

Beständige Tiegel für Silicatschmelzen.

Von WALTER KRINGS und HERMANN SALMANG.

Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie
und Institut für Gesteinshüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen.

(Eingeg. 3. März 1930.)

Die wissenschaftliche Untersuchung der Silicatlösungen wie auch der metallurgischen Gleichgewichte zwischen Schlacke und Metall ist bisher durch den Umstand wesentlich behindert worden, daß es nicht gelang, Gefäße zu finden, die mit den erst bei hohen Temperaturen schmelzbaren Silicatlösungen nicht chemisch reagierten und so entweder die Sauberkeit der Versuche durch Beimischung von aufgelöstem Tiegelmateriel herabsetzten oder gar die Versuche wegen Zerstörung der Gefäße unmöglich machten. Da für geplante weitere Untersuchungen auf dem genannten Gebiete Gefäßmaterialien benötigt wurden, die auch gegen hochbasische Silicatschmelzen widerstandsfähig waren, hatten wir uns die Herstellung solcher Materialien zum Ziel gesetzt, was, wie im folgenden gezeigt werden soll, auch weitgehend erreicht wurde.

Da nur hochtemperaturbeständige Massen in Frage kommen konnten, die zudem ohne allzu große Schwierigkeiten keramisch verarbeitbar sind, war die Auswahl ziemlich beschränkt. Die schwer zu verarbeitenden Carbide, die an sich gegen Silicate in beschränktem Umfange beständig sind, fielen daher fort, zumal eine eingehende Untersuchung von O. Meyer¹⁾ gezeigt hat, daß sie gegen geschmolzene Metalle nicht widerstandsfähig sind. Es blieben also zur Prüfung nur übrig: MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , $MgO \cdot Al_2O_3$ (Spinell) und einige andere seltenere Oxyde. Von der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft erhielten wir Tiegel aus Al_2O_3 , ZrO_2 und Spinell. Ferner standen Magnesiatiegel unbekannter Herkunft zur Verfügung.

Die Versuche wurden durchweg in einem kleinen Tammann-Ofen in Tiegeln der von Tammann angegebenen Form durchgeführt. Schon einige Vorversuche, die meist mit Schmelzen von $2MnO \cdot SiO_2$ angestellt wurden, zeigten, daß im Anlieferungszustande keine der Tiegelmassen auch nur annähernd widerstandsfähig zu nennen war. Schon nach ganz kurzer Schmelzdauer (1–2 Minuten) war der Tiegelinhalt entweder ausgelaufen oder mit dem schwer schmelzbaren Tiegelmateriel zu einer teigigen Masse zusammengeschmolzen, in der sich beim Zerschlagen der erkalteten Masse dem Aussehen nach keinerlei Unterschied zwischen Schmelze und Tiegel erkennen ließ.

Dieses Verhalten ist bei den als reaktionsträge bekannten Stoffen erstaunlich. Daß die gegenseitige Durchdringung von Schmelze und Tiegel in solch kurzer Zeit vor sich geht, legt die Vermutung nahe, daß hier nicht allein chemische, sondern vor allem physikalische Einflüsse mit im Spiel sind. Das läßt sich so vorstellen, daß die ziemlich dünnflüssige Schmelze durch Capillarkwirkung schnell in die zahlreichen Poren des keramischen Materials eindringt und infolge der großen Oberfläche, die sich dann ihrem Angriffe darbietet, in kurzer Zeit verhältnismäßig viel von dem Tiegelmateriel löst. Es konnte deshalb erwartet werden, daß die Angreifbarkeit wesentlich herabgesetzt werden könnte, wenn es gelang, die Poren des keramischen Material zu verschließen. Dies läßt sich durch Sintern erreichen. Es wurden daher Scherben von den Al_2O_3 -Tiegeln bis kurz unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt. Auf diesen derart nachgebrannten Scherben wurden kleine Proben

von $2MnO \cdot SiO_2$ geschmolzen, die jetzt selbst bei stundenlangem Verweilen im geschmolzenen Zustand bei etwa 1400 – 1450° nicht merklich in die Scherbe eindrangen. Damit war das Verfahren im Prinzip gegeben. Die hochfeuerfesten Stoffe mußten durch Sintern porzellanartig verdichtet und mit einer glatten, porenfreien Oberfläche versehen werden. An dieser glatten Oberfläche geht die Auflösung durch die Silicat- oder Oxydschmelzen so langsam vor sich, daß die Tiegel für die übliche Versuchsdauer als widerstandsfähig gelten können.

Im folgenden seien die in dieser Richtung ausgeführten Versuche wiedergegeben:

Das Nachbrennen der Schmelzröhren.

Das Brennen geschah auf zweierlei Art:

1. in oxydierender Atmosphäre in dem Oxydofen der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft, der mit Preßgas und Preßluft geheizt war;
2. in reduzierender Atmosphäre in einem Kohlerohr-Kurzschluß- (Tammann-) Ofen.

Der Oxydofen war eine etwas vergrößerte Form des von Salmang und Brors angegebenen Ofens²⁾. Er gestattete, in kurzer Zeit Temperaturen bis 2200° in oxydierender Atmosphäre zu erreichen (Abb. 1). Es ließen sich in dem Ofen bis zu 16 Schmelzröhren von je

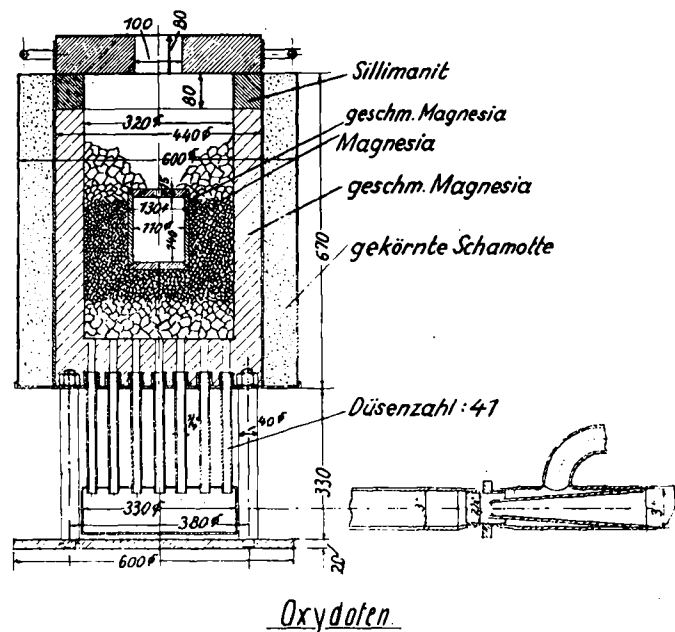


Abb. 1.

20 mm Durchmesser und 120 mm Höhe gleichzeitig brennen. Die oben genannten Röhren zeigten bei dem Nachbrennen keine Schwindung und wurden sämtlich, allerdings nicht in gleicher Stärke, durchscheinend wie Porzellan. Die Röhren wurden so in den Ofen eingesetzt, daß sie die höchste Temperatur am Boden erhielten. Sie wurden aber auch am anderen Ende so hoch erhitzt, daß eine gleichmäßige Beschaffenheit der ganzen Röhre gewährleistet war. Während des Brandes waren die Röhren durch Scherben der gleichen Zusammensetzung von der Muffel, in der sie erhitzt wurden, getrennt.

²⁾ H. Salmang u. H. Brors, Ber. Dtsch. keram. Ges. 10, 433 [1929].

¹⁾ O. Meyer, Diss. Aachen 1929.

Bei der Erhitzung in reduzierender Atmosphäre in dem Kohlerohr-Kurzschluß-Ofen mit einem Rohrdurchmesser von 25 mm wurde nur ein Stück von etwa 5 cm Länge so hoch erhitzt, daß man von einem Nachbrand reden kann. Wegen der ungleichen Temperaturverteilung ließen sich lokale Überhitzungen, die zu oberflächlichen Schmelzerscheinungen führten, nicht ganz vermeiden. Die reduzierend gebrannten Röhren wurden leicht grau und waren niemals durchscheinend.

Je nach dem Material der Schmelzröhren war die Temperatur des Nachbrandes verschieden. Im allgemeinen blieb man 100–150° unterhalb des Schmelzpunktes. Nur bei dem sehr hoch schmelzenden Zirkonoxyd ließ sich das nicht durchführen. Es zeigte sich, daß das auch nicht nötig war.

Es wurden dementsprechend die folgenden Brenntemperaturen, die mit einem Holborn-Kurlbaum-Pyrometer gemessen wurden, gewählt: für Al_2O_3 1980°, für Spinell 1980°, für Zirkonoxyd 2100°.

Auswahl der Schmelzen.

Als angreifende Silicatschmelzen wurden folgende gewählt:

1. $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$;
2. $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$;
3. $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$;
4. eine Martinschlacke von der Zusammensetzung: CaO 42,50%, MgO 7,03%, Al_2O_3 1,16%, SiO_2 20,80%, FeO 11,06%, MnO 12,75%, Fe_2O_3 2,40%, P_2O_5 1,60%, S 0,29%;
5. eine Thomasschlacke von der Zusammensetzung: CaO 38,33%, MgO 6,17%, Al_2O_3 0,83%, SiO_2 7,61%, FeO 20,16%, MnO 8,53%, Fe_2O_3 2,74%, P_2O_5 14,82%.

Einige Versuche mit reinen Oxyden wurden mit folgenden Materialien durchgeführt:

6. Fe_3O_4 ;
7. MnO;
8. PbO.

Die Silicate waren durch Zusammenschmelzen der Oxyde in den berechneten Mengen mit Kieselsäure gewonnen, und zwar Eisen- und Mangan-Silicat in Kohle-

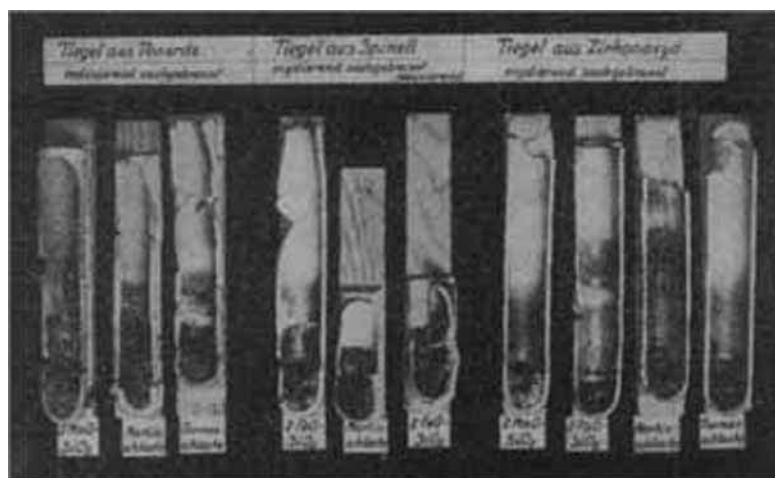


Abb. 3.

tiegeln, Bleisilicat in Magnesittiegeln, die bei der niederen Temperatur wenig angegriffen wurden. Die beiden Schlacken stammten aus Hüttenwerken, MnO und PbO endlich waren Reinstpräparate von Merck; Fe_3O_4 war ein sehr reiner Hammerschlag. Es sind damit die stärkst angreifenden und zugleich dünnflüssigsten Schmelzen ausgesucht worden.

Schmelzversuche.

Die Schmelzen wurden mindestens fünf Minuten lang bei einer Temperatur von 1500–1550° gehalten; nur MnO mußte, seines höheren Schmelzpunktes wegen, zwischen 1580–1630° gehalten werden. Der Schmelztiegel war mit einem Kohledeckel versehen, durch dessen 6 mm weite Bohrung die Temperatur mit einem Holborn-Kurlbaum-Pyrometer gemessen wurde. Die erkalteten Röhren wurden mit einer Diamantscheibe längs durchgeschnitten und in der aus Abb. 2 und 3 ersichtlichen Weise photographiert.

Bei der Betrachtung der Tiegel zeigen sich keinerlei Anfressungen. Lediglich in 140facher Vergrößerung zeigte sich eine zarte Reaktionsschicht, deren Dicke von der Größenordnung $\frac{1}{20}$ mm ist. Bei Zirkonoxyd ist die Schicht etwas dicker. Offensichtlich waren die Zirkonoxydriegel noch nicht genügend hoch gebrannt. Versuche, reine Oxyde in Zirkonoxydriegeln einzuschmelzen, führten zur Zerstörung der Tiegel.

Bei fast allen Schmelzen sieht man am oberen Rand eine kleine ringförmige Ausfressung in Form einer Rille, welche offenbar auf Strömungserscheinungen zurückzuführen ist. Es zeigte sich, daß die Tonerdetiegel eine erstaunliche Widerstandsfähigkeit gegen scharfe Temperaturänderungen aufwiesen. Bei den wenigen Tiegeln, die die Schmelze ausfließen ließen, konnte immer nachgewiesen werden, daß Risse oder Gießfehler, z. B. Luftblasen die Ursache gewesen waren.

Bei einigen Schmelzen, vor allem Ferro-silicat, war die Benetzung der Tiegelwandung so gering, daß sich die Schmelze wie ein Metallregulus von der Wandung, an der nur eine dünne Haut haften blieb, löste. Eine Schmelze von $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ wurde 20 min lang in einem Al_2O_3 -Tiegel bei 1490–1530° gehalten. Der Tiegel war für das bloße Auge nicht merklich angegriffen. Bei dieser lang geschmolzen gewesenen Masse wurde die Auf-

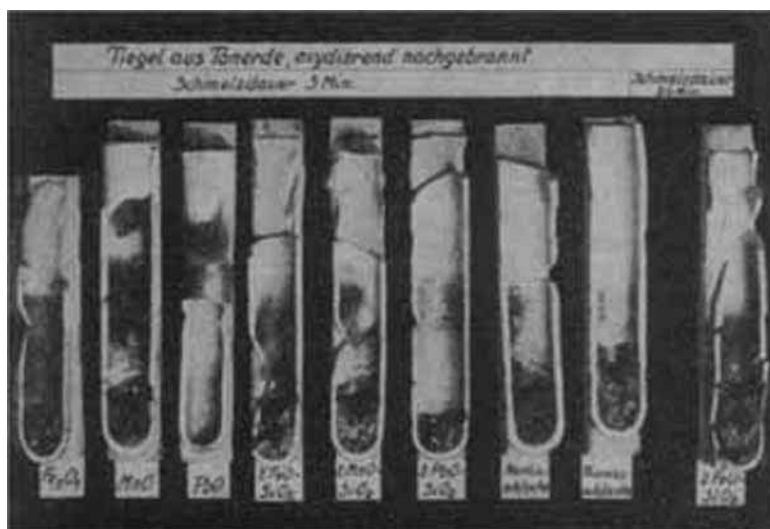


Abb. 2.

nahme von Tiegelmateriale in die Schmelze analytisch nachgeprüft. Das Ausgangsmateriale enthielt 3,13% Al_2O_3 . Nach 20 min Schmelzdauer war der Al_2O_3 -Gehalt auf 19,9% angewachsen. Das entspricht ungefähr der Auflösung einer knapp $\frac{1}{2}$ mm dicken Schicht der Tiegelmwandung. Bei kürzeren Schmelzdauern wird, vor allem bei nicht ganz so stark angreifendem Materiale, der Angriff zu vernachlässigen sein. Bei 5 min Schmelzdauer wurden unter denselben Bedingungen 4,6% Al_2O_3 aufgenommen.

Die Ursachen für die Widerstandsfähigkeit gegen Silicatschmelzen.

Die angeführten Versuche zeigen einwandfrei, daß für die Verschlackung die chemische Zusammensetzung des Tiegelmateriale von wesentlich geringerer Bedeutung ist als die physikalische Beschaffenheit, insbesondere die Entwicklung der Oberfläche. Die chemisch so verschieden sich verhaltenden Stoffe wie Tonerde, Spinell und Zirkonoxyd zeigen die gleiche Widerstandsfähigkeit gegenüber den Schlacken und Oxyden, wenn sie nur genügend weitgehend verdichtet werden. Da heterogene Reaktionen sich nur an Oberflächen abspielen, ist durch die Vernichtung der inneren Oberfläche die Möglichkeit des Reaktionen Eintrittes weitgehend herabgesetzt.

Folgender von N. Planz³⁾ angestellter Versuch zeigt, daß auch bei reinen Stoffen weitgehendste Verdichtung im festen Zustand möglich ist: Lockere pulver-

³⁾ N. Planz, eingehende Veröffentlichung folgt.

förmige „Magnesia pro analysi“ von Merck mit etwas konzentrierter MgCl_2 -Lösung (pro analysi) zu einem Teig geknetet und getrocknet, brennt sich in dem oben erwähnten Oxydofen zu einer porzellanartig dichten Masse, deren Scherben nicht mehr ansaugt. Dieselben Vorgänge zeigen sich auch beim Nachbrennen der oben erwähnten Tiegel. Die innere Oberfläche des Scherbens ist durch Rekristallisation vermindert worden. Unter dem Mikroskop sind Korundkristalle von etwa 10 μ Größe deutlich erkennbar.

Zusammenfassung:

Durch Sintern von hochschmelzenden Tiegelmateriale (Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) kurz unterhalb des Schmelzpunktes lassen sich diese so weit verdichten, daß sie von Silicatschmelzen nur noch wenig angegriffen werden. Dies rührt daher, daß bei Einwirkung von Silicatschmelzen auf solche Tiegelmateriale die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend stärker von der Art der Oberflächenausbildung des Tiegelscherbens als von seiner und der Schmelze chemischen Zusammensetzung abhängig ist. —

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule sei für die Bewilligung von Mitteln für die Durchführung dieser Arbeit bestens gedankt, desgleichen nochmals der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Bewilligung von Mitteln zum Bau des Hochtemperaturofens. [A. 28.]

Berzelius und wir.

Ein Gedenkwort zu Berzelius' 150stem Geburtstag.

Von Prof. Dr. P. WALDEN, Rostock.

(Vorgetragen am 28. Oktober 1929 vor der Rheinischen Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaften, Medizin und Technik in Leverkusen, I. G. Farbenindustrie.)

(Eingeg. 2. November 1929.)

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 17, S. 354.)

E. Literarische Arbeiten.

Doch Berzelius war nicht allein der große Experimentator, Entdecker und Begriffsbildner, er war auch der ungewöhnlich fruchtbare chemische Schriftsteller. Diese Richtung seiner geistigen Tätigkeit kann nicht hoch genug bewertet werden, sie trug mit dazu bei, daß die naturwissenschaftlichen Zeitgenossen der damaligen Kulturwelt in den Bannkreis seiner Wirkung eingeschlossen wurden, und daß die exakte Chemie ein Gemeingut aller werden konnte. Es ist zuerst sein Briefwechsel mit den berühmtesten Gelehrten seiner Zeit zu nennen, diese Zeit dauerte von 1804 bis 1847 und gebar eine chemische Wissenschaft! In 13 Bänden mit zusammen etwa 4000 Druckseiten liegt dieser Briefwechsel als eine Sammlung menschlicher und wissenschaftsgeschichtlicher Dokumente aus einer großen Periode der Chemie vor uns³⁷⁾. „Menschliche Dokumente!“ sagten wir, denn solch ein Briefwechsel, wie der in zwei dicken Bänden veröffentlichte zwischen Berzelius und Wöhler, bringt Wissenschaftsgeschichte und eine heitere Philosophie des Eigenlebens. Wir stellen uns die Großen gewöhnlich in Heldenposen auf hohen Postamenten vor: in diesen Briefen erscheinen

³⁷⁾ Von den deutschen Chemikern, mit welchen Berzelius eine ausgedehnte Korrespondenz geführt hat, nennen wir nur die folgenden: E. Mitscherlich (von 1819 bis 1847), Fr. Wöhler (2 Bände umfassend, von 1823 bis 1847), Just. Liebig (von 1831 bis 1845, herausgeg. v. J. Carrière, II. Aufl., 1898), C. F. Rammelsberg (von 1838 bis 1847, Ausgabe der Schwed. Akad., 1928), Gustav Magnus (herausgegeben von E. Hjelt, 1900).

sie als warmblütige, liebe Menschen, die auch Alltagsgegenstände und sogar sich selbst mit heiterem Spott behandeln. So z. B., wenn Wöhler (25. Mai 1831) dem Meister ein Familienereignis anzeigt: „Als ich Ihnen vor einigen Jahren (d. h. 1828) die Hervorbringung von künstlichem Harnstoff geschrieben hatte und Sie mir darauf antworteten, Sie hofften zu erleben, daß ich noch einmal einen kleinen Menschen machen würde, traute ich mir nicht soviel zu oder glaubte wenigstens die Zeit zu solchen Versuchen noch sehr fern. Ich bin selbst überrascht und verwundert, daß ich die Freude habe, Ihnen sagen zu können, sie ist schon da. Am ersten Pfingstfeiertage kam meine liebe Frau Franziska mit einem gesunden Knaben glücklich nieder.“ Als aber nach einigen Jahren schon der drittmalige Familienzuwachs zu vermelden ist, da schreibt Wöhler: „Es ist unbegreiflich, wozu man es alles in so kurzer Zeit bringen kann. Ich hätte übrigens nun an den drei Kindern genug . . .“³⁸⁾. Umgekehrt berichtet der 56jährige Meister von seinem etwas verspäteten Entschluß zu heiraten und sagt: „Es ist klar, daß ich nun verliebt bin wie eine Küsterkatze“³⁹⁾. An seinem 60. Geburtstag (20. August 1839) schreibt er an Wöhler: „Ich sehe voraus also, daß ich mich aus einem experimentierenden Chemiker in einen redigierenden allmählich verwandele und mich wie ein alter Kutscher über das Klatschen der Peitschen von anderen Kutschern freue!“ Oder es werden wissenschaftliche Auswüchse gezeißelt, wie z. B. durch den köstlichen

³⁸⁾ Brief an Berzelius vom 26. April 1835.

³⁹⁾ Brief an Wöhler vom 16. Juli 1835.