

chemischen Problemen wird auch ganz sicherlich sehr wesentlich dazu beitragen können, den jungen Chemiker vor der Gefahr der Einseitigkeit zu bewahren und ihn dazu führen, auch das Ausland richtiger als es früher wohl vielfach geschehen ist, einzuschätzen. Mit Recht hat auch C. Duisberg in seiner vielerörterten großen Rede auf der Dresdener Tagung des Reichsverbandes der deutschen Industrie am 3. Sept. 1926 davor gewarnt, „daß wir uns so gerne als die Lehrmeister des Auslandes aufspielen“. Besser wäre es, meint Duisberg mit vollem Recht, wenn wir selbst etwas mehr vom Auslande lernen wollten. Diese Rede Duisbergs scheint mir überhaupt eine ganze Reihe von Fragen aufzurollen, von denen auch ein jeder Chemiker auf der Hochschule etwas hören sollte. Die Beschäftigung mit den Auslandsfragen wird endlich vielleicht auch manchen Chemiker dazu veranlassen, eine sehr wünschenswerte Vermehrung seiner sprachlichen Kenntnisse anzustreben, um besser in der Lage zu sein, die Originalveröffentlichungen des Auslandes ständig zu verfolgen. Auch auf diesem Gebiet gilt es ganz zweifellos in Deutschland noch sehr viel nachzuholen, um nicht gegenüber anderen Völkern ins Hintertreffen zu geraten.

Auch die Patentfragen gehören wenigstens in den Grundzügen zum Gebiet der Wirtschaftskemie. Auch hier dürfte es jedoch ebensowenig ohne Kenntnis der französischen und englischen Sprache möglich sein, auf der Höhe zu bleiben. Selbstverständlich wird es niemals das Ziel des wirtschaftskemischen Unterrichts bilden, etwa eine Vorschule für Patentanwälte ins Leben zu rufen, sondern es wird genügen, wenn man an der Hand so vorzüglicher Bücher, wie z. B. des Werkes von J. Ephraim über das chemische Patentrecht den jungen Chemiker etwas näher in das Gebiet des Patentwesens und des gesamten Verkehrsrechts einführt und ihm dann weitere Anregungen zu systematischem Studium dieser besonders für den Chemiker so wichtigen Fragen zu geben vermag.

Unentbehrlich erscheint endlich auch für den Unterricht in Wirtschaftskemie die Veranstaltung gut vorbereiteter Exkursionen in technische Betriebe, staatliche und private Forschungs- und Unterrichtsinstitute, Untersuchungsämter usw., wobei es naturgemäß ebensowenig die Aufgabe sein kann, in kurzer Zeit alle Zweige der chemischen Technik kennenzulernen. Hauptziel der Exkursionen muß vielmehr in allen Fällen das Bestreben sein, dieselben so ertragreich wie möglich für den einzelnen wie für die Gesamtzahl zu gestalten. Nach dem Vorbild eines Clausthaler Kollegen habe ich deshalb wiederholt mit gutem Erfolge einzelne Teilnehmer der Exkursion zu schriftlichen Berichten veranlaßt, deren Wert naturgemäß ein sehr verschiedener war, die aber insgesamt doch Zeugnis von dem aufmerksamen Interesse der Teilnehmer an der Besichtigung ablegten. Solche Exkursionen, wie auch der wiederholte Besuch der Ständigen Ausstellung für Arbeiterwohlfaht in Charlottenburg gaben ferner auch die Möglichkeit, gewisse Einblicke in das soziale Leben der Arbeiter und Angestellten zu gewinnen, die Fragen der Sicherheitsmaßnahmen und Schutzmaßregeln gegen Unfall und Krankheit zu behandeln und endlich, was keineswegs unterschätzt werden darf, den geistigen Zusammenhang zwischen den Studierenden der Chemie mit den Vertretern anderer Fächer, vor allem den Volkswirtschaftlern und Juristen, zu fördern.

Die Beziehungen der Wirtschaftskemie zur ange-

wandten Chemie auf der einen und zur Volkswirtschaftslehre auf der anderen Seite machen es verständlich, und auch durchaus wünschenswert, daß solche Vorlesungen nicht nur von Chemikern, sondern auch von Volkswirten und Juristen besucht werden. Wenn man bedenkt, daß die Zahl der Juristen, die in der chemischen Industrie hervorragende Stellungen einnehmen (ganz abgesehen von den Patentanwälten, die zum Teil aus den Kreisen der Juristen, zum Teil aus den Kreisen der Techniker hervorgehen), zur Zeit eine keineswegs geringe ist, so wird man ohne weiteres begreifen, daß ein Unterricht in Wirtschaftskemie, der selbstverständlich in technischer Hinsicht nicht zu spezialistisch gehalten sein darf, in vielen Fällen sehr großen Nutzen stiften kann. Auch die zahlreichen Klagen der chemischen Industrie über ein zu geringes Verständnis der Verwaltungskreise für ihre mannigfachen Bedürfnisse würden allmählich aufhören, wenn die Zahl der Juristen mit besserer technischer und vor allem chemischer Vorbildung in Zukunft eine größere würde.

Langjährige Erfahrungen auf dem Gebiete der Wirtschaftskemie haben jedenfalls in mir die feste Überzeugung noch verstärkt, daß es gerade in jetziger Zeit besonders wünschenswert sei, daß auf mehreren Hochschulen, und zwar in gleicher Weise auf den Universitäten wie auf den Technischen Hochschulen, eine eifrigere Pflege dieses großen und interessanten Gebietes einsetzen würde, das zur Zeit noch in voller Entwicklung begriffen, der wissenschaftlichen Behandlung durchaus zugänglich erscheint. Dafür bedarf es aber vieler Kräfte, die sowohl über genügend chemisches Wissen wie über ausreichende volkswirtschaftliche Kenntnisse verfügen. Die Tatsache, daß die Fachgruppe für den technologischen Unterricht des Vereins deutscher Chemiker seit einigen Jahren ihren Namen in „Fachgruppe für chemische Unterrichtsfragen und Wirtschaftskemie“ umgeändert hat, kann gleichfalls als ein erfreuliches Zeichen dafür angesehen werden, daß die Erkenntnis von dem Nutzen und der Notwendigkeit der Wirtschaftskemie für den chemischen Hochschulunterricht auf dem Marsche ist. [A. 259.]

Die feuerfeste Industrie als chemisches Problem

von Dr. HANS HIRSCH, Berlin.

(Eingeg. am 1. Nov. 1926.)

Die Herstellung feuerfester Erzeugnisse steht mit der Chemie und Hüttenkunde in inniger Wechselwirkung. Alle Brennvorgänge, die Kraftherzeugung, die Metallgewinnung, die Chemie der hohen Temperaturen, sind ohne feuerfeste Baustoffe nicht denkbar.

In der ursprünglichen Form ist die Gestaltung der feuerfesten Steine ein einfacher Vorgang, gewissermaßen eine Verziegelung der Rohstoffe, wie diese sich unmittelbar darboten, und ein Brennen. In der zweiten Hälfte des vorigen und noch mehr in diesem Jahrhundert wurde die Zahl der verfügbaren feuerfesten Rohstoffe größer, und erfuhr die Vorbereitung starke Wandlungen; zur Zeit ist die feuerfeste Industrie in einer bedeutsamen Entwicklung begriffen, da einerseits durch die Kohlenstaubeuerung erhöhte Anforderungen auch an die Massenware gestellt werden, andererseits fieberhaft an der Vertiefung der Erkenntnis über die feuerfesten Rohstoffe und an der Verbesserung der Herstellungsverfahren gearbeitet wird.

Die feuerfeste Industrie ist, verglichen mit der allgemeinen Chemie, durch zwei für diese kaum geltende

Tatsachen gehemmt, erstens, daß sie ein nicht hochbezahltes Gut in großen Massen herzustellen hat, zweitens, daß sie noch immer hauptsächlich an den Zustand der natürlichen Rohstoffe gebunden ist, die in der Regel wegen des geringen Kaufwertes der fertigen Ware komplizierte Veredlung, vor allem chemische Vorbehandlung, nicht vertragen.

Die feuerfeste Industrie war bodenständig an Orten, wo sich gute feuerfeste Tone, Kaoline, Quarzstoffe vorfinden, erst in zweiter Linie wurde die Stelle des Verbrauchs oder die verkehrstechnisch günstige Lage für den Standort bestimmend. Grundstoff der feuerfesten Steinerzeugung ist nämlich nach wie vor der Ton als Kaolin, Schieferton, eigentlicher bildsamer Ton. Diese feuerfesten Tonrohstoffe enthalten in ihren reinsten Formen neben Tonerdesilicat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nur geringe Mengen Eisenoxyd, Titanoxyd und spurenweis Erdalkalien sowie Alkalien. Der Hauptunterschied

nach rechts abfallender Kieselsäuregehalt, entsprechend ein nach rechts steigender Tonerdegehalt, aufgetragen. Die Ordinate enthält die Temperaturen in Celsiusgraden. Die stark gezeichnete Kurve stellt die Schmelzpunkte nach amerikanischen Forschungen, insbesondere nach den neueren Arbeiten von Bowen und Greig¹⁾, dar. Es ist nur ein Eutektikum mit etwa 94,5 Kieselsäure und 5,5 Tonerde vorhanden, als dessen Bestandteile Kieselsäure (in Form von Cristobalit) und Mullit angenommen werden. Weder die Tonsubstanz ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), noch der früher als eutektische Bildung angenommene Sillimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$) und der Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) treten in der Schmelzpunktskurve klar hervor. Immerhin ist der Mullit durch den Knick in der Schmelzpunktskurve bei seinem inkongruenten Schmelzpunkt angedeutet. Der Mullit, in dem man neuerdings ein Gemisch von Sillimanit und Korund sieht, gilt als die beständigste Verbindung des Systems Tonerde-Kieselsäure. Das kommt durch die Inschriften der einzelnen Diagrammräume zum Ausdruck. Besonders bemerkenswert ist nun, daß die Reihe der Segerkegel, die in gestrichelter Kurve eingezeichnet sind, im Schmelzverhalten abweicht, weil keramische Massen keine eigentlichen Schmelzpunkte besitzen und bei tonigem Aufbau eher erweichen, als vollständige Lösung aller festen Teile eingetreten ist. Kieselsäure zeigt dagegen beim Schmelzen große Trägheit. Der Ast der Kegelschmelzpunktskurve, der die kieselsäurereichen Massen enthält, ragt deshalb weit über die wahren Schmelzpunkte hinaus. In diesen Teil fallen die Silicasteine. Die Segerkegel sind erst von Nr. 28 eingezeichnet, weil die an sich noch zu den feuerfesten zählenden Segerkegel 26 und 27 Calciumoxyd und Kaliumoxyd als Flußmittel enthalten. Von den praktischen Erzeugnissen enthält die linke Seite des Diagramms die aus Tonsubstanz bzw. Ton und Quarz bestehenden Massen, rechts die Ton und Tonerde enthaltenden, in denen die Tonerde beispielsweise als Bauxit, anderes tonerdereiches Mineral oder als geschmolzene Tonerde eingeführt ist.

Neben Ton und Kieselsäure sind noch wichtig die natürlichen Rohstoffe Magnesit,

Dolomit und weiterhin bestimmte Oxyde sowie Carbide.

So ergibt sich folgende Gruppierung der feuerfesten Erzeugnisse:

1. hochkieselsäurehaltige Erzeugnisse (z. B. Silica, hergestellt aus Quarziten und Kalk),
2. tonerdehaltige Erzeugnisse,
 - a) Tonsteine,
 - b) Schamotteerzeugnisse (aus rohem und gebranntem Ton),
 - c) Quarzschamotteerzeugnisse,
 - d) Tonerdeerzeugnisse (Tonmassen angereichert mit Tonerde oder Tonerdemineralien von höherem Tonerdegehalt als Ton, oder Tonerde mit Bindemitteln),
3. Erzeugnisse aus besonderen Oxyden wie Magnesia, Magnesia und Kalk, Chromoxyd, Zirkonoxyd.
4. Erzeugnisse aus Kohlenstoff und Carbiden.

Überblickt man das Rohstoffgebiet, das mit diesen bereits üblichen Erzeugnissen erschlossen ist, so ist un-

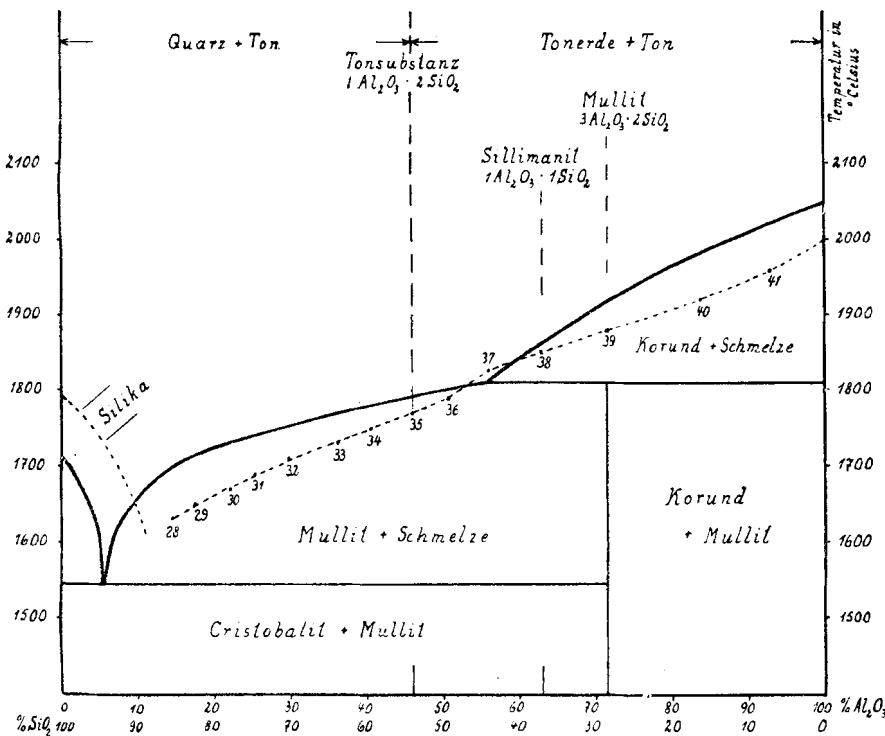


Fig. 1. Zustandsdiagramm Kieselsäure-Tonerde unter Berücksichtigung der Forschungen von Bowen-Greig.

zwischen den drei genannten Formen liegt in der Bildsamkeit. Der Schieferton ist steinartig und wird deshalb nur gebrannt im Sinne von Schamotte benutzt, der Kaolin ist wenig bildsam, und Ton sind eben die gut bildsamen, als Bindemittel geeigneten Sorten. Durch Vermehrung der Nebenbestandteile, natürliche Beimengung von Quarz oder Sand in verschiedener Kornfeinheit, entstehen aus dem reinen Ton die geringeren Sorten feuerfesten Tones, herunter bis zu solchen mit einer Feuerfestigkeit von Segerkegel 26. Als feuerfest werden nämlich noch immer die Tone bezeichnet, deren Kegelschmelzpunkt, verglichen mit Segerkegeln, zwischen Segerkegel 26 und 36 liegt.

Durch Anreicherung mit Tonerde ergeben sich die bezüglich der Feuerfestigkeit höherstehenden Spezialmassen, für die der Ton Nebenbestandteil wird bzw. ganz entbehrlich sein sollte. Die näheren Beziehungen, vor allem das Verhältnis zu den Segerkegel-Schmelzpunkten wird durch das Schmelzpunktsdiagramm des ganzen Systems Kieselsäure-Tonerde (Fig. 1) enthüllt. In dem Diagramm ist auf der Abszisse ein von links

¹⁾ Amer. Journ. of Science (5), 11, 459—472 [1926], Trans. Amer. Cer. Soc. 7, 239—254 [1924].

mittelbar klar, daß für eine Fortentwicklung der feuerfesten Industrie, insbesondere für eine Veredlung der Ausgangsstoffe, die Mithilfe der Chemie notwendig ist. Natürlich muß diese Veredlung den wirtschaftlichen Möglichkeiten, die zusammenhängen mit dem Erfordernis der Massenerzeugung, angepaßt sein.

Bezüglich der Veredlung des Tones an sich ist die einfachste Maßnahme das Schlämmen, insbesondere angewandt bei kaolinartigen Rohstoffen und unter chemischem Einfluß gewandelt durch die Verwendung von Elektrolyten, vor allem Alkalien. Als verwandte Verbesserungsform ist zu denken an die Elektro-Osmose nach Schwerin, die aber bisher für allgemeine feuerfeste Zwecke und übliche Strompreise noch nicht wirtschaftlich genug ist.

Der zweite Schritt war die Einführung der Tonerde. Die zur Tonerdeherstellung dienenden chemischen Verfahren brauchen nicht besprochen zu werden, es ist nur zu erwähnen, daß zu dem alkalischen Verfahren nach Bayer neuerdings auch noch die Gewinnung mit saurem Aufschluß gekommen ist, z. B. nach Buchner mit Ammoniumbisulfat, die auch erfolgreich bei Tonen anwendbar ist. Die zunächst entstehende gegläute Tonerde wird selten verwandt, da ihre geringe Dichte stört. Mehr eingeführt hat sich die pyrochemisch erhaltene oder umgewandelte Tonerde. Gemeint ist hiermit die elektrische Schmelzung von Tonerde zu Elektrokorund, entweder aus reiner Tonerde oder aus Bauxit, einem mit Kieselsäure und Eisenoxyd verunreinigten Tonerdehydrat. Infolge der Reduktion durch die Elektrodenkohle ist es möglich, das Eisen bei der elektrischen Schmelzung zum großen Teil herauszuschaffen. Die geschmolzene Tonerde ist ein wichtiger feuerfester Rohstoff geworden und wäre es noch mehr, wenn sie nicht bisher zu teuer wäre und eine gewisse Erweichungsneigung zeigen würde, die namentlich den verunreinigten Formen anhaftet. Auf elektrischem Wege ist auch die Tonerdegewinnung aus Ton mit Verflüchtigung der Kieselsäure möglich, worauf Verfasser schon 1908²⁾ hingewiesen hat. Diesen Weg technisch zu vervollkommen, wäre eine dankenswerte Aufgabe des Elektrochemikers. Rein pyrochemisch ist die Entfernung der Kieselsäure aus Ton auch mit starker Erhitzung allein bei Gegenwart von Reduktionsmitteln versucht worden. Malinowsky will auf diese Weise künstlich Sillimanit, die Verbindung von Tonerde und Kieselsäure in gleichem Molekularverhältnis, herstellen³⁾.

Damit ist bereits angedeutet, wieweit die Chemie von der feuerfesten Industrie für die Gewinnung bevorzugter Kieselsäure-Tonerde-Komponenten benötigt wird. Die Herstellung von Sillimanit oder Mullit ist grundsätzlich auf zwei Wegen möglich, aus Ton und aus den Komponenten. Geht man vom Ton aus, so ist entweder Tonerde zuzusetzen oder Kieselsäure auszuschcheiden. Auf die erstere Art will beispielsweise Rebuffat⁴⁾ Sillimanit durch Brennen eines Gemisches von Kaolin und Tonerdehydrat bei 1400° erhalten haben. Dieses Verfahren bedeutet nichts anderes, als die Bereitung von Schamotte aus Ton und Tonerde oder Tonerde-mineralien, die schon sehr oft betrieben worden ist, in entsprechendem Verhältnis, wobei unwahrscheinlich bleibt, daß die angenommene Verbindung wirklich in

größerem Umfang entsteht. Sicherer ist das elektrische Zusammenschmelzen von Ton und Tonerde. Die Gegenform ist das Schmelzen von Kaolin mit Kohle oder Eisen im elektrischen Ofen, wobei Verflüchtigung der Kieselsäure oder Bindung des Siliciums in der Form des abtrennbaren Ferrosiliciums⁵⁾ erfolgen soll. Hierher gehört auch das Erhitzen von Ton in Gegenwart von Reduktionsmitteln nach Malinowsky. Die Vereinigung der Einzelkomponenten, Tonerde und Kieselsäure, gelingt durch Brennen, selbst bei Gegenwart von Mineralisatoren, nur schwer, vollständiger durch Zusammenschmelzen⁶⁾.

Einfacher ist die Herstellung aus natürlichen Mineralien, die das Molekularverhältnis des Sillimanits bereits besitzen, wie Andalusit, Cyanit und natürlichem Sillimanit⁷⁾. Andalusit ist in Kalifornien in größeren Mengen gefunden worden. Dieses Mineral geht beim Brennen ohne wesentliche Volumenänderung in Mullit über, kann deshalb auch ungebrannt verwandt werden. Der Cyanit, von dem ein großes Lager in Indien entdeckt worden ist, dehnt sich stark aus und muß deshalb bei etwa 1400° vorgebrannt werden. Für das deutsche Wirtschaftsgebiet sind entsprechende Vorkommen bisher nicht bekannt. Um so mehr ist der Ausbau der chemischen und elektrischen Verfahren erwünscht.

Und diese sind auch berufen, die Magnesitsteine zu vervollkommen. Nach dem üblichen Verfahren kann man bequem nur mit Magnesiten arbeiten, die einen beträchtlichen Eisengehalt, und zwar in besonderer Verteilung, enthalten. Überdies sind brauchbare Magnesite selten, namentlich in Deutschland, und deshalb ist schon angeregt worden, die Verteilung des Eisens im Magnesit durch Eisensalze bzw. Säurebehandlung⁸⁾ gleichmäßiger zu gestalten. Kalkbefreiung⁹⁾ soll durch Säurebehandlung möglich sein. Andererseits wird an der chemischen Herstellung von Magnesia aus Dolomit gearbeitet, die auf der Ausscheidung des Kalkes aus gebranntem Dolomit, z. B. mit Magnesiumchlorid oder Kohlensäure in Verbindung mit Alkalicarbonaten¹⁰⁾ beruht. Vor allem aber verspricht die Herstellung geschmolzener Magnesia¹¹⁾ große Vorteile. Es hat sich beispielsweise gezeigt, daß reine Magnesia hochgebrannt im Erweichungsverhalten bzw. der Standfestigkeit um mehrere 100° verbessert wird, verglichen mit üblichen Magnesitsteinen. Die bequemere und billigere Erreichung hoher Temperaturen für Gewinnung feuerfester Rohstoffe wird auch dem durch Buchner schon vor etwa 20 Jahren eingeführten Spinell eine allgemeinere Bedeutung verschaffen.

Schon diese Übersicht läßt erkennen, daß die feuerfeste Industrie in jedem Fall eine Befruchtung erfahren muß, wenn entweder die Chemie neue billigere Verfahren zur Gewinnung reiner Oxyde auffindet, entsprechend dem Siliciumcarbid andere Carbide erreichbar bzw. neue feuerfeste Stoffe geschaffen werden, oder die elektrische Schmelzung und Raffination durch Verbilligung des elektrischen Stromes und kontinuierliche Gestaltung des Prozesses leistungsfähiger wird. Das gilt beispielsweise für Zirkonoxyd und dessen Verbin-

⁵⁾ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1924, S. 46.

⁶⁾ Trans. Amer. Electric Soc. 46; Ref. Glastechn. Ber. 1925, S. 68.

⁷⁾ Journ. Amer. Cer. Soc. 1925, S. 407; Ref. Ber. Dtsch. Ker. Ges. 1925, S. 86.

⁸⁾ D. R. P. 432 105.

⁹⁾ D. R. P. 412 397.

¹⁰⁾ D. R. P. 288 262, ferner Stahl u. Eisen 45, S. 1360; Ref. Zentralbl. 1925 II, S. 1888 und D. R. P. 280 084, 280 738, 371 466.

¹¹⁾ D. R. P. 225 472.

²⁾ Bericht über die 28. Hauptversammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Erzeugnisse 1908, Ref. Tonind.-Ztg. 1908, S. 1625.

³⁾ Journ. Amer. Cer. Soc. 1920, S. 40; 1923, S. 674.

⁴⁾ Trans. Cer. Soc. 1921/22, I, S. 66; 1923/24, I, S. 14; Ref. Ber. Dtsch. Ker. Ges. 1922, Bd. 3, S. 42; Trans. Cer. Soc. 1924, S. 312.

dungen¹²⁾, wie überhaupt Zirkonoxyd, Thoriumoxyd und das im Chromitstein schon benutzte Chromoxyd, wenn sie bequemer zugänglich sind, eine große Rolle als feuerfeste Grundstoffe spielen werden.

Und nicht nur die Rohstoffseite ist vom Chemiker zu fördern, auch bezüglich der Verarbeitung und Aufbereitung der feuerfesten Massen ist vor allem der Chemiker zu schöpferischer Mitarbeit berufen. Die Grundform der Herstellung der eigentlichen Schamottesteine besteht in dem Vorbrennen des Tones zu Schamotte und Gestaltung der mit Ton oder anderem Bindestoff erhaltenen Masse durch Handarbeit oder Pressen, ist also rein mechanisch. Dabei hütete man sich zunächst, flußmittelartig wirkende Stoffe noch gesondert zuzugeben, um nicht die Feuerfestigkeit zu beeinträchtigen. Erst neuerdings glaubt man sich, in dem Bestreben, möglichst dichte Steine zu erhalten, über solche Bedenken hinwegsetzen zu können. So ist der Vorschlag aufzufassen, verglasend wirkende Salze, z. B. Fluoride¹³⁾, Calciumverbindungen, zuzufügen, der sich an das schon früher geübte Verfahren, alkalihaltige Gesteine in feingemahlener Form mit einzuarbeiten, anschließt. Als zweckmäßig ist der angedeutete Weg aber keineswegs zu bezeichnen. Viel richtiger ist es, die Aufgabe der Verdichtung durch geeignete Vorbehandlung ohne Änderung der Zusammensetzung zu erreichen. Formen dafür sind weitgehende Feinung des Tones oder der Schamotte vor dem besonderen Brennen zu Stückschamotte, besonders hohes Brennen der Schamotte bis zum Erweichen¹⁴⁾, Erzeugung besonders hochwertiger Schamotte aus feingemahlenem Schiefertone, der mit Kaolin gebunden ist.

Die weitgehende Zerteilung durch Feinmahlung zeigt bereits die Anwendung kolloidchemischer Grundsätze. Diesen entsprechend ist auch ein Zusatz von Alkalien zum Fördern der Dispergierung vorgeschlagen worden. In die Kolloidchemie fällt auch das Gießverfahren, das Gießflüssigmachen von grobkeramischen Massen durch Zusatz von Soda und Alkalien, das Weber in die feuerfeste Industrie eingeführt hat. Soda ist nur ein Beispiel verwendbaren Alkalis, neben der auch Wasserglas angewendet wird; zur Erleichterung der Verflüssigung werden hochmolekulare Stoffe, wie Humussubstanz, zugegeben, und schädliche, ausflockende Salze, wie Sulfate, vorher gebunden. Durch derartige Mittel ist es dann auch möglich, Tone, die infolge natürlicher Verunreinigungen schlecht gießbar sind, zu Gießmassen zu verwenden. Kolloidchemische Behandlung der Bindestoffe und weitgehende Feinmahlung eines Teiles des Magerungsgutes bieten auch die Möglichkeit, die Trockenfestigkeit von Schamottmassen soweit zu erhöhen, daß die Formlinge in ungebranntem Zustand genügend widerstandsfähig sind. Kommt dazu ein Aufbau des Versatzes, der die Brennschwindung möglichst klein hält, so sind die Bedingungen für die Verwendung ungebrannter Steine, also die Ersparung des gestalten Brandes in der feuerfesten Fabrik, gegeben.

Diese Möglichkeit einer besonderen Weiterentwicklung der feuerfesten Industrie ist mit angedeutet, weil sie für manche Anwendungszwecke Vorteile verspricht. In der Regel wird allerdings das Brennen der feuerfesten Steine nicht zu entbehren sein, da diesem nicht nur die Aufgabe der Verfestigung zukommt, sondern auch die weitere Aufgabe, alle Umwandlungsvorgänge,

deren die einzelnen Versatzstoffe fähig sind, vorweg durchzuführen, womit Raumbeständigkeit bei der praktischen Benutzung möglichst gesichert wird. Das Brennen erfolgt zumeist bei Temperaturen zwischen 1300 und 1500°. Je höher die Brenntemperatur liegt bzw. je länger der Brand wirkt, um so mehr werden die angedeuteten Veränderungen, beispielsweise die Schwindung, die Umwandlung des Quarzes, der Tonerdesilicate und der Tonerde beendet sein.

Förderlich für diese Vorgänge sind mineralisierend wirkende Stoffe. Deshalb ist ein geringer Flußmittelgehalt immer erwünscht, ist die Brennatmosphäre von Einfluß, da, um ein Beispiel zu nennen, das durch Reduktion entstehende Eisenoxydul ein stärkeres Flußmittel als Eisenoxyd ist. So erklären sich auch neuere Vorschläge, den Brennofen mit flüchtigen Verbindungen zu erfüllen oder Flußmittelstoffe kontaktartig wirken zu lassen¹⁵⁾.

Weiter ist die Verkittung durch zersetzliche Chloride, z. B. Aluminiumchlorid und Eisenchlorid, wodurch auch eine Eisenentfernung erreicht werden soll¹⁶⁾, und die Einarbeitung von Kohlenstoff, Zugabe von Bor- und Phosphorsäureverbindungen zu erwähnen.

Die hier besprochenen Maßnahmen sind zunächst für die sogenannten Schamottesteine, d. h. also die aus tonigen Rohstoffen aufgebauten feuerfesten Erzeugnisse gedacht, sie gelten aber sinngemäß auch für andersartige Massen. Besondere Ausführungsweisen werden später noch für das Silicaerzeugnis angegeben. Die kolloidisierende, Bildsamkeit schaffende Aufbereitung hat, wie noch angefügt werden mag, vor allem Bedeutung für die Verarbeitung der reinen Oxyde und deren Verbindungen, die keine flußmittelartig wirkenden Bindestoffe vertragen. Bei diesen ist besonders die zweckmäßige Vereinigung höchsten Vorbrennens bzw. Schmelzens mit Feinzerkleinerung angebracht und Zugabe von Mineralisatoren¹⁷⁾, soweit dabei den Anforderungen an Temperaturwechselbeständigkeit des Erzeugnisses Rechnung getragen werden kann. Als wichtigstes Erfordernis für derartige Erzeugnisse ist aber noch der Brennofen zu schaffen, der weit höhere als bisher beherrschte Temperaturen — und auch bei neutraler oder oxydierender Flammenatmosphäre — zu liefern vermag.

Diese Gedankengänge sind nicht abzuschließen, ohne daß auch die Beziehungen der Prüfung feuerfester Erzeugnisse zu deren Verbesserung gewürdigt werden. Es ist klar, daß, solange man sich mit der chemischen Analyse und der sogenannten Feuerfestigkeit, nämlich dem Kegelschmelzpunkt im Vergleich mit Segerkegeln, begnügte, jegliche feineren Unterschiede unbeachtet bleiben mußten und sowohl Ansporn als auch Anhaltspunkte für den Fortschritt den oft zufälligen Beobachtungen bei der praktischen Benutzung überlassen waren. Da nun Erzeuger und Verbraucher nicht immer, wenigstens früher nicht, in erwünschter Weise Hand in Hand arbeiteten, bedeutete dieses Verfahren einen Umweg, der sowohl lang als auch in wirtschaftlichem Sinne unzweckmäßig war. Ganz anders vermag die Prüfung vorwärts zu helfen. Selbstverständlich werden die Prüfungsverfahren entsprechend den Anforderungen in der Praxis gewählt, aber ebenso selbstverständlich ist, daß sich nicht völlige Übereinstimmung erzielen läßt. In neuerer Zeit ist eine wesentliche Vermehrung der Prüfungsverfahren für feuerfeste Erzeugnisse erfolgt, und gleichzeitig ist es gelungen, das Prüfungswesen mehr nach praktischen Gesichtspunkten auszubauen.

¹²⁾ Ruff, Ber. Dtsch. Ker. Ges. 1924, S. 149 und D. R. P. 379 098.

¹³⁾ D. R. P. 380 623 und 403 175.

¹⁴⁾ Schweiz. Pat. 109 428.

¹⁵⁾ D. R. P. 398 158.

¹⁶⁾ Amer. Pat. 1 585 826/7. ¹⁷⁾ D. R. P. 413 773.

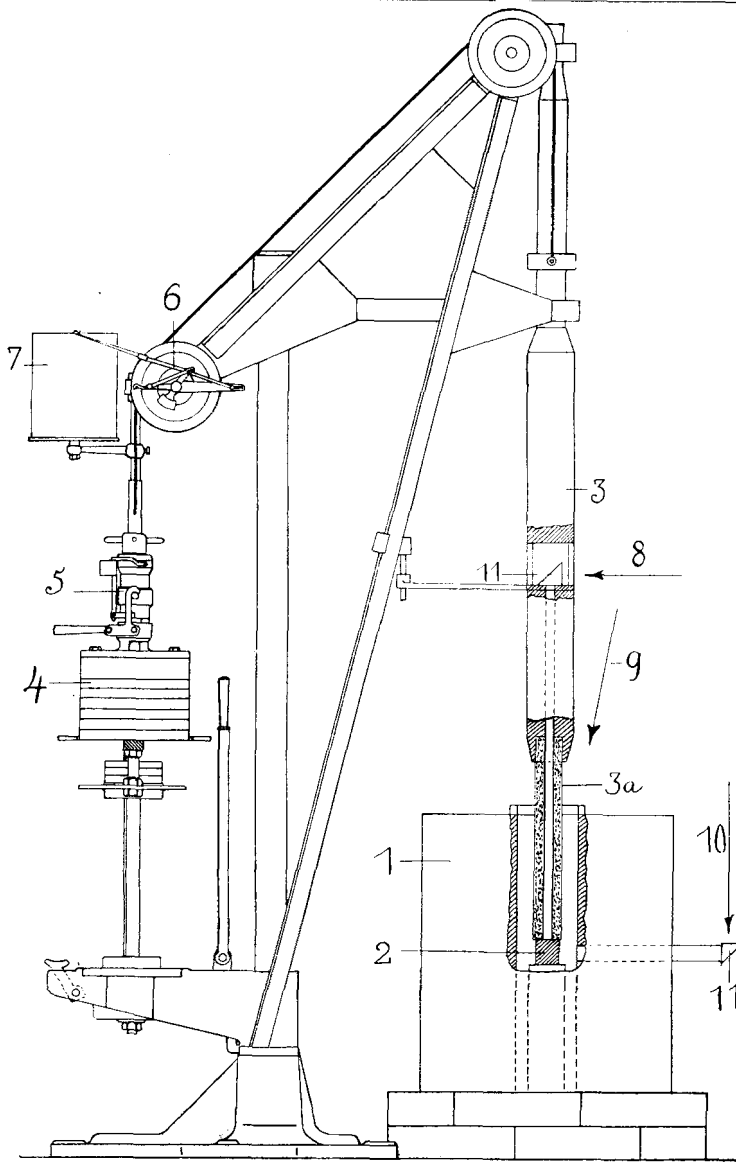


Fig. 2. Druckerweichungs-Prüfmaschine des Tonindustrielaboratoriums.

1 Elektrischer Kohlegrießwiderstandsofen. 2 Prüfkörper. 3 Belastungsstempel. 3a Durchbohrter Kohlestempel. 4 Gegengewichte zur Veränderung der Belastung. 5 Einstell- und Auslösevorrichtung. 6 Anzeigevorrichtung mit Gradführung des Zeigers. 7 Diagrammtrommel. 8 Stellung des Glühfadenpyrometers für Innenmessung. 9 Stellung des Glühfadenpyrometers für Außenmessung (schräg von oben). 10 Stellung des Glühfadenpyrometers für Messung von der Seite. 11 Totalreflektierende Prismen.

Sachgemäße Prüfungen dienen sowohl für erfolgreichen Aufbau der feuerfesten Versätze, als auch für die Auswahl des im einzelnen Anwendungsfall geeigneten Steinmaterials und schließlich der Klärung von Mißerfolgen. Dafür ist die Schaffung einheitlicher Prüfverfahren wichtig, und deshalb ist es zu begrüßen, daß sich auch der Normenausschuß der deutschen Industrie der Normung der Prüfverfahren für feuerfeste Zwecke angenommen hat, aus der hoffentlich noch eine Qualitätsnormung des üblichen feuerfesten Materials erwachsen wird.

Besonders eingehend beschäftigten sich die auf feuerfestem Gebiet tätigen Kreise in den letzten Jahren mit der Prüfung des Erweichungsverhaltens unter Druckbelastung, mit dem Ausdehnungsverhalten und der Temperaturwechselbeständigkeit sowie dem Einfluß verschlackend wirkender Stoffe, da vor allem die Ergebnisse dieser Prüfungen für die Beurteilung der praktischen Bewährung wichtig sind.

Der Druckerweichungsversuch wird in Deutschland so durchgeführt, daß ein kleinerer Versuchskörper, der durch Herausbohren aus dem zu prüfenden Stein oder

durch Formen und Brennen aus dem zu prüfenden Ton gewonnen ist, unter gleichbleibender Belastung mit 1 oder 2 kg/qcm in einem Versuchsofen bei gleichmäßig ansteigender Temperatur erhitzt wird, bis Zusammendrücken erfolgt. Es dienen dazu Prüfmaschinen, die die sich ergebende Veränderung der Länge des Versuchskörpers in einer Kurve aufzeichnen, zunächst die

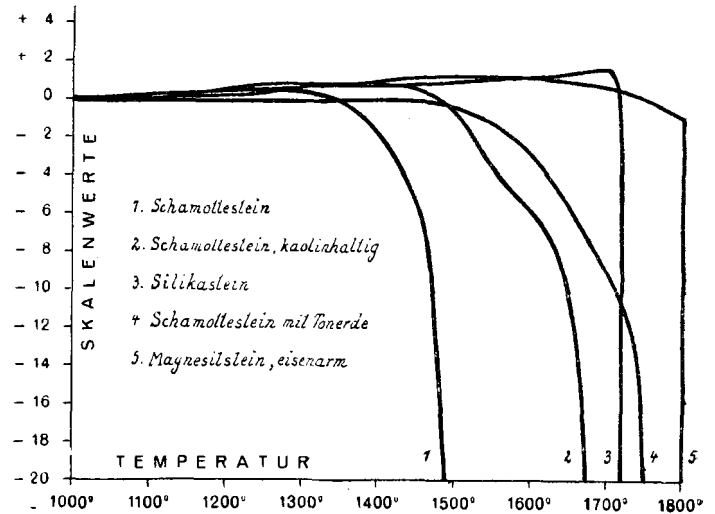


Fig. 3. Erweichungskurven feuerfester Erzeugnisse.

durch thermische Ausdehnung oder Umwandlungen sich ergebende Ausdehnung und dann die Zusammendrückung, die bis zum völligen Erweichen durchgeführt wird. Wichtig sind bei dieser Prüfung die beiden Punkte der beginnenden und der völligen Erweichung. Ersterer fällt zusammen mit dem Abbiegen der aufgezeichneten Kurve nach unten, der zweite entspricht der Temperatur, bei der das völlige Zusammendrücken einsetzt. Bei dieser Prüfung ergeben sich nicht nur für die aus anderen Grundstoffen aufgebauten feuerfesten Erzeugnisse verschiedene Kurven, sondern zeigen auch feuer-

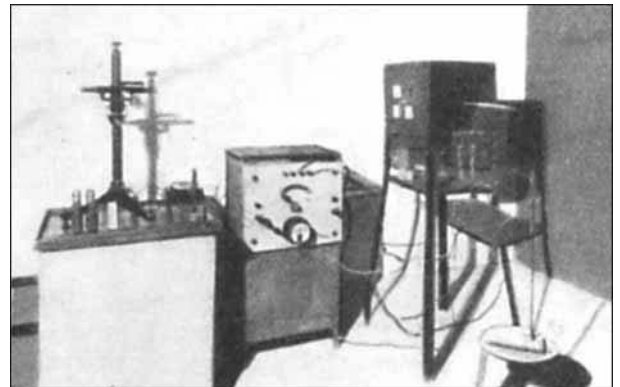


Fig. 4. Prüfungseinrichtung des Tonindustrie-Laboratoriums zur Messung der Wärmeausdehnung.

festen Massen gleicher Art, je nach den benutzten Rohstoffen, deren Reinheit, der Verarbeitung, der Körnungszusammensetzung, der Art des gestaltenden Brandes, verschiedene Kurven und Kurvenwerte. In Fig. 2 ist die vom Tonindustrielaboratorium gebaute Prüfungseinrichtung, bestehend aus Ofen (elektrischer Kohlegrießwiderstandsofen), Belastungsmaschine und Temperaturmeßeinrichtung, wiedergegeben. Die Messung der Temperatur kann von innen durch den durchbohrten Stempel nach Steger, von außen durch Anvisierung von oben nach Hirsch und von außen durch Anvisierung des Prüfkörpers von der Seite nach Miehr geschehen. In Fig. 3 sind einige typische Erweichungskurven feuerfester Erzeugnisse dargestellt.

Das Ausdehnungsverhalten von feuerfesten Erzeugnissen steht im Zusammenhang mit der Raumbeständigkeit. Zunächst beachtete man nur die bleibende Längenänderung, die nach beendetem Brand noch festzustellen ist. Durch deren Ermittlung nach verschiedenen Bränden war zu erkennen, ob eine Steinart nachschwindet oder sich ausdehnt. Unbeobachtet blieb aber, ob nicht

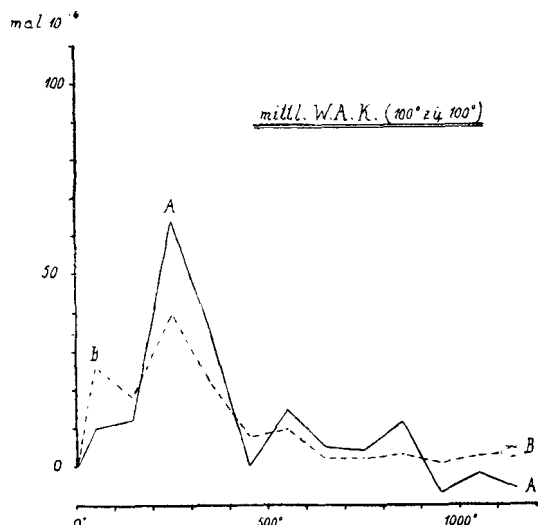


Fig. 5. Spitzenkurven von Silicasteinen (Ausdehnungskoeffizienten).

während des Brandes noch viel stärkere Längen- und Raumänderungen vor sich gehen, die für den Bestand des eigentlichen Mauerwerks höchst gefährlich sind. Um auch diese zu erkennen, wurde dann die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten in verschiedenen Temperaturstufen eingeführt. Angewandt wird die Messung mit Fühlhebelapparaten oder die optische Methode. Bei einer von Hirsch-Pulfrich angegebenen Ausführung der letzteren wird ein vertikales Präzisionskathetometer sowie ein entfernt und räumlich von diesem getrennt aufgestellter elektrischer Muffelofen benutzt. Die Fig. 4 zeigt beide Apparate nebeneinander. Für die Ausdehnungsmessung dienen prismenförmige Körper von etwa 10 cm Länge, die mit zwei Einkerbungen versehen sind. Mit dem Kathetometer wird auf $\pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ mm genau die Lage der Einkerbungen gemessen. Solange der Probekörper noch nicht selbstleuchtend ist, werden die Meßstellen während der kurzen Zeit der Messung von außen mit einer starken Lichtquelle beleuchtet. Die Messungen erfolgen von 100 zu 100°, während der Temperaturanstieg im Ofen auf eine Zunahme von 5° in der Minute eingestellt wird. Die Einrichtung gestattet Messungen bis zu 1500°. Zur sicheren Erkenntnis der verlaufenden Vorgänge wird die Ausdehnungsmessung auch auf die Abkühlungsperiode ausgedehnt. Die Messungen liefern einerseits den Ausdehnungskoeffizienten bei den einzelnen Temperaturstufen, andererseits die prozentuale Ausdehnung, bezogen auf die ursprüngliche Länge. Nach Beendigung des Versuches ergibt sich auf diese Art auch die bleibende Längenänderung. Sehr charakteristisch sind oft die Sprünge des Ausdehnungskoeffizienten bei den einzelnen Temperaturstufen. Um diese deutlich zu machen, wurden die mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen zwei Messungen errechnet und diese als Ordinate in einem Diagramm eingetragen, auf dessen Abszisse die Temperaturen verzeichnet sind. Es ergaben sich so Spitzenkurven, die eigenartige, bisher meist nicht beachtete und unbekannte Änderungen brachten, aber auch manche überraschenden praktischen Beobachtungen zu erklären vermögen. Am

deutlichsten sind diese Erscheinungen bei Erzeugnissen, die in der Hauptsache aus einem Stoff bestehen. Als Beispiel werden dafür die Spitzenkurven von zwei Silicasteinen in Fig. 5 wiedergegeben und daneben die Spitzenkurven der verschiedenen Modifikationen des Quarzes, der den Hauptbestandteil des Silicasteines darstellt. Quarz und seine anderen hier in Frage kommen-

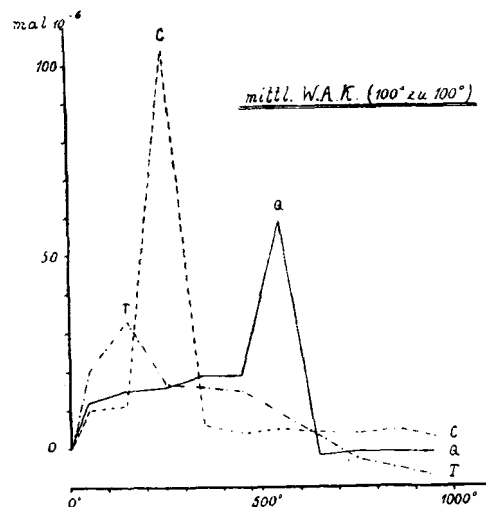


Fig. 5a. Spitzenkurven von Tridymit, Cristobalit und Quarz (Ausdehnungskoeffizienten).

den beiden Modifikationen Tridymit sowie Cristobalit haben verschiedenes Ausdehnungsverhalten, beim Tridymit liegt ein Sprung zwischen 100 und 200°, beim Cristobalit ein sehr starker Sprung zwischen 200 und 300° und beim Quarz ein für den praktischen Bestand des Erzeugnisses sehr gefährlicher Sprung zwischen 500 und 600°. Hält man die beiden Diagramme neben-

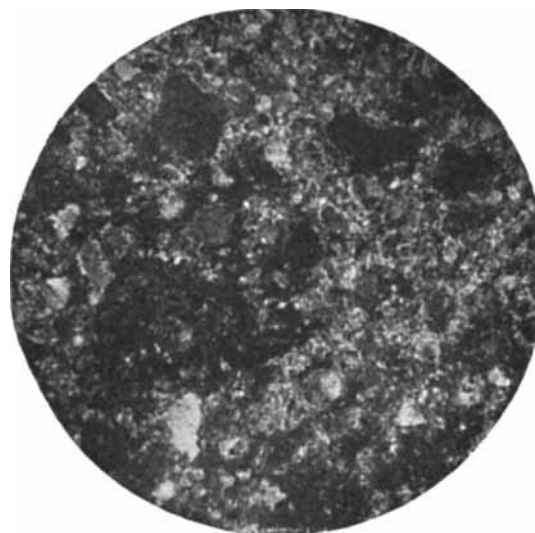


Fig. 6. Für Silicaherstellung geeigneter Quarzit. Dünnschliff im polarisierten Licht bei 30facher Vergrößerung.

einander, so zeigt sich aus den Spitzenkurven unmittelbar, daß der Silicastein A vorwiegend Cristobalit und Quarz, der Silicastein B mehr Tridymit und weniger Cristobalit sowie Quarz enthält.

Ein Silicastein ist im allgemeinen um so günstiger, je weiter die Umwandlung des Quarzes vorgeschritten ist. Von den anderen beiden Modifikationen ist wieder der Tridymit vorteilhafter als der Cristobalit. Cristobalitreiche Silicasteine können, namentlich bei feinkörnigem Gefüge, eine starke Temperaturempfindlichkeit in niederer Glut wegen der starken Ausdehnung des Cristo-

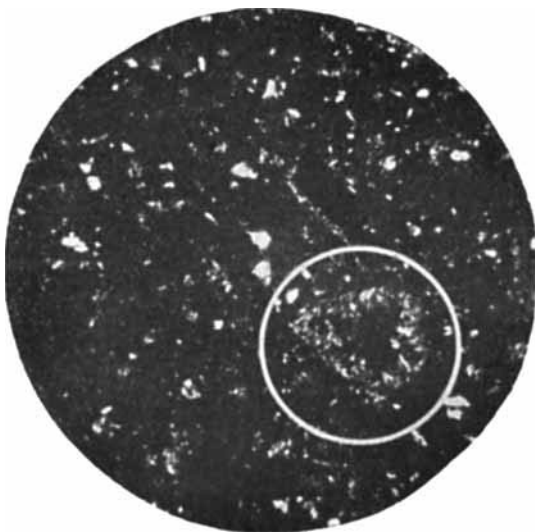


Fig. 7.

Silicastein von gutem Umwandlungsgrad. Dünnschliff im polarisierten Licht bei 18facher Vergrößerung.

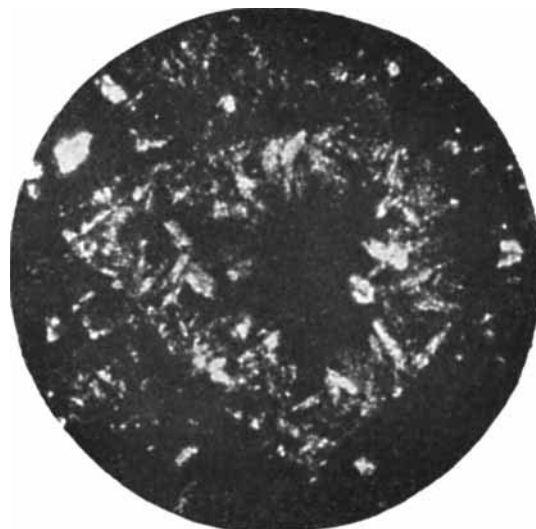


Fig. 8 (Teilbild von Fig. 7).

Silicastein im polarisierten Licht bei 53facher Vergrößerung. (Ein Quarzkorn mit typischen Tridymitkristallen.)

balits zwischen 200 und 300 ° zeigen. Das Ziel der Silicaerzeugung muß danach die Gewinnung eines möglichst tridymitreichen Steines sein, eine an sich außerordentlich schwer lösbare Aufgabe, da gerade die Tridymbildung sehr langsam verläuft. Zur Erreichung dieses Zieles hat man die verschiedenartigsten Zusatzstoffe, von denen man sich eine mineralisierende Wirkung versprach, angewandt. Vorgeschlagen wurden beispielsweise weitere Kalksalze außer dem an sich zur Bindung dienenden Kalk, nämlich Gips und Portlandzement¹⁸⁾, ferner Eisenverbindungen¹⁹⁾, die aber sicher nicht vorteilhaft sind, Kohlenstoff²⁰⁾, auch kostspieligere Stoffe, Bor- und Wolframverbindungen²¹⁾, Zirkonoxyd und Siliciumcarbid²²⁾. Viel beachtet wurde die Beobachtung von Rebuffat²³⁾, daß Phosphorsäure die Tridymbildung fördert. Andere mehr mechanische Maßnahmen, die aber in der Wirkung auch auf Mineralisierung hinauslaufen, sind die Verwendung eines Teiles des für den Silicastein benutzten Quarzites in feingemahlener Form und die Einarbeitung alten, bereits gebrauchten und demnach wiederholt gebrannten Silicabruches. Das Vorhandensein der verschiedenen Modifikationen des Quarzes in Silicasteinen ist auch optisch zu erkennen. Als Beispiel, inwieweit in der feuerfesten Industrie die Erfahrung des mineralogischen Chemikers eine Rolle spielt, sind in Fig. 6 und 7 Mikraufnahmen eines guten Silicaquarzites und eines einmal gebrannten Silicasteines gegeben. Es ist deutlich erkennbar, daß der Ausgangsquarzit nicht nur aus einzelnen Quarzkörnchen besteht, sondern daß diese durch Kittmasse (im Bild dunkel) verbunden sind, wodurch die Quarzumwandlung beim Brennen beschleunigt wird. Im gebrannten Stein sind die Quarzkörner weitgehend umgewandelt, ist hauptsächlich glasige Grundmasse vorhanden, die Cristobalit und auch Tridymit einschließt. Beachtlich ist die mit einem Kreis umzogene Tridymitdruse, die in stärkerer Vergrößerung noch einmal in Fig. 8 dargestellt ist und deutlich die keilförmigen Tridymitkristalle erkennen läßt.

Aus dem Silicagebiet wäre noch nachzutragen, daß auch hier vielfach an ein Vermeiden des gestaltenden Brandes gedacht worden ist. Es wurde dafür Erhärtung des mit Kalk gebundenen Rohsteines im gespannten Dampf nach Art des Kalksandsteinverfahrens vorgeschlagen. Praktisch geworden ist dieser Weg aber noch nicht.

Die Erkenntnis für die Wichtigkeit der Mitarbeit des Chemikers in der feuerfesten Industrie hat sich jetzt auch allgemein durchgesetzt. So hat der Bund deutscher Fabriken feuerfester Erzeugnisse kürzlich einen wissenschaftlichen Fachausschuß gebildet, in dem vor allem die in der Industrie tätigen Chemiker zum Wort kommen sollen. [A. 308.]

Über die Dibromide der Öl- und Elaidinsäure und die Reindarstellung der Ölsäure

von D. HOLDE und A. GORGAS.

Techn.-chem. Institut der Technischen Hochschule Berlin.
(Laboratorium für Öle und Fette.)

(Eingeg. 25. Sept. 1926.)

Allgemeines.

Zur Reindarstellung wurde die Ölsäure bisher meist über die Bleiseifen¹⁾ von den gesättigten Fettsäuren befreit und von den sie begleitenden stärker ungesättigten Säuren in der Regel nach Gottlieb²⁾ über die Bariumseifen getrennt. Bariumoleat löst sich in 96%igem Alkohol schwer, während sich die Salze der Linol- und Linolensäure in dem genannten Lösungsmittel leicht lösen. Diese Methoden sind jedoch mit Mängeln behaftet und sehr umständlich. Die Abtrennung der gesättigten Säuren verläuft nicht ganz quantitativ, und es gelingt oft nicht, die Ölsäure in genügender Reinheit zu erhalten³⁾.

Die Auffindung von kristallisiertem Ölsäuredibromid veranlaßte uns, reine Ölsäure, aus ölsäurereichen Rohprodukten präparativ über das Dibromid durch Reduktion des letzteren herzustellen. Das durch Anlagerung von Brom an Ölsäure hergestellte Ölsäuredibromid wurde bisher von Overbeck und

¹⁸⁾ Tonind.-Ztg. 1923, S. 411.

¹⁹⁾ D. R. P. 409 545.

²⁰⁾ D. R. P. 420 851.

²¹⁾ D. R. P. 398 578.

²²⁾ D. R. P. 363 165.

²³⁾ Trans. Cer. Soc. 1923, S. 66 u. 304; 1924, S. 14.

¹⁾ Varrentrapp, Ann. 35, 197 [1840]; Farnsteiner, Z. f. Nahrungs- u. Genußm. 1, 390 [1898].

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 57, 40 [1846].

³⁾ Bertram, Z. Öl- u. Fettindustr. 51, 733 [1925].