .		ungef. 1300
Marquardtsche Masse . . . . .	1820	

nen Punkt beschränkt, sondern sich über ein breites Intervall erstreckt. Eingehende Untersuchungen zeigten deutlich, daß ein Stoff einen ziemlich hohen Schmelzpunkt haben kann, ohne auch im gleichen Maße „feuerfest“ zu sein; denn für die Eigenschaft der Feuerfestigkeit spielt noch der wesentliche Faktor des Erweichungsverhaltens unter Druck mit. So haben normale Schamottesteine einen Schmelzpunkt von S.K. 32—35, ihre Erweichungstemperatur liegt aber bei 1300°, Silicasteine haben einen Kegelschmelzpunkt zwischen 33—35 und ihre Erweichungstemperatur liegt zwischen 1600 und 1700°. Daraus ist zu erkennen, daß abgesehen von anderen wesentlich mitwirkenden Faktoren, z. B. chemischer Mittel, Silicasteine sich für gewöhnliche Zwecke besser verhalten werden als beispielsweise Schamottesteine. Diese Erkenntnis hat nun eine Reihe von wichtigen und

teilungen über Belastungs- und Nacherhitzungsproben; in derselben Abhandlung geben sie eine Würdigung der Faktoren, die bei der Rissebildung von feuerfesten Tonwaren mitwirken, ferner setzen sie sich mit der Einwirkung des Mahleffektes auf die Mischung auseinander.

Auf Grund vergleichender Untersuchungen der gekennzeichneten Art nehmen Kohlmeier<sup>131)</sup> und Wilson<sup>132)</sup> eine Auswahl der feuerfesten Steine vor, wobei der zuerst angeführte Autor in einem zweiten Teil auf die Angabe eines Verfahrens zur Messung der Volumenänderung von feuerfesten Steinen bei verschiedenen Temperaturen eingeht. Geller<sup>133)</sup> und Pendergast<sup>134)</sup> schließen sich diesen Untersuchungen mit einer Reihe von interessanten Arbeiten an.

Neben der Bestimmung des Erweichungspunktes, der Volumenbeständigkeit gegen schnellen Temperaturwechsel (Abschreckung), der Absorptionsfähigkeit im Anlieferungszustand und nach fünfständigem Brennen bei 1400° untersucht Geller eingehend die Deformation unter Belastung und das Verhalten von feuerfesten Steinen gegenüber Schlackenangriffen bei derselben Temperatur, wobei er einmal 40—45%, dann 50—55% und schließlich 70—85% Tonerde in die Mischung einfügt. Pendergast<sup>135)</sup> beschreibt einen neuen elektrischen Kohlegrießwiderstandsofen für die Prüfung des Erweichungspunktes feuerfester Steine.

Durch die grundlegenden Arbeiten von Blenninger und Brown<sup>136)</sup> ist indessen der Wunsch nach Normen für die Prüfung feuerfester Erzeugnisse laut geworden, der teils durch die Aufstellung derartiger Normungsvorschriften seinen realen Niederschlag fand, teils noch als Vorschlag auf seine Erfüllung wartet<sup>137)</sup>. In letzter Zeit hat Geller<sup>138)</sup> über die amerikanischen Fortschritte der Normungs- und Abnahmebedingungen für Ofenbaustoffe ausführlich berichtet.

In Frankreich prüfen Le Chatelier und Bogaïch<sup>139)</sup> im Anschluß an die amerikanischen Arbeiten das Erweichungsverhalten von feuerfesten Erzeugnissen. Bodin<sup>140)</sup> untersucht die Zusammenbruchsstärke feuerfester Erzeugnisse bei verschiedenen Temperaturen. Frion<sup>141)</sup> berichtet über ihre mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen.

In England weicht man von dem Prüfverfahren der Amerikaner nicht un wesentlich ab und nähert sich beträchtlich der in Deutschland entwickelten Methode. Melior<sup>142)</sup> nimmt kleine quaderförmige Probekörper und setzt sie einem bestimmten Druck aus; gemessen wird dann die Temperatur, die zur vollkommenen Zusammendrückung führt; aus einer späteren Arbeit geht hervor, daß man eine Belastung von 2,5—3,5 kg pro Quadratzentimeter anwenden soll<sup>143)</sup>.

Houldsworth und Cobb<sup>144)</sup> untersuchten das Verhalten von feuerfesten Tonen, Bauxit usw. beim Erhitzen. Außerdem messen sie die Änderungen in den linearen Abmessungen, die bei hohen Temperaturen auftreten. Dale<sup>145)</sup> veröffentlicht eine sehr eingehende Arbeit über die Zusammenhänge zwischen der Feuerfestigkeit, der Erweichung unter Belastung und der Zusammensetzung von feuerfesten Materialien.

In einem späteren Aufsatze<sup>146)</sup> nimmt er zu den Normungsfragen im feuerfesten Fach Stellung und weist auf Trugschlüsse hin, die bei der Normung der Prüfverfahren zur Bestimmung der Feuerfestigkeit bei hohen Temperaturen auftreten können.

In Deutschland lehnt man sich nach den Versuchen von Gary<sup>147)</sup> ziemlich eng an das englische Prüfverfahren an. Endell<sup>148)</sup> berichtet über das Erweichungsverhalten feuerfester Stoffe. Im Zusammen-

hange damit stellt er vier Typen von Erweichungskurven auf: er unterscheidet den Typ für Schamotte-, den für Magnesit-, den für Silica- und schließlich den für Kohlenstoffsteine.

Sieurin, Carlsson und Kjellgren<sup>149)</sup> studieren sehr ausführlich den Zusammenhang zwischen dem Erweichungspunkt von Gemischen aus Ton und Schamottekorn und wachsendem Zusatz von Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde, Kalk und Magnesia zu diesem Gemisch. Sie finden, daß kleine Verunreinigungen von  $Fe_2O_3$ , CaO und MgO die Widerstandsfähigkeit der Steine bei hohen Temperaturen und gegen Druckbeanspruchung stark herabsetzen. Stegeman<sup>150)</sup> hat eine neue Ausführungsform der Vorrichtung zur Bestimmung des Erweichungsverhaltens feuerfester Materialien unter Belastung konstruiert und im Anschluß daran<sup>151)</sup> berichtet er über den Einfluß von einigen typischen feuerfesten Tonen auf das Verhalten von Schamottemassen bei hohen Temperaturen<sup>152)</sup>. Über die Abhängigkeit der Erweichungstemperatur feuerfester Erzeugnisse von der Korngröße der verwendeten Schamotte erfahren wir aus einem Aufsatze von Naatral<sup>153)</sup>.

Wichtige Beiträge zur Ausarbeitung eines Prüfverfahrens für das Erweichungsverhalten hat Hirsch<sup>154)</sup> geliefert. Er hat zusammen mit Pulfrich<sup>155)</sup> die Bedeutung gezeigt, die eine vollständige Verfolgung der Erweichungskurve vom Erweichungsbeginn ab bis zum Eintreten der vollkommenen Schmelzung für die Beurteilung eines feuerfesten Erzeugnisses hat. Hecht<sup>156)</sup> beschreibt die bei diesen Versuchen verwendete Prüfmaschine, die nach seinen Angaben konstruiert worden ist. Eine Untersuchung der verschiedenen Bedingungen, von denen das Erweichungsverhalten abhängt, unternimmt Salaman<sup>157)</sup>. E. H. Schulz<sup>158)</sup> gibt dann eine allgemeine Zusammenfassung der Prüfungsmethoden feuerfester Stoffe überhaupt, ebenso wie E. Weber<sup>159)</sup>, der Methoden zur Beurteilung von feuerfesten Tonen angibt<sup>160)</sup>.

Ein wesentlicher Bedarf der chemischen Industrie liegt an temperaturwechselbeständigen Fabrikaten vor. Keramische Produkte sind verhältnismäßig leicht temperaturwechselbeständig zu machen, wenn man sie porös ausführt. Meist entspricht dies jedoch den Bedürfnissen der chemischen Industrie nicht, die dichte temperaturwechselbeständige Massen benötigt. Ein wirklich dichtes temperaturwechselbeständiges keramisches Produkt gibt es zur Zeit nur in Form des geschmolzenen Quarzes. Alle anderen dichten Fabrikate, wie Porzellan, Steinzeug, Steatit, Sintermagnesit sind je nach ihrem Ausdehnungskoeffizienten, ihrer Zugfestigkeit usw. mehr oder weniger temperaturwechselbeständig, lassen sich jedoch in keiner Weise mit geschmolzenem Quarz vergleichen. Hier handelt es sich um ein Problem, das noch nicht gelöst ist und dessen Lösung in allererster Linie in der Richtung einer Steigerung der Zugfestigkeit der Fabrikate und einer Herabsetzung des Ausdehnungskoeffizienten gesucht werden muß<sup>161)</sup>, den „thermischen Widerstandskoeffizienten“ fester Lösungen nach der Formel

$$W = \frac{Z}{\alpha \cdot E} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{s \cdot c}}$$

zu berechnen. Da gesinterte keramische Produkte nur zu einem Teil aus glasiger Grundmasse bestehen und die darin eingelagerten Kristallite je nach ihrer Zusammensetzung, Größe und Lagerungsanordnung vollkommen verschiedenes Verhalten zeigen, ist diese Formel auf dichte keramische Massen nur bedingt anwendbar<sup>162)—165)</sup>. Immerhin diente auch sie dem Fortschritt und wird ihn wahrscheinlich noch erheblich fördern. Für die erste

Orientierung indessen gibt die Kenntnis des Wärmeausdehnungskoeffizienten<sup>168)</sup> und der Zugfestigkeit einen Anhalt.

Ein weiterer Bedarf der chemischen Industrie liegt in vielen Fällen in besonders dichten Körpern vor. Dazu ist zu berichten, daß es absolut dichte, d. h. porenfreie keramische Körper überhaupt nicht gibt. Auch das äußerlich dichteste und transparenteste Porzellan hat einen Porenraum von 4—8%<sup>167)</sup>. Da diese Poren nicht miteinander durch Kapillaren in Verbindung stehen, sondern allseitig von geschmolzenem Material umgeben sind, läßt sich dieser Porenraum nicht durch die Aufsaugfähigkeit mit Wasser feststellen, sondern nur durch die Bestimmung des Raumgewichtes der Körper in Stückform und des spezifischen Gewichts in Pulverform. Dieser absolute Porenraum, der, wie gesagt, beim Porzellan 4—8%, beim Steinzeug etwa 8—10% beträgt, stört jedoch die meisten Verbraucher von Steinzeug und Porzellan nicht, die lediglich wünschen, daß das Material keinerlei Flüssigkeiten, Gase usw. aufnimmt. Diese Eigenschaft hat gutes Porzellan bereits stets gehabt, während die meisten Steinzeugfabrikate eine Wasseraufnahmefähigkeit von etwa 1% hatten, die in vielen Fällen störend wirkte. Besonders wenn es sich um Edelmetallbäder u. dgl. handelte, bei denen der Verlust der Reaktionsflüssigkeit infolge des hohen Wertes eine große Rolle spielte. Diese Aufgabe der Steinzeugindustrie ist restlos gelöst, und zwar durch Übernahme der „DTS-Sillimanitmasse“ für chemische Zwecke. Bisher wurde diese Spezialmasse nur für die Herstellung großer elektrischer Isolatoren für 100 000 Volt und darüber verwendet. Dabei war eine Bedingung der Abnehmer die absolute Unhygroskopizität, d. h. eine Wasseraufnahmefähigkeit unter 0,01%. Eine so kleine Wasseraufnahmefähigkeit läßt sich mit den mechanischen Aufsaugmethoden überhaupt nicht mehr nachweisen, sondern nur noch mit elektrischen Hilfsmitteln. Legt man ein derartiges Stück Steinzeug für eine Reihe von Tagen ins Wasser und nimmt es hierbei auch nur eine Spur dieser Flüssigkeit auf, so wird es zum Leiter zweiter Klasse. Legt man nun den Strom an zwei unglasierten Stellen an und steigert die Spannung bis kurz vor Überschlag, so wandert der Strom durch den Leiter zweiter Klasse, die Flüssigkeit im keramischen Stück, hindurch und erwärmt das Stück. Auf diese Weise läßt sich eine Wasseraufnahmefähigkeit von 0,01% noch nachweisen und die Fabrikate, die für Edelmetallbäder heute bereits aus DTS-Sillimanit geliefert werden, sind ebenso dicht wie die geschilderten Hochspannungsisolatoren.

Eine weitere Aufgabe bei der Herstellung keramischer Produkte ist eine Klärung der physikalischen Eigenschaften poröser Körper, ganz speziell in bezug auf ihr elektrisches Verhalten als Diaphragma und im Hinblick auf ihre chemische Widerstandsfähigkeit<sup>168)</sup>. Auf diesem Gebiete wird wohl gearbeitet, es ist jedoch wenig veröffentlicht worden<sup>169)</sup>.

Eine Reihe von weiteren Fortschritten der Keramik, die für die chemische Industrie eine Bedeutung haben, sind nicht prinzipieller Natur, sondern gründen sich auf konstruktive Einzelmaßnahmen, z. B. die sogenannten L-Hähne der Deutsche Ton- und Steinzeug-Werke Aktiengesellschaft, die zwar an sich vollkommen glatt geschliffene Gehäuse und Küken haben, deren Kükenoberfläche jedoch nicht vollkommen glatt, sondern durch zahlreiche Löcher unterbrochen ist<sup>170)</sup>. Dieser Hahn hat den Vorteil, sich nicht festzuklemmen, wenn man diese capillarartigen Löcher mit einem geeigneten Schmiermittel füllt. Soll beispielsweise Schwefelsäure den Hahn

passieren, dann ist es zweckmäßig, die Löcher mit der gleichen Flüssigkeit zu füllen; wenn dagegen Laugen den Weg durch den Hahn nehmen sollen, erscheint es notwendig und zweckmäßig, die Kapillaren des Hahnkükens mit Glycerin zu füllen. In jedem Falle sind so viele Schmiermittelzentren im Innern der Schlifffläche vorhanden, daß, hierdurch bedingt, ein Festklemmen des Hahns nicht mehr erfolgt. Diese Methode ist in gleicher Weise auch für andere Verschlußorgane, sowie auch für Flaschen und Stöpsel anwendbar.

Eine neue Ausführungsform der Goochtiegel<sup>171)</sup> ersetzt die gelochte Porzellanplatte durch poröses Stein-gut<sup>172)</sup>, das eine glatte Filtration ermöglicht und einen sehr netten Fortschritt für Laboratoriumszwecke bedeutet. Analoge Tiegel sind bereits aus Glas und einer Glasfritte auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Jena 1923 ausgestellt worden, und die oben-nannten sind die Übersetzung des gleichen Prinzips, jedoch in zweckmäßigerer Form in das keramische Material.

Prof. Dr. Meyer ließ sich den Gebrauchsmusterschutz für Laboratoriums-Steinzeugtröge mit Einsatz<sup>173)</sup> zur Reinigung von Glas- und Porzellangefäßern erteilen. Ungerer<sup>174)</sup> beschreibt die Eignung von Steinzeug-spezialmassen mit einer Wasseraufnahmefähigkeit unter 0,01% (DTS-Sillimanit) für Vegetationsgefäße. Die Zahl der Formen keramischer Füllkörper für Reaktions-türme ist Legion<sup>175)</sup>, die beste und damit wohl endgültige Lösung stellen die Raschigringe<sup>176)</sup> vor. Ganz besonderes Interesse verdient die Entwicklung der Säure-transportvorrichtungen aus Steinzeug und ihre ständige Qualitäts- und Leistungssteigerung<sup>177)</sup>. Neue Formen von Nutschen für Laboratoriumszwecke verdienen ebenfalls Interesse<sup>178)</sup>.

Das in letzter Zeit sich immer mehr ausbreitende Pyrotonmaterial<sup>179)</sup> weist folgende Eigenschaften auf: Es besitzt infolge seiner Porosität absolute Temperatur-wechselbeständigkeit und in den hergestellten Walzen absolut zentrische Form. Diese Pyrotonwalzen finden Verwendung in der Färbereiindustrie und ersetzen die in den sogenannten Färbejiggern bisher benutzten Holz-walzen. Wurde in einem Färbejigger irgendeine dunkle Farbe angesetzt und damit gekocht, so mußte man nachher, wenn man in den gleichen Färbejiggern eine helle Farbe färben wollte, den Jigger im allgemeinen mit irgendeinem chemischen Reagenz, Säure, Lauge, Oxydations- oder Reduktionsmittel auskochen, weil der Holzbottich und die Holzwalzen den Farbstoff mehr oder weniger aufgenommen hatten und bei der nächsten Be-nutzung leicht wieder abgaben. Die vorliegenden Pyrotonwalzen werden nach dem Gebrauch mit dunkler Farbe durch Abspritzen mit Wasser wieder gebrauchs-fähig. Analoge Walzen gab es bereits seit einigen Jahrzehnten. Jedoch bereitete die Herstellung so weitgehende Schwierigkeiten, daß sich nur Walzen aus diesem Material herstellen ließen. In neuester Zeit werden aus diesem Material, obgleich noch mit erheblichen Schwierigkeiten, auch Bottiche, Tröge und Kessel aller Art ange-fertigt.

In diesen Gefäßen kann man kochen und hat damit für sehr viele Fälle die Möglichkeit eines vollkommen sauberen Arbeitens, wie sie bisher nicht gegeben war. Ein Nachteil dieses Materials ist seine nicht voll-kommene Säurebeständigkeit. In der Färberei- und Bleichereiindustrie kommen nur außerordentlich ver-dünnte Säuren vor. Diesen widersteht das Pyroton-material eine Reihe von Jahren und hat daher für derartige Spezialzwecke auch Eingang gefunden und sich bewährt. Es erscheint wahrscheinlich, daß das Pyrotonmaterial da-

her auch für andere Zwecke vorteilhaft Verwendung finden kann.

In den vorstehenden Ausführungen wurde versucht, einen gewissen Überblick über Fortschritte der keramischen Industrie zu geben, soweit sie gegebenenfalls den keramischen Material verbrauchenden Chemiker interessieren. Hierbei muß aber betont werden, daß dieser Überblick nicht vollkommen ist. Vor allem und hauptsächlich wird Wert darauf gelegt, zu veranschaulichen, daß die Keramik sich bemüht und bestrebt ist, allen Anforderungen der chemischen Industrie gerecht zu werden, sich entwickelt, und die bisherigen Fortschritte auch erhoffen lassen, daß die zukünftigen Bedürfnisse der chemischen Industrie erfüllt werden und dadurch die Keramik dazu beiträgt, den Untergang des Abendlandes durch Rohstoffmangel zu verhindern.

#### Literaturverzeichnis.

<sup>44)</sup> Endell u. Rieke, Tschermaks Min. u. Petr. Mitt. 1917, S. 501. — Berndt, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 1919, S. 110; Fortschr. d. Ph. 1917, S. 76; Phys. Ber. 1920, S. 73, 131. — Raleigh u. Lawson, Phys. Ber. 1920, S. 223; Nature (104), 1919, S. 335. — Rayleigh, Proc. Royal Soc. (London) 98, 284 [1920]; Nature (104) 1919, S. 153. — Williams u. Ferguson, J. Am. Chem. Soc. 1922, S. 160. — Jacquierod u. Engeli, Arch. Sc. phys. et nat. 5 (4. Serie) 10 [1922]. — Koll.-Ztschr. 1923, S. 67. — Merrit, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 803. — Johns u. Desch, Glastechn. Ber. 1924, Heft 4; Sps. 1925, S. 248. — von Hirschberg, in Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie. Urban & Schwarzenberg. 1921, S. 303 f.; ders. in Singer, Keramik 1923, S. 289; s. a. <sup>52)</sup> u. <sup>86)</sup>.

<sup>45)</sup> Nach Eitel „Über den angeblichen Sillimanit in den keramischen Produkten, Ker. R. 1924, S. 472.

Mullit	Sillimanit
Brechungsindex: $\gamma = 1,654$	$\gamma = 1,677$
$\alpha = 1,642$	$\alpha = 1,657$
Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = + 0,012$	$\gamma - \alpha = + 0,020$
Achsenwinkel: $2V = + 45^\circ$ bis $50^\circ$	$2V = + 25^\circ$

<sup>46)</sup> Vortrag Dr. H. Hirsch in der Hauptversammlung der D. K. G. im September 1925 in Coburg. Ber. d. D. K. G. 1926.

<sup>47)</sup> Ann. de Ch. et Phys. 4. S. (1865), p. 104 s.

<sup>48)</sup> Bull. Soc. Min. Fr. 1890 t. 18, p. 256 s.; vgl. Doelter, Handb. d. Mineralchemie II, 2, 14 [1917].

<sup>49)</sup> Tr. Cer. Soc. Vol. XXIV, 1924/25, S. 13.

<sup>50)</sup> Granger, Die industrielle Keramik 1918, S. 377, 413.

— Le Chatelier, Kieselsäure und Silicate 1920. Übersetzung von Finkelstein, S. 356. — L. Velde, Diss. Frankfurt 1920. — Senkenberg. Naturf.-Ges. Frankfurt a. M. 1920, S. 37; 1920, S. 116. — Ker. R. 1924, S. 435.

<sup>51)</sup> Z. anorg. Ch. 88, 173 [1914].

<sup>52)</sup> Manuel de Min. t. I, 1862, p. 178; t. II, 1874, p. XXVIII.

<sup>53)</sup> Tonz. 31, 1167 [1907].

<sup>54)</sup> Diss. Aachen, T. H. 1907; Sps. 41, 256, 271, 287, 301, 313, 326 [1908].

<sup>55)</sup> Diss. Berlin, Un. 1908; Sps. 41, 471, 490, 504, 519, 583 [1908].

<sup>56)</sup> Rieke, Das Porzellan 1911, S. 10, 14.

<sup>57)</sup> S. Searle, The Chemistry and Physics of Clays, London 1924, S. 377. — Bleininger u. Riddle, J. A. C. Soc. 1920, S. 564; Ber. d. D. K. G. 2, 21, 23 [1921]. — Reichau, Ber. d. D. K. G. 4, 148 [1923/24]. — Rieke, Z. ang. Ch. 28, 1 (1915). — Alessandri, L'Electrotecnica, Milano, Vol. XI, No. 13, p. 289. — Boudouard, Chimie et Industrie, Paris 1921, Vol. VI, Nr. 5, S. 584. — Vgl. a. Riddle, J. A. I. E. E. Mai 1924, Ker. R. 1924, Nr. 31; 1923, Nr. 35, 36. — Ber. d. D. K. G. 3, 41 [1922]. — Dorfner, Sps. 1914, S. 523. — Rosenthal, Sps. 1914, S. 578.

<sup>58)</sup> J. Am. Cer. Soc. 2, 564 [1919]. — Ber. d. D. K. G. 2, 20 [1921]. — Chem. Ztbl. 1921, S. 1208.

<sup>59)</sup> Vgl. Vernadsky, l. c.

<sup>60)</sup> Ker. R. 1923, S. 335; 1924, S. 219.

<sup>61)</sup> Geol. Mag. 1918, S. 61.

<sup>62)</sup> Tr. Cer. Soc. XXII (1922/23), S. 106; Sps. 1925, S. 28.

<sup>63)</sup> J. Am. Cer. Soc. 1925, S. 401. — Sps. 1926, S. 205.

<sup>64)</sup> J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 726. — Ker. R. 1925, S. 439. — Ber. d. D. K. G. 5, 175 [1924].

<sup>65)</sup> Am. Journ. of Sc. (4), 28, 302 f. [1909]. — Z. anorg. Ch. 68, 373 [1910].

<sup>66)</sup> Am. Journ. of Sc. (4), 39, 1 f. [1915]. — Z. anorg. Ch. 92, 22 [1915].

<sup>67)</sup> J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 238; vgl. a. A. Klein, Das System  $Al_2O_3/SiO_2$ . J. Wash. Read. of Sc. 6, 658 [1916]; Techn. Pap. of the B. of St. U. S. A. Nr. 80, 1916; Ber. d. D. K. G. 5, 14 [1924/25]; Sps. 1925, S. 109.

<sup>68)</sup> Ker. R. 1924, S. 470 f., 569 f. — Glastechn. Ber. 1925, S. 122.

<sup>69)</sup> J. Am. Cer. Soc. 1925, S. 63. — Vgl. Cousen, English, Turner, Tonz. 1926, S. 878.

<sup>70)</sup> Tr. Cer. Soc. XIX, 19/20, S. 140 f.; Tr. Am. Cer. Soc. XVII, 1915, S. 81. — Sps. 1920, S. 403. — J. A. Cer. Soc. 1920, S. 40. — Sps. 1921, S. 469.

<sup>71)</sup> Tr. Cer. Soc. XXIII, 1923/24, S. 312 f. — Tonz. 1925, S. 882. — Ker. R. 1925, S. 551.

<sup>72)</sup> Tonz. 1920, S. 1003.

<sup>73)</sup> J. Am. Cer. Soc. 1925, S. 407. — Ber. d. D. K. G. 6, 86 [1925/26]. — J. Min. Soc. of Am. 1925.

<sup>74)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 41, 13 [1922]. — Ker. Met. 20 [1923], Nr. 4, Extr. S. 187. — Chem. Ztbl. 1922, II, S. 938.

<sup>75)</sup> J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 842 f., 907 f., 918 f. — Feuerfest 1925, S. 82, vgl. auch St. u. Eis. 45, 1043 f. [1925]. — Sims, Wilson und Fischer, Tr. Am. Electrochem. Soc. 46, 513 [1924]. — Sims, Corriere dei Ceramiste 6 [1925].

<sup>76)</sup> Cobb und Houldsworth, Brit. Clayw. 1925, Dez-Heft. — Tonz. 1925, S. 595; s. a. Houldsworth allein; Tr. Cer. Soc. XXIV, 24/25, S. 33 (ähnliche Resultate).

<sup>77)</sup> Tr. Cer. Soc. XXIV, 24/25, S. 23 f. — Sps. 1925, S. 110.

<sup>78)</sup> Tr. Cer. Soc. XXIV, 1924/25, S. 124.

<sup>79)</sup> Vgl. Bowen und Greig, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 238 f.

<sup>80)</sup> J. Am. Cer. Soc. 1925, S. 640 f. — Sps. 1926, S. 205, 224.

<sup>81)</sup> Vgl. P. Rosbawd, Röntgenographische Untersuchungen über Silicate. Vortrag, geh. auf d. Hauptversammlung d. deutsch. Bunsenges. am 14. Mai 1926, nach dem Sillimanit mit Mullit wieder identisch ist. Ref. Die Glasindustrie 1926, S. 256.

<sup>82)</sup> Hovestadt, Jenaer Glas, Jena 1900, S. 151, 155, 228, Verl. Fischer. — Zschimmer, Die physikalischen Eigenschaften der Gläser als Funktion der chemischen Zusammensetzungen. Ztschr. f. Elektrochemie, 1905, S. 629; Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der optischen Gläser. Arch. d. phys. Chem. d. Glases u. d. keram. Massen, I, 29 [1912]. — Thiene, Krais Werkstoffe, Leipzig 1921, 2. Bd., Glas, S. 23, 28, 34. — Eckert, Über die physikalischen Eigenschaften der Gläser. Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 1924, 2./3. Heft, S. 93/275. — Zschimmer, Sps. 1926, S. 249, 282, 297.

<sup>83)</sup> Winkelmann & Schott, Ann. d. Phys. u. Ch. 1894, S. 730. — Zschimmer, Z. f. Elektroch. 1905, S. 681. — Health u. Mellor, Tr. Cer. Soc. (Engl.) 1907, S. 80. — Singer, Tr. Am. Cer. Soc. XII, 1910, Heft 2; Sps. 1911, S. 278. — Stull, Tr. Am. Cer. Soc. 1912, S. 212; Sps. 1913, S. 647. — Rieke u. Steger, Sps. 1915, S. 297; 1915, S. 219; 1915, S. 381. — Singer, Ker. R. 1915, S. 149; 1917, S. 143. — Springer, Ker. R. 1915, S. 271; 1917, S. 283. — Meier, Ker. R. 1920, S. 271. — Klein, Tr. Am. Cer. Soc. 1916, S. 377, 96; Ber. d. D. K. G. 2, 4 [1921]. — Mellor, Tr. Cer. Soc. (Engl.) 1917, S. 71. — Bertrand, Languine, La Cér. 1922, S. 97; C. r. 1919, S. 1171. — Riddle, J. Am. Cer. Soc. 1919, S. 804, 812. — Peck, J. Am. Cer. Soc. 1919, S. 175; Ber. d. D. K. G. 2, 17 [1921]. — Klein, J. Am. Cer. Soc. 1920, S. 978. — Ker. R. 1921, S. 366, 390. — Roth, Büch. d. D. K. G. III, 1921; Diss. T. H. Berlin-Charlottenburg. 1921. — Rieke, Ber. d. D. K. G. 2, 3, 51 [1921]; Ber. d. D. K. G. 3, 187 [1922]. — Kohl, Ber. d. D. K. G. 3, 303 [1922]. — Zschimmer, Z. f. Elektroch. 1922, S. 194. — Kurnakow u. Achnaskow, Z. anorg. Ch. 1923, S. 185. — Ker. R. 1923, S. 335. — Bowen u. Greig, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 238. — Geller, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 665. — Schumacher, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 1772; Glastechn. Ber. 1925, S. 20. — Schuen, Ker. R. 1925, S. 565. — Henglein, Chem.-Z. 1925, S. 466. — Rieke, Ber. d. D. K. G. 1925, S. 144. —

Spurrier, J. Am. Cer. Soc. 1, 297 [1918]; Sps. 1923, S. 333. Shigemune, Tokio Ind. Lab. Report. 17, Nr. 17 [1922]. — Außerdem vgl. <sup>13)</sup> u. <sup>41)</sup>.

<sup>34)</sup> Lindner, V. D. I.-Z. 1905, S. 1301.

<sup>35)</sup> Die Baustoffe der Freileitungsisolatoren und ihre Anwendung in den verschiedenen Konstruktionen. Stemag-Nachrichten, Hrsg. v. d. Steatit-Magnesia A.-G. 1924, Heft 4/5.

<sup>36)</sup> Beck, Ker. R. 1911, S. 277, 289. — Weicker, Sps. 1912, S. 610. — Richter, Ker. R. 1914, S. 241. — Sps. 1915, S. 446. — Peaslee, Tr. Am. Inst. El. Engg. 35, II, 1195 [1916]. — Austin, Electric. World 1917, S. 905. — Peaslee, Tr. Am. Inst. El. Engg. 36, 527 [1917]. — Parry, N. Z. J. Sc. and Techn. 1918, S. 286. — Meyer, Elektrot. Z. 1919, H. 16/18 u. 24; Ker. R. 1920, S. 11. — Kallevany, Electr. World 1919, S. 1063; Techn. Ztschr. 1925, Nr. 8, Bl. 8, Nr. 5870. — Peek, J. Am. Inst. El. Engg. 1920, S. 623; Elektrot. Z. 1920, S. 1038. — Peaslee, J. Am. Inst. El. Engg. 1920, S. 445; Ber. d. D. K. G. 1, 45 [1920]. — Boudouard, Rev. Gén. de l'Electr. 1920, S. 691. — Benischke, Elektrot. Z. 1920, S. 37. — Ker. R. 1920, S. 1. — Bull. d. Schw. Elektrot. Vereins 1920, S. 66. — Phys. Ber. 1920, S. 1511. — Boudouard, La Cér. 1921, S. 31. — Benischke, Die Porzellanisolatoren. Berlin 1921. — Ber. d. D. K. G. 2, [1921] (Literaturzusammenstellung). Heft 2, Literatur 20/21; Heft 3, Literatur 20/23. — Fries, Dingl. Polytechn. J. 337, 109 [1922]. — Hull, Am. Bur. Stand. Techn. Paper. 130; Rev. Mat. Constr. Trav. Publ. 1922, Nr. 151, 51 B. — Schwäger, Mittlg. d. Ph. Rosenthal A.-G. 1923, H. 1. — Mittlg. d. A. E. G. 1923, S. 258; 1924, S. 147. — Altmann, „Der elektr. Betrieb“ 1923, S. 187. — Singer, „Der elektr. Betrieb“ 1923, Nr. 16; ders., E. T. Z. 1923, S. 366. — V. D. I.-Nachr. 1923, Nr. 34. — Singer, Elektro-Journ., Jan. 1924. — Bucksath, Mittlg. d. Ph. Rosenthal A.-G. 1924, H. 2. — Cordes, Ker. R. 1924, S. 234. — Benischke, Ker. R. 1924, S. 216. — Regerbis, Mittlg. Hermsdorf-Schomburg 1925, S. 415. — Bucov, Sps. 1925, S. 368. — Techn. Rundsch. 1925, Nr. 18 u. 40. — V. D. I.-Z. 1925, Nr. 40. — Altmann (Kegelkopfisolator), Mittlg. d. Ph. Rosenthal A.-G. 1925, H. 3; Keramos 1926, H. 3; ders. (Motorisolator), Mittlg. d. Ph. Rosenthal A.-G. 1925, H. 5. — Schwäger, Mittlg. d. Ph. Rosenthal A.-G. 1925, H. 6. — Draeger, Mittlg. d. Ph. Rosenthal A.-G. 1925, H. 7. — (Normungssangaben), Elekt. Bahnen 1926, H. 2. — Handrek (Zugf. v. Motoris.), Ker. R. 1926, S. 224. — An. (Isol. a. Steinzeug), Ker. R. 1926, S. 317; s. a. <sup>23)</sup>, <sup>42)</sup>.

<sup>37)</sup> Winkelmann & Schott, Über thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Ann. d. Ph. 51, 730/746 [1894]. — Hovestadt, Jenaer Glas. Jena 1900, S. 247/250. — Mayer & Havas, Ausdehnungskoeffizient des Emails und chemische Zusammensetzung. Sps. 1911, S. 188, 207, 220. — Thiene in Krais, Werkstoffe, Leipzig 1921, 2 Bd. Glas, S. 44.

<sup>38)</sup> Verwendung von Quarzglas: Pohl, Z. ang. Ch. 1912, S. 1845. — Maljournal, Chaleur et Ind. Rev. mens. des Ind. du Feu 1920, S. 364. — Jungelblut, Deutsche Mediz. Wochenschr. 1922, Nr. 21. — Ker. R. 1924, S. 369, 402. — Allg. Glas- u. Keramind. 1925, Februarheft. — Beet, Fuel in Science and Practice 1925, S. 382. — Robl, Z. ang. Ch. 1926, S. 608. — D. R. P. 276 038, 320 556, 362 556, 363 470, 364 076, 372, 470, 378 708, 384 026, 384 027, 385 723, 392 985, 395 450, 397 905, 400 081. Am. P. 1 512 511, Br. P. 182 781, Fr. P. 552 762; s. a. <sup>32)</sup> u. <sup>44)</sup>.

<sup>39)</sup> Brown, Tr. Am. Cer. Soc. 1913, S. 547; Sps. 1914, S. 3; ders., Tr. Am. Cer. Soc. 1916, S. 277. — Sosman u. Mervin, J. Wash. Ac. of Sc. 61, 532 [1916]; Neues Jahrb. f. Mineral. 1920, I, Heft 1/2. — Mellor u. Emery, Pott. Gaz. 1918, S. 867. — Vgl. a. Mellor, Tr. Cer. Soc. XIII, 1913/14, S. 12; Sps. 1914, S. 493. — Tonz. 1919, S. 208. — Howe, Phelps, Ferguson, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 589. — Howe, Brick 1919, S. 143; J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 466; Zement 1924, S. 181; Tonz. 1923, S. 491. — Wilson, Tr. Cer. Soc. XXIII, 1923/24, S. 39; Iron and Coal Tr. Rev. 1923, Nr. 2902. — Williams, Iron Tr. Rev. 1923, S. 734. — D. Turner u. W. E. S. Turner, J. Soc. Glass-Techn. Sept. 1923, S. 207; Ker. R. 1924, S. 352. — Firth, Hodkin, W. E. S. Turner, D. Turner, J. Soc. Glass-Techn. 1923, S. 228; Ker. R. 1924, S. 353. — Rose, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 1242;

Sps. 1924, S. 136; Tonz. 1924, S. 324. — Booze, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 686. — Booze u. Flint, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 594. — Glastechn. Ber. 1924, II, S. 122. — Norton, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 599. — Preller u. Körber, Chemicke Listy 1924, S. 387, 388; 1925, S. 19, 48; Chem. Ztrbl. 1925, S. 683. — van Wyck, Chem. Weekblad 1925, S. 16; Chem. Ztrbl. 1925, S. 1517. — Osram, Gieß. 1924, S. 703; Feuerfest 1925, S. 35. — Endell, Glückauf 1925, S. 1177.

<sup>40)</sup> Bradshaw u. Emery, Tr. Cer. Soc. XXI, 1921/22, S. 117; Sps. 1922, S. 524. — O'Harran Derby, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 904; Tonz. 1923, S. 665; Sps. 1924, S. 135. — Clayw. 1924, S. 476.

<sup>41)</sup> D. R. P. 26 169. Verfahren zur Herstellung feuerfester glasierter Überzüge u. Platten für Öfen. — D. R. P. 104 928. Herstellung feuerfester Gegengäste. — D. R. P. 122 840. Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Überzuges aus Carborundum. — D. R. P. 124 541. Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit v. Gegenständen aus ff. Ton. — D. R. P. 156 756. Verfahren zur Herstellung ff. Steine, Röhren, Retorten, Muffeln u. dgl. oder ff. Überzüge auf keramischen Fabrikaten. — D. R. P. 179 390. Herstellung einer widerstandsfähigen Tiegel- auskleidung f. d. alumothermischen Verfahren. — D. R. P. 289 992. Verfahren der Herstellung hochfeuerfester keramischer Gegenstände mit Belag aus höchstfeuerfesten keramischen Erden. — D. R. P. 150 845. Verfahren zur Herstellung eines klinkerartigen Überzuges auf dem Ofenfutter von rotierenden Zementbrennöfen. — D. R. P. 184 022. Mehrschichtige Schamotte-muffel für die Zinkdestillation. — D. R. P. 243 632. Verfahren zur Herstellung eines Überzuges von Tonerdesilicat mit Tonerde oder auch von reiner Tonerde, wobei dieser Überzug andere Körper, wie Eisen, Mangan usw. oder deren Verbindungen in geringen Mengen enthalten kann, im Innern des Schmelzraumes von Schmelzöfen zum Zwecke der Erhöhung der Haltbarkeit und sonstigen Verbesserung der Zustellung von Schmelzöfen. — D. R. P. 293 973. Verfahren zur Herstellung der Anstrichmasse für Schmelz- und Gießgeräte. — Schw. P. 13 628. Creuset brasqué. — Hilscher, Tonz. 1910, S. 1628. — Wilson, J. Am. Cer. Soc. 1920, S. 114. — Jürgel, Ker. R. 1926, S. 17.

<sup>42)</sup> Howe, Min. and Met. 1919, S. 3049. — Whitley u. Hellimond, Enging. 1919, S. 528; Phys. Ber. 1920, S. 756. — Howe, The Blast Furn. and Steel Plant 1920, S. 187; Techn. Ztschr. 1920, Nr. 20/21, Bl. 14, Nr. 7320. — Schneider, Tonz. 1920, S. 57. — Grant, J. Am. Cer. Soc. 1921, S. 390. — Ritter, Wärme u. Kältetechn. 1922, Nr. 16. — Bales, Foundry 1922, S. 112; Chem. Ztrbl. 1924, I, S. 237. — The Brit. Clayw. 1922, S. 275. — Bussmann, Mitt. V. El.-Werke 1923, S. 342. — Hirsch, Ker. R. 1923, S. 131, 142. — Nesbitt u. Bell, Iron Tr. Rev. 1923, S. 1603. — Curtis, Tr. Cer. Soc. XXII, 1922/23, S. 199. — Williams, Iron Tr. Rev. 1923, S. 734. — Ferguson, Forg. Heat Treat. 1923, S. 79. — Jones u. Emery, Iron Coal Tr. Rev. 1923, Nr. 2888, S. 9. — Wikoff, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 1176. — Iron and Steel of Canada 1924, S. 41. — Nesbitt, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 711. — Green, Tr. Cer. Soc. XXIV, 1924/25, S. 240. — Feuerfest 1925, S. 114; s. a. <sup>10)</sup>, <sup>24—32)</sup>, <sup>33)</sup>, <sup>34)</sup>, <sup>104)</sup>, <sup>163)</sup>.

<sup>43)</sup> Grempe, Techn. Bl. 1920, S. 210. — Dtsch. Töpf- u. Zgl.-Z. 1920, S. 430. — The British Clayworker 1922, S. 204; 1922, S. 255. — Moulton, J. Am. Cer. Soc. 1922, S. 823. — Hull, Blast Furn. and Steel Pl. 1922, S. 100. — Dowell, Blast Furn. and Steel Pl. 1923, S. 22. — Edwards, Blast Furn. and Steel Pl. 1923, S. 100. — Iron Tr. Rev. 1923, Nr. 25. — Ker. R. 1924, S. 337. — Tonz. 1924, S. 549. — Davis, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 1183. — Schurecht u. Douda, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 1232. — Schwartz u. Gorton, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 1094. — McDowell, Blast Furn. 1923, S. 525. — Chem. Age Metall. Sect. 1924, S. 10. — Foundry 1925, S. 598. — Iron Age 1925, S. 612. — Thewes, Iron Tr. Rev. 78, 1926, Nr. 8, S. 508, 513; Nr. 10, S. 38; s. a. <sup>10)</sup>, <sup>24—34)</sup>, <sup>104)</sup>, <sup>163)</sup>.

<sup>44)</sup> McDowell u. Howe, Mining J. 1919, S. 158; St. u. Eis. 1920, S. 163. — Cornell, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 670. — Harrison, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 698. — Williams, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 681. — Willmer, Feuerfest 1925, S. 71. — Davis u. Bole, Ker. R. 1925, S. 14; St. u. Eis. 1924, S. 1255; s. a. <sup>10)</sup>, <sup>24—34)</sup>, <sup>104—163)</sup>.

<sup>45)</sup> Muhlhäuser, Metall u. Erz 1919, S. 323. — Bab-

cock, J. Am. Cer. Soc. 1919, S. 81. — Audley, Tr. Cer. Soc. XIX, 1919/20, S. 43; Tonz. 1920, S. 1158. — Tonz. 1920, S. 168, 310. — Stone, J. Am. Cer. Soc. 1922, S. 597. — Endell u. Steger, Metall u. Erz 1923, S. 321. — O'Harrar, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 1180. — Sp. 1925, 59; s. a. <sup>10</sup>), <sup>24—34</sup>), <sup>104—103</sup>).

<sup>96</sup>) Andere Metallindustrien: Anderson, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 1090. — Gillett, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 596. — Pyne, J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 1188; s. a. <sup>10</sup>), <sup>24—34</sup>), <sup>104—103</sup>).

<sup>97</sup>) Greaves-Walker, Chem. and Met. Engg. 1920, S. 933; Techn. Ztschr. 1920, Nr. 51/52, Bl. 14, Nr. 10968. — Iron and Coal Tr. Rev. 1920, 616. — Chem. and Met. Engg. 1920, S. 769. — Ker. R. 1921, S. 69. — Tonz. 1921, S. 71. — Williams, J. Am. Cer. Soc. 1923, 753; Foundry 1923, S. 433; Ker. R. 1923, S. 279. — Campbell, Brick and Pott. Tr. J. 1923, S. 165. — Gosrow, Chem. and Met. Engg. 1923, S. 288. — Gosrow, Foundry Tr. J. 1924, S. 188; s. a. <sup>10</sup>), <sup>24—34</sup>), <sup>104—103</sup>).

<sup>98</sup>) Howe, Cement Mill Quary 1924, S. 35; Zement 1924, S. 247. — Feuerfest 1925, Heft 9. — Endell, Ff. Materialien i d. Zementindustrie, Charlottenburg 1919. — Dtsche Töpferei u. Zgl.-Z. 1922, S. 290. — Feuerfest 1925, S. 114; s. a. <sup>10</sup>), <sup>24—34</sup>), <sup>104—103</sup>).

<sup>99</sup>) Leather, Brick and Pott. Tr. J. 1918, S. 134. — Rees, Gas. J. 1919, S. 700; St. u. Eis. 1920, S. 61; Techn. Ztschr. 1920, Nr. 45/46, Bl. 10, Nr. 10196. — Graham, J. of Gas. 1919, S. 75; J. f. Gasbel. 1920, S. 224. — Hancock, Iron and Coal Tr. Rev. 1919, S. 370. — Rees, Tonz. 1921, S. 28. — Harvey u. McGee, J. Am. Cer. Soc. 1921, S. 474. — Gill, Tr. Cer. Soc. XXII, 1922/23, S. 377. — Rees, The Brit. Clayw. 1922, S. 130. — Pulfirich, Tonz. 1923, S. 271. — Harston, Gas J. 1924, S. 530; Gas World 1924, S. 444. — Greaves-Walker, Gas-Age-Record. 1924, S. 567; Feuerfest 1925, S. 83. — Junius, Brennst.-Chem. 1925, S. 139. — Litinsky, Feuerfest 1925, S. 37, 65. — Ludwig, V. D. I.-Z. 1925, S. 528; s. a. <sup>10</sup>), <sup>24—34</sup>), <sup>104—103</sup>).

<sup>100</sup>) Tonz. 1925, S. 1177. — Endell, Glückauf 1925, S. 1177. — Steinhoff, Ztrbl. d. Hütten- u. Walzwerke 1925, S. 116. — Chapman, Fuel in Science and Practice 1925, S. 396. — Felte, National Enginéer 30. Bd. 2, S. 65; Ztrbl. d. Hütten- u. Walzwerke 1926, H. 21/22. — Lulofs, Combustion 14, Bd. 1; Ztrbl. d. Hütten- u. Walzwerke 1926, H. 21/22. — A. n. Eng. 141, 1926, Nr. 3654, S. 819. — Tigerschiöld, Meddelande av. Ingenjörs Vetenskaps Akademien 1926, Nr. 54. — Petri, Arch. f. Wärmewirtsch. 1926, S. 39. — Rosin, Arch. f. Wärmewirtsch. 1926, S. 3; s. a. <sup>10</sup>), <sup>24—34</sup>), <sup>104—103</sup>).

<sup>101</sup>) Bleininger, J. Am. Cer. Soc. 1914, S. 15; Sp. 1923, S. 410. — Rees, J. Soc. Glass Techn. 1918, S. 253. — Tr. Faraday Soc. 1918, S. 190. — J. Soc. Glass. Techn. 1917, S. 109. — Siebel, Tonz. 1920, S. 303. — Scholes, J. Am. Cer. Soc. 1920, S. 498. — Allen, The Brit. Clayw. 1920, S. 172; Tonz. 1920, S. 385, 410, 430, 458; Ker. R. 1920, S. 153, 167, 190, 215. — Loomis, J. Am. Cer. Soc. 1922, S. 102. — Bellamy, J. Am. Cer. Soc. 1922, S. 157. — The Brit. Clayw. 1922, S. 79. — Clark u. Forsyth, J. Am. Cer. Soc. 1922, S. 146. — Ker. R. 1923, S. 671. — Uneno, Rep. Research Labor. of the Asahi Glass Co. 1923, S. 67. — Cer. Industry 1923, S. 170. — Reed, J. Am. Cer. Soc. 1924, S. 459. — Brown, Ber. d. D. K. G. 5, 169 [1924]. — Glastechn. Ber. 1924, II, S. 46. — Endell, Sp. 1924, S. 321, Vortr. v. d. D. Glast. Ges., Berlin 23. V. 1924, (Literatur); ders., Die Glasindustrie 1925, Nov.-Heft. — Schnurpfeil, Feuerfest 1925, S. 17, 46; s. a. <sup>10</sup>), <sup>24—34</sup>), <sup>104—103</sup>).

<sup>102</sup>) Singh u. Brown, J. Am. Cer. Soc. 1918, S. 716; Sp. 1923, S. 67. — Heinicke, Ber. d. Techn.-Wissensch.-Abtlg. 4, 10 [1918]. — Steger, Ber. d. D. K. G. 2, 142 [1921]; 5, 87 [1924]. — Simcoe, J. Am. Cer. Soc. 1921, S. 393; Ker. R. 1921, S. 518. — Singh, Ker. R. 1923, S. 241. — Außerdem Dorfner, Vortr. v. d. D. K. G. in Coburg 1925, Ber. d. D. K. G. 7 [1926/27]; s. a. <sup>10</sup>), <sup>24—34</sup>), <sup>104—103</sup>).

<sup>103</sup>) Bried, C. r. 1918, S. 776; The Iron Age 1918, S. 270. — Rengade, C. r. 1890, S. 123; C. r. 1916, S. 948; C. r. 1917, S. 218; C. r. 1918, S. 764. — Brick and Pott. Tr. J. 1918, S. 167, 203. — Enzenauer, St. u. Eis. 1920, S. 1326. — Hornung, J. Am. Cer. Soc. 1920, S. 69; Tonz. 1920, S. 740. — Middleton, Tr. Cer. Soc. XXII, 1922/23, S. 169; Ker. R. 1923, S. 42. — Emery, Gas World 1924, S. 678; Gas J. Suppl. 1924, (9. VII.). — Bia, Gas World 1924, S. 19; Coking Sect. 1924, (1. XI.). — Pretsch, Feuerfest 1925, S. 80. — Endell, Stahlwerksausschuss, Ber. Nr. 79 d. V. D. Eishl.; s. a. <sup>10</sup>), <sup>24—34</sup>), <sup>104—103</sup>), bes. <sup>28</sup> u. <sup>35c</sup>).

<sup>104</sup>) Tonz. 1901, S. 706.

<sup>105</sup>) Ber. über die 27. ord. Hauptversamml. d. Ver. deutsch. Fabriken feuerf. Produkte, Berlin 1907, S. 54; vgl. auch Kerls Handbuch der ges. Tonwarenind. 1907, S. 847.

<sup>106</sup>) J. Am. Cer. Soc. 1920, S. 541.

<sup>107</sup>) J. Am. Cer. Soc. 1922, S. 888; Ref. Ker. R. 1923, S. 541.

<sup>108</sup>) La Cér. (1923), 167 f., 424 f.; Ref. Ker. R. 31, 439 [1923]; Chem. Ztbl. (1923), IV, S. 406.

<sup>109</sup>) Z. ang. Ch. 1905, S. 49.

<sup>110</sup>) La Cér. 1922, S. 33; Chaleur et Ind. 1922, S. 965; Ref. Tonz. 1923, S. 562.

<sup>111</sup>) Ref. Tonz. 1910, S. 633; Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüf.-Amt, Gr. Lichterfelde 1910, S. 31 ff.

<sup>112</sup>) Tr. Am. Cer. Soc. 1905, S. 185 f., 448 f.

<sup>113</sup>) Tr. Am. Cer. Soc. 1910, S. 337; 1911, S. 210; 1912, S. 39. — Ref. Sp. 1911, S. 360/361; 1912, S. 213/14. — Ker. Ztbl. 1911, S. 96; 1912, S. 41. — Tonz. 1911, S. 490; 1912, S. 815. — St. u. Eis. 1912, S. 26, 1503. — J. f. Gasbel. u. Wass.-Vers. 1912, S. 1920.

<sup>114</sup>) Tr. Am. Cer. Soc. 1912, S. 391 f.; Tonz. 1913, S. 44.

<sup>115</sup>) Fulton, Tr. Am. Cer. Soc. 16, 386 [1914].

<sup>116</sup>) Tr. Am. Cer. Soc. 1917, S. 453.

<sup>117</sup>) Tr. Am. Cer. Soc. 1917, S. 457; vgl. a. Kai-Ching-Lu, Ker. R. 1926, S. 232.

<sup>118</sup>) Met. Chem. Eng. 1918, S. 18.

<sup>119</sup>) Met. Chem. Eng. 25, 162 [1921].

<sup>120</sup>) Met. Chem. Eng. 22, 109/10; Ref. Chem. Ztbl. (1921) II, S. 67.

<sup>121</sup>) J. Am. Cer. Soc. 3, 448, 1920.

<sup>122</sup>) Rev. Mat. Constr. Tr. Publ. No. 137, 25 B, 1921.

<sup>122a</sup>) Vortr. geh. auf der Hauptvers. d. D. K. G. in Coburg (1925); Ber. d. D. K. G. VII, 1926/27; Z. f. Elektrochemie 1926, S. 378.

<sup>123</sup>) J. Am. Cer. Soc. 3, 155 [1920]; Tonz. 1921, S. 518.

<sup>124</sup>) Journ. Am. Cer. Soc. 4, 759/770 [1921].

<sup>125</sup>) Chem. Tr. J. 1922, S. 262; Tonz. 1922, S. 593.

<sup>126</sup>) Refractories for the Steel Plant, New York 1921; Tonz. 1923, S. 212.

<sup>127</sup>) Bleininger u. Teetor, Tr. Am. Cer. Soc. 1913, S. 328; Sp. 1917, S. 173; Kinnison, Tr. Am. Cer. Soc. 1915, S. 130; Kinnison, Ker. R. 1920, S. 269, 293. — Krüger, St. u. Eis. 1918, S. 1201. — Loomis, U. S. Bur. Stand. Techn. Pap. 1920, S. 159. — Lony, J. Am. Cer. Soc. 1920, S. 626. — Wilson, J. Am. Cer. Soc. 1921, S. 835. — Curtis, Tr. Cer. Soc. XXII, 1922/23, S. 199. — Sp. 1922, S. 431. — Hartmann u. Koehler, Tr. Am. Electroch. Soc. 1922, S. 457; Chem. Ztbl. 1923, I, 2, S. 1107. — Eng. and Iron Tr. Advertiser 54 [1923]. — Bull. Cleveland Inst. 2, 687 [1923]. — Maitignon, C. r. 1923, S. 1290; Chem. Ztbl. 1924, S. 885; Ker. R. 1924, S. 671. — Brown, Feuerfest 1925, S. 25, 48, 67. — Geller u. Pendergast, J. Am. Cer. Soc. 1925, S. 441; Ber. d. D. K. G. 6, 135 [1925].

<sup>128</sup>) J. Am. Cer. Soc. 1923, Nr. 3, Bull. 1923, S. 29.

<sup>129</sup>) Rice, J. Am. Cer. Soc. 6, 525/547 [1923]; Ref. Ker. R. 31, 174 [1923].

<sup>130</sup>) J. Am. Cer. Soc. 6, 361 [1923].

<sup>131</sup>) J. Am. Cer. Soc. 8, 313/8 [1925].

<sup>132</sup>) J. Am. Cer. Soc. 7, 34/51 [1924].

<sup>133</sup>) J. Am. Cer. Soc. 7, 663/9 [1924]; Techn. Pap. Bur. Stand. 1925, S. 97 f.

<sup>134</sup>) J. Am. Cer. Soc. 8, 441/51 [1925].

<sup>135</sup>) J. Am. Cer. Soc. 1925, S. 319 f.

<sup>136</sup>) (l. c.).

<sup>137</sup>) Am. Ges. f. Mat.-Prüf. Normen, Proceed. A. S. T. M. XIII (1913). — Ref. Tonz. 1923, S. 544. — A. S. T. M. Standard issue 1921, S. 617. — J. Am. Cer. Soc. 5, 71 ff. [1922]. — Ref. Tonz. 1923, S. 171. — K. R. 1923, S. 121. — Bur. Stand. Techn. Pap. 7. — Ref. Tonz. 1923, S. 544. — Tonz. 1923, S. 171/2.

<sup>138</sup>) J. Am. Cer. Soc. 1923, S. 1098/1111.

<sup>139</sup>) Engineering 1917, S. 396. — Echo de Mines 1917, S. 471. — Rev. Met. 1918, S. 511 ff. — C. r. 1919, S. 495 ff. — Ref. La Cér. 1920, S. 132. — Phys. Ber. 1920, S. 277.

<sup>140</sup>) Cér. 23, 177 [1920]. — Tr. Cer. Soc. XXI, 1921/22, S. 44, 56. — Ref. Sps. 1922, S. 157 f. — Tonz. 1922, S. 561. — St. u. Eis. 1922, S. 342.

<sup>141</sup>) Cér. 25, 308 [1922].

<sup>142</sup>) Tr. Cer. Soc. XVII, 1917/18, S. 324. — Mellor u. Emery, I. c., S. 310. — Ref. Ker. R. 1923, S. 527.

<sup>143</sup>) Vgl. a. Brick 52, 771 [1918].

<sup>144</sup>) Tr. Cer. Soc. XXII, 1922/23, S. 11/37.

<sup>145</sup>) Tr. Cer. Soc. XXIII, 1923/24, S. 217/33; XXIV, 1924/25, S. 170; Ber. d. D. K. G. 6, 84 [1925/26]. — La Cér. 1926, S. 553.

<sup>146</sup>) Tr. Cer. Soc. XXIV, 1924/25, S. 216/27.

<sup>147</sup>) (I. c.).

<sup>148</sup>) St. u. Eis. 1921, S. 6 f.; 1923, S. 361 f. — Ber. d. D. K. G. 2, 73 [1921].

<sup>149</sup>) Technik Tidskrift 1922, S. 143 f. — Ber. d. D. K. G. 3, 53 [1922]. — Ref. Tonz. 1923, S. 562. — J. Am. Cer. Soc. 5, 170 [1922].

<sup>150</sup>) Ber. d. D. K. G. 3, 1 [1922]; vgl. Helsler, Sps. 1926, S. 206.

<sup>151</sup>) Ber. d. D. K. G. 3, 250 [1922].

<sup>152</sup>) Vgl. a. Tonz. 1922, S. 561.

<sup>153</sup>) Ber. d. D. K. G. 5, 192 [1923/24]. — Tonz. 1923, S. 411, 421.

<sup>154</sup>) Ker. R. 1924, S. 761. — Vortr. 15. 7. 1924 in Klingenberg (Tonitag). — Vortr. geh. a. d. 7. Bundestag d. Bd. dtsch. Fabr. ff. Frz. 20. VI. 1924 in München. — Ber. d. D. K. G. 5, 65 [1924]. — Feuerfest 1925, S. 35. — Tonz. 1925, S. 879. — Chem. Ztg. 1925, S. 221 d. Chem. Techn. Übersicht. Außerdem Ker. R. 1926, S. 430. — Tonind.-Kal. 1926, S. 33/54. — Hirsch, Der Erweichungsversuch u. seine Möglichkeiten. Sonderdruck d. Verl. d. Ker. R. 1924.

<sup>155</sup>) Tonz. 1923, S. 801. — Ker. R. 1924, S. 14.

<sup>156</sup>) Tonz. 1924, S. 109/10. — V. D. I.-Z. 1925, S. 1095.

<sup>157</sup>) Arch. Wärmewirtsch. 6, 241/2 [1925], Nr. 9. Diss. Dr.-Ing. H. Salimang, Aachen [1925].

<sup>158</sup>) Ker. R. 1925, S. 395. — St. u. Eis. 45, 1733/9 [1925], S. 1777/81.

<sup>159</sup>) Feuerfest 1, 27/9 [1925].

<sup>160</sup>) Gewerbeleib 104, 22/4 [1925]. — Glastechn. Ber. 1924, Bd. II, Heft 6, S. 123.

<sup>161</sup>) Winkelmann u. Schott, Ann. d. Phys. 51, 730 [1894]; W = thermischer Widerstandskoeffizient, Z = Zugfestigkeit, a = linearer Wärmeausdehnungskoeffizient, E = Elastizitätsmodul, λ = Wärmeleitfähigkeit, s = spez. Gewicht, c = spez. Wärme.

<sup>162</sup>) Steger, Ber. d. D. K. G. 2, 150 [1921]; Ber. Nr. 52 Werkstoffausschuß; Ber. d. Fachaussch. d. V. D. Eisenhüttenl. — Singer, Ber. d. D. K. G. 4, 49, 169 [1923].

<sup>163</sup>) Steger, Sps. 1924, S. 310.

<sup>164</sup>) Endell u. Steger, Glastechn. Ber. IV [1926], Heft 2.

<sup>165</sup>) Tonz. 1926, S. 477.

<sup>166</sup>) Winkelmann u. Schott, Ann. d. Phys. 51, 731 [1894]. — Purdy u. Potts, Tr. Am. Cer. Soc. 1911, S. 431; Ker. R. 1912, S. 570. — Mayer u. Havas, Sps. 1911, S. 188, 207, 220; Sps.-Kal. 1923, S. 31. — Rieke, Fachbücher d. Ker. R., Berlin 1914. — Rieke u. Steger, Sps. 2, 442, 458 [1914]; Ker. R. 1914, S. 143, 155. — Singer, Ber. d. Techn.-Wissensch.-Abtlg. d. Verb. ker. Gewerke III, 40 [1917]. — Krebs, Z. f. phys. Unt. 1919, S. 133; Phys. Ber. 1920, S. 452. — English u. Turner, J. Soc. Glass. Techn. IV, 115 [1920]; Glastechn. Ber. I, 46 [1923]. — Peters u. Cragoe, J. Franklin Inst. 190, 567 [1920]; Chem. Ztbl. II, 352 [1921]. — Greey, Tr. Cer. Soc. XXI, 1921/22, S. 394. — Howe u. Ferguson, J. Am. Cer. Soc. 1921, S. 32. — Piccard u. Baekhaus, C. r. Soc. Suisse de Phys. Arch. Sc. Ph. A. Nat. 1919, S. 550; Phys. Ber. 1920, S. 718. — Pietenpol, Chem. and Met. Engg. 1920, S. 876; Techn. Ztsch. 1920, Nr. 51/52, Bl. 4, Nr. 10837. — Wright, J. opt. Soc. 1921, S. 453; Chem. Ztbl. 1922, II, S. 1058. — J. Soc. Chem. Ind. 1922, S. 3291. — Tr. Cer. Soc. XXI, 1921/22, S. 72. — Kohl, Ber. d. D. K. G. 3, 303 f [1922]. — Chem.-Z. 1923, S. 147. — Le Chatelier, Le Verre 1923; Ker. R. 1923, S. 230. — Singer, Ber. D. K. G. 4, 49 [1923]. — Merrit, Sc. Pap. Bur. St. 1924, Nr. 485; Tonz. 1924, S. 1134. — Ker. R. 1924, S. 258, 686 (dort Literatur). — Hirsch u. Pulfrich, Tonz. 1925, S. 452; s. a. 17), 21), 22).

<sup>167</sup>) Gary u. Rieke, D. K. G. 3, 5 [1922]. — Rieke, Ker. R. 1917, S. 259. — Physikalische Tabellen in Singer, Keramik, S. 472 f. — Singer, V. D. I.-Z. 1923, Nr. 24; Neue physikalische Ziffern keramischer Massen, Ber. d. D. K. G. IV, 1923/24, S. 164 f.; s. a. 15), 17), 21).

<sup>168</sup>) Tonz. 1920, S. 573. — Kallauner u. Barta, Sps. 1921, S. 301, 316; u. Fiser, Sps. 1921, S. 421; u. Barta, Sps. 1923, S. 301, 310. Vgl. auch Tonz. 1926, S. 284; s. a. 41), 84).

<sup>169</sup>) Pukall, s. 38; außerdem 11).

<sup>170</sup>) D. R. P. ang.

<sup>171</sup>) Durch die Firmen Staatl. Porz.-Man. in Berlin (D. R. P. Nr. 403 405) und Porz.-Fabrik Ph. Rosenthal & Co., A.-G.

<sup>172</sup>) Thormann, Chem. Ztg. 1925, S. 20, D. R. P. Nr. 409 192 (Ultrafiltergeräte nach Bechhold-König).

<sup>173</sup>) D. R. G. M. Nr. 921 211 von Meyer-Frankfurt a. M.

<sup>174</sup>) Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung. 3. Jahrg., Teil A, Heft 3.

<sup>175</sup>) Lunge, Z. ang. Ch. 1906, Heft 25. — Heintz, Z. ang. Ch. 1906, S. 705. — Singer, V. D. I.-Z. 1925, S. 789.

<sup>176</sup>) D. R. P. Nr. 286 122, 292 600, 297 379, 298 131.

<sup>177</sup>) Lindner, V. D. I.-Z. 1905, S. 1301. — Plath, Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1906, S. 1; Z. ang. Ch. 1907, S. 44. — Schulze-Pillot, Z. ang. Ch. 1907, S. 51. — Plath, Z. ang. Ch. 1907, S. 1186. — Willhelmi, Z. ang. Ch. 1911, S. 975. — Müller, Z. ang. Ch. 1921, S. 291; 1923, S. 445. — Friedmann, Steinzeugmaschinen (Sonderdruck der Deutsche Ton- u. Steinzeug-Werke A.-G.). — Singer, dass. — Meyer (Salzsäuretourell) Chem. Z. 1926, S. 8. D. R. P. 353 553, 378 559.

<sup>178</sup>) Erzeugnisse der Fabriken: Staatl. Porz.-Man. in Berlin, Porz.-Fabr. Ph. Rosenthal A.-G. (nach Meyer, Frankfurt a. M.) und Porzellanfabrik Haldenwanger. — St. P.-M., Berlin: D. R. P. 403 405 Porzellanfiltriertiegel, D. R. P. 409 192 Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König, D. R. G. M. 913 567 Heizbare Nutsche, D. R. G. M. 940 593 Nutsche, D. R. G. M. 952 775 Brenner; Haldenwanger: D. R. G. M. 938 017 Nutschentrichter, D. R. G. M. 920 445 Poröser Filterkonus mit oder ohne Stäbe; vgl. A. Chem.-Z. 1926, S. 305. — Nutsche a. Porz., Keramos 1926, S. 206. — Moser u. Maximowicz, Chem.-Z. 1926, S. 336. Vgl. a. Chem.-Z. 1926, S. 496. — Moser u. Maximowicz, Ker. R. 1926, S. 466.

<sup>179</sup>) D. R. P. 415 767 Deutsche Ton- u. Steinzeug-Werke A.-G.; vgl. auch Singer, Z. ang. Ch. 1926, S. 711. — Singer, Tonz. 1926, S. 713.

### Berichtigung zu der Mitteilung: „Über das Kohlensuboxyd“<sup>1)</sup>.

Von O. DIELS, Kiel.

(Eingeg. 13. Sept. 1926.)

Von den Entdeckern des Mellitsäureanhydrids  $C_{12}O_9$  H. Meyer und K. Steiner<sup>2)</sup> ist im Texte der obigen Mitteilung nur der erste genannt worden, während in der zugehörigen Fußnote beide Namen angeführt sind. Es sei ausdrücklich festgestellt, daß dieser möglicherweise zu falschen Auffassungen führende Umstand lediglich durch ein Versehen bei der Niederschrift verursacht worden ist.

Schwerer wiegt ein zweites Versehen: In der Mitteilung ist die Beobachtung, daß sich bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kohlensuboxyd kleine Mengen von Kohlensuboxyd bilden, E. Ott zugeschrieben worden, der darüber — als einer neu von ihm entdeckten Reaktion — im vorigen Jahre berichtet hat<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 39, 1025 [1926].

<sup>2)</sup> H. Meyer und K. Steiner, Ber. 46, 813 [1913].

<sup>3)</sup> E. Ott, Ber. 58, 772 [1925].