

daß zu Zwecken des Wettbewerbes oder in Schadensabsicht die Tat begangen wurde. Nicht stattgegeben wurde dem Bestreben, den Schutz der Paragraphen über die Geltungsdauer hinaus zu verlängern. Ferner ist nicht stattgegeben worden dem Bestreben, auch den Versuch unter Strafe zu stellen. Allerdings gilt hier jetzt eine Ausnahme. Während früher eine Bestrafung unmöglich war, wenn der Verrat des Geheimnisses an einen Agent provocateur erfolgte, soll es nunmehr gleich sein, ob der Täter das Geheimnis an einen Dritten verrät, dem es als solches schon bekannt ist. Der Verrat an einen Agent provocateur wird also nicht nur wie Versuch bestraft, sondern sogar wie das vollendete Verbrechen.

Auch § 18 erhöht die Strafe, wenn es sich um Verwertung oder Mitteilung von anvertrauten Vorlagen oder Vorschriften technischer Art handelt. Hier kann auf Gefängnis bis zu zwei Jahren erkannt werden. Die Geldstrafe ist ebenfalls nicht begrenzt. Auch hier ist nicht mehr erforderlich ein Handeln zu Zwecken des Wettbewerbes, Eigennutz genügt. Auch hier genügt

Verwertung oder Mitteilung gegenüber einem Agent provocateur.

Die gleiche Verschärfung sieht § 20 für den Anstifter und für denjenigen vor, der sich zu Geheimnisverrat oder unbefugter Verwertung oder Mitteilung von Modellen usw. erbietet, oder ein solches Erbieten annimmt oder sich auf das Ansinnen eines anderen zu solchem Vorgehen bereit erklärt. Schließlich kann nach dem neu geschaffenen § 20a ein Deutscher oder Ausländer, welcher im Ausland Geheimnis- und Betriebsverrat begangen hat, gemäß den obigen Bestimmungen bestraft werden.

Mit besonderer Aufmerksamkeit wird bei dieser Regelung zu verfolgen sein, ob das Agent-provocateur-Wesen dadurch nicht erhebliche Verstärkung gewinnt. Es ist jetzt für den erfolgreichen Provokateur geradezu eine Prämie ausgesetzt, und es fragt sich, ob nicht mancher brave Arbeiter und Angestellte plötzlich an ihn herantretenden Verlockungen solcher Provokateure zum Opfer fällt. Erst in der Praxis kann sich erweisen, ob die Bestimmungen gerade in dieser Richtung zweckmäßig sind. [A. 30.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Anwendung der Ätznatronschmelze in der analytischen Chemie.

Von Geh. Bergrat Prof. Dr. O. BRUNCK und Priv.-Doz. Dr. R. HÖLTJE.
Chemisches Laboratorium der Bergakademie Freiberg (Sa.).

Die Methode, unlösliche und durch Säure nicht zersetzbare Substanzen durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd aufzuschließen, ist sehr alt. Unseres Wissens machte zuerst Klaproth davon Gebrauch, indem er feingepulverte Silicate mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumhydroxyd übergießt, zur Trockne dampft und den Rückstand schmolz. Später wandte Berzelius den Aufschluß in abgeänderter Form bei der Silicatanalyse an. Auch Rose empfiehlt in seinem klassischen Handbuch der analytischen Chemie das Aufschließen mit Ätznatron wiederholt.

Aus den neueren Lehrbüchern der analytischen Chemie ist die Ätzkali- oder Ätznatronschmelze ganz verschwunden, und auch in den Laboratorien dürfte sie nur wenig benutzt werden. Die Ursache ist darin zu suchen, daß sie die Anwendung eines sonst kaum benutzten Silbertiegels erfordert und auch mancherlei Schattenseiten aufweist. So spritzt die Schmelze leicht infolge eines geringen Wassergehaltes und hat die unangenehme Neigung, an den Wänden des Tiegels in die Höhe zu klettern. Und doch gehört die Natriumhydroxyd-Schmelze, richtig ausgeführt, zu den elegantesten und vielseitigsten Aufschlußmethoden in der analytischen Chemie. Sie wird im Freiburger Laboratorium seit Jahren zu den mannigfaltigsten Zwecken benutzt, und es dürfte manchem Fachgenossen willkommen sein, wenn wir nachstehend unsere damit gemachten Erfahrungen mitteilen.

Grundsätzlich ist das Natriumhydroxyd dem Kaliumhydroxyd vorzuziehen, vor allem, weil Natriumsalze bei der Analyse weniger störend sind als Kaliumsalze, und weil ersteres bei niedrigerer Temperatur schmilzt¹⁾. Wasserfreies NaOH schmilzt bei 318°, KOH bei 360°. Natriumhydroxyd, aus metallischem Natrium hergestellt, kommt in der für analytische Zwecke sehr bequemen Tropfenform in den Handel. Ein Tropfen wiegt durchschnittlich etwa 0,2 g. Daher erübrigt sich das Abwägen

des Aufschlußmittels, wodurch das Anziehen von Feuchtigkeit vermieden wird.

Es ist nicht notwendig, Silbertiegel zu verwenden. Tiegel aus Reinnickel genügen auch bei der exakten Analyse. Unterhalb 500° wird Nickel von geschmolzenem Natriumhydroxyd kaum angegriffen; in der wässrigen Lösung lassen sich mit Dimethylglyoxim nur Spuren von Nickel nachweisen, die vernachlässigt werden können. Voraussetzung ist, daß der Tiegel innen blank und nicht teilweise oxydiert ist. Ist letzteres der Fall, so läßt man ihn mit kalter 5–10%iger Salzsäure einige Zeit stehen, spült aus und reinigt ihn mit Seesand wie einen Platintiegel. Erst über 600° wird Nickel von der Schmelze stärker angegriffen.

Je 5 g NaOH wurden 30 min bei verschiedenen Temperaturen in Nickeltiegeln erhitzt. Nach Aufnehmen der Schmelze mit Wasser wurde das in Lösung gegangene Nickel bestimmt. Bei 500° betrug dieses weniger als 0,1 mg, bei 550° 0,1–0,2 mg, bei 590° 0,3 mg und bei 650° 1 mg. Meist vollzieht sich der Aufschluß bei 400°. Temperaturen über 550°, also dunkle Rotglut, sind nie erforderlich. Selbstverständlich ist es nicht notwendig, diese Temperaturen genau einzuhalten. Es genügt, wenn man bei abgeblendetem Licht sichtbare Rotglut vermeidet.

Bei der Ausführung des Aufschlusses wird das Natriumhydroxyd zur vollständigen Entwässerung stets zuerst im Tiegel eingeschmolzen. Auf die erstarrte, aber noch warme Schmelze gibt man die gepulverte Substanz und erhitzt bei bedecktem Tiegel zunächst bis zum Sintern. Hierbei ist Vorsicht geboten, da sonst der während des Aufschlusses gebildete Wasserdampf beim Entweichen Substanz mitreißt. Wenn die Masse gesintert ist, steigert man die Temperatur bis zum Schmelzen und hält sie 10–15 min unterhalb sichtbarer Rotglut. Zweckmäßig hängt man den Tiegel so in eine durchlochte Asbestscheibe, daß er unten nur wenige Millimeter herausragt. Dadurch erreicht man, daß der obere Teil des Tiegels kälter bleibt und ein Emporkriechen der Schmelze vermieden wird. Mitunter kann es vorkommen, daß Teile der Substanz von der Schmelze

¹⁾ Auch greift NaOH den Tiegel weniger an als KOH.

nicht benetzt werden. Dem kann man durch kräftiges Umschwenken des Tiegels abhelfen.

Nach Aufnehmen der Schmelze mit Wasser haften zuweilen Reste von Oxyden so fest an der Tiegelwand, daß sie sich durch Abreiben nur schwer entfernen lassen. Das wurde besonders bei eisen- und manganreichen Substanzen beobachtet. In diesem Fall schmilzt man nach Trocknen des Tiegels etwa $\frac{1}{2}$ g NaOH ein und erhitzt einige Minuten ohne Asbestscheibe auf eben beginnende Rotglut. Beim Aufnehmen mit Wasser löst sich dann alles Oxyd ab, ohne daß nennenswerte Mengen Nickel mit in Lösung gehen.

Die Ätznatronschmelze eignet sich besonders zum Aufschluß von Silicaten und oxydischen Verbindungen. Bei letzteren empfiehlt sich häufig ein Zusatz von oxydierenden oder reduzierenden Stoffen. Nachstehend soll an einigen Beispielen die Vielseitigkeit des Verfahrens gezeigt werden.

1. Silicate. Silicate jeglicher Art, natürliche und technische, auch solche, die durch Soda nur schwer aufgeschlossen werden, lassen sich durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd glatt aufschließen²⁾. Dabei ist es nicht einmal notwendig, die Substanzen besonders fein aufzureiben. Der Aufschluß vollzieht sich unterhalb Rotglut in 10–20 min und ist auch dann vollständig, wenn die Schmelze nur dickflüssig erscheint. Nimmt man mit Wasser auf, verdünnt und gibt unter Umrühren Salzsäure hinzu, so erhält man bei gelindem Erwärmen ohne Abscheidung von Kieselsäure eine klare Lösung, in der unaufgeschlossene Substanz leicht zu erkennen ist.

Bei einigen besonders schwer aufschließbaren Silicaten wurde der verbleibende Rückstand gewogen und untersucht. Je 1 g Cordierit und Vesuvian hinterließen weniger als 0,1 mg, Hornblende und Turmalin bis zu 2 mg Rückstand. Er bestand größtenteils aus Eisenoxyd und Titansäure. Verschiedene Porzellanmassen, Chamotte und Gläser hinterließen 0,4–1,5 mg. Daraus geht hervor, daß der Aufschluß der Silicate mit Natriumhydroxyd praktisch vollständig ist. Wir ziehen ihn dem Aufschluß mit Natriumcarbonat vor.

2. Titandioxyd und Titanate. Rutil und Anatas, sowie die natürlich vorkommenden Titanate, z. B. Ilmenit, werden durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd leicht aufgeschlossen. Während erstere schon unterhalb Rotglut reagieren, ist es beim Ilmenit empfehlenswert, zu erhitzen, bis der Tiegelboden eben dunkelrotglühend wird. Nimmt man die Schmelze mit Wasser auf, säuert stark an und erwärmt einige Zeit, so erhält man eine klare Lösung, in der kaum ein Rückstand zu sehen ist.

3. Korund und Aluminate. Wider Erwarten ließen sich diese Verbindungen mit Natriumhydroxyd nur unvollständig aufschließen, auch wenn sie sehr fein gepulvert waren. Selbst der Zinkspinnell, der mit Ätznatron nur wasserlösliche Verbindungen bilden sollte, und bei dem daher ein besonders leichter Aufschluß zu erwarten war, konnte auch beim Erhitzen der Schmelze bis zur dunklen Rotglut nicht vollständig aufgeschlossen werden. Es macht den Eindruck, als sei die Gitterstruktur dieser Mineralien auf ihr Verhalten gegen Natriumhydroxyd von größerem Einfluß als ihre chemische Zusammensetzung. Diese oxydischen Verbindungen schließt man besser mit Pyrosulfat auf.

4. Bauxit. Der Aufschluß des Bauxits spielt in der Industrie eine große Rolle. Meist wird hier die Schmelze mit Kaliumpyrosulfat empfohlen. Nach Lunge-Berl³⁾ wird bei der Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen der Bauxitaufschluß mit Ätznatron ausgeführt. Tatsächlich gelingt dieser auffallend leicht. Man braucht den Bauxit gar nicht besonders fein aufzureiben. Vorangehendes Entwässern ist nicht erforderlich. Auch genügt es, die vierfache Menge Natriumhydroxyd zu verwenden und die Temperatur unterhalb Rotglut zu halten. Obwohl die Schmelze dickflüssig bleibt oder die Masse nur zum Sintern kommt, ist der Aufschluß vollständig. Die Methode wurde an Bauxit verschiedener Herkunft, vom Vogelsberg (Hessen), von Villeveyrac (Montpellier), und Chatanooga (Tennessee) erprobt.

5. Monazit. Der Aufschluß von Monazitsand der verschiedensten Herkunft gelingt ohne Schwierigkeit durch Schmelzen mit Ätznatron unterhalb Rotglut in 15–20 min. Je $\frac{1}{2}$ g aufbereiteten Monazitsandes von Nord-Carolina wie aus Brasilien wurde vollständig aufgeschlossen.

6. Wolframate. Scheelit wird durch die Ätznatronschmelze spielend leicht unterhalb Rotglut aufgeschlossen. Bei Wolframit ist es, um vollständigen Aufschluß zu erzielen, notwendig, das Mineral fein aufzureiben und die Temperatur auf eben beginnende Rotglut zu steigern. Bei Wolframit von Geyer im Erzgeb. mit 60% WO₃ hinterließ beim Schmelzen mit der 5–6fachen Menge NaOH ein Rückstand von $\frac{1}{2}$ –3 mg, der aber frei von Wolfram war. Wolframerz von Zinnwald mit 25% WO₃ und 15% SnO₂ hinterließ einen Rückstand von 0,5 mg, der weder Wolfram noch Zinn enthielt.

7. Chromeisenstein. Die Zahl der für die Analyse des Chromeisensteins vorgeschlagenen Aufschlußmethoden ist sehr groß. Fast jeder Chemiker, der sich eingehender mit der Analyse dieses Minerals beschäftigte, hat eine besondere Methode vorgeschlagen oder doch eine Variation der bekannten, weil diese alle nicht befriedigten. Entweder ist der Aufschluß unvollständig und muß mit dem Rückstand wiederholt werden, oder das Tiegelmaterial wird stark angegriffen und verunreinigt die Lösung⁴⁾. Im hiesigen Laboratorium war lange Zeit eine von Clemens Winkler ausgearbeitete Methode in Gebrauch, bei der man einen vollständigen Aufschluß in einer Operation erreichte, ohne daß der Platintiegel im geringsten angegriffen wurde. Sie beruht auf der Schmelze des feingepulverten Chromeisensteins mit einem Gemisch von entwässertem Bariumhydroxyd und Natriumcarbonat. Ersteres wirkt bei der Oxydation des Chroms als Überträger des Luftsauerstoffs.

Doch hat die Methode den Nachteil, daß das oxydierende Schmelzen im unbedeckten Tiegel eine Stunde dauert und daß dann das noch vorhandene Bariumchromat durch weiteres Schmelzen unter Zusatz von frischem Natriumcarbonat zerlegt werden muß. Auch ist es notwendig, nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Lösen des Rückstandes mit Salzsäure das Barium mit Schwefelsäure auszufällen. Dadurch wird das Verfahren etwas langwierig.

Durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd allein läßt sich Chromeisenstein nicht aufschließen, wohl aber bei

²⁾ C. I. van Nieuwenburg und Ha. Ha. Dingemans (Ztrbl. 1928, II, 172) schließen technische Silicate durch Schmelzen mit Alkalihydroxyd im Nickeltiegel auf. Sie erzielen durchschnittlich einen Aufschluß von 99,5%. Ihre Erfahrungen decken sich im allgemeinen mit den unseren. I. H. Dennett (Ztrbl. 1929, I, 2098) benutzt Kaliumhydroxyd zum Aufschluß von Bodensilicaten. Doch hält er es für zweckmäßig, ersteres im Nickeltiegel vor dem Glühen (!) zu glühen, wodurch dieser natürlich stark angegriffen wird.

³⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. (1922). Die Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen benutzt für die Ätznatronschmelze Aluminiumtiegel. Aus naheliegenden Gründen dürften Nickeltiegel vorzuziehen sein.

⁴⁾ In der Praxis, wo es sich meist nur um die Bestimmung des Chroms handelt, schließt man in der Regel den Chromeisenstein durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Eisentiegel auf und bestimmt dann die Chromsäure maßanalytisch. Bei der exakten Analyse ist dieses Verfahren natürlich nicht anwendbar.

Zusatz eines Oxydationsmittels, am besten von Natriumnitrat oder -chlorat. Bei Anwendung des ersteren kann die Schmelze im Nickeltiegel ausgeführt werden, wobei richtige Ausführung vorausgesetzt, nur Spuren von Nickel in Lösung gehen. Der Tiegel bedeckt sich mit einer mattglänzenden Oxydschicht, die aber so fest am Metall haftet, daß sie auch durch kräftiges Abwischen nicht entfernt wird. Bei Ausführung des Aufschlusses schmilzt man das Natriumhydroxyd ein, gibt auf die erstarrte Schmelze das Natriumnitrat, das zur vollständigen Entwässerung vorher auch geschmolzen wurde, in kleinen Stückchen und schmilzt wieder ein. Auf die wiedererstarre, aber noch warme Schmelze gibt man die fein aufgeriebene Substanz und erhitzt bis zur beginnenden Sauerstoffentwicklung. Zum Aufschluß von 0,5 g Chromeisenstein verwendet man 4 g NaOH und 2 g NaNO_3 . Man erhitzt etwa 30 min auf 400–450°.

Ähnlich vollzieht sich der Aufschluß, wenn man als Oxydationsmittel Natriumchlorat verwendet. Doch wird dabei der Nickeltiegel stärker angegriffen, so daß man besser einen Silbertiegel verwendet.

Man schmilzt zuerst das Ätznatron und dann die Substanz ein, worauf man kleine Stückchen des vorher geschmolzenen Chlorats zugibt und bis zur Sauerstoffentwicklung erhitzt. Die Temperatur ist bis zu beginnender dunkler Rotglut zu steigern und das Erhitzen etwa 30 min fortzusetzen. Die starke Gasentwicklung ist lästig. Die Schmelze wird dann mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure schwach angesäuert und bis zur völligen Klärung stehengelassen, worauf man die geringe Menge ausgeschiedenen Silberchlorids abfiltriert.

Wir ziehen den Aufschluß unter Anwendung von Natriumnitrat vor, wobei der Sauerstoff ruhiger entweicht und offenbar besser ausgenutzt wird.

8. Wolframmetall und hochprozentige Wolframlegierungen, die glatt in Lösung zu bringen, Schwierigkeiten macht, werden durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd und -nitrat leicht aufgeschlossen. K. Seel⁵⁾ hat im hiesigen Laboratorium diese Methode bereits vor 10 Jahren ausgearbeitet und in dieser Zeitschrift veröffentlicht. Es sei daher hinsichtlich der Einzelheiten auf die ausführlichen Angaben von Seel verwiesen. An Stelle des von ihm verwendeten Silbertiegels kann ebensogut ein Nickeltiegel treten.

9. Zinnstein. Die zum Aufschluß säureunlöslicher Oxyde gebräuchliche Schmelze mit Natriumpyrosulfat führt beim Zinnstein nicht vollständig zum Ziel und muß mindestens einmal mit dem Rückstande wiederholt werden. Das gleiche gilt von dem sonst bei der Analyse von Arsen-, Antimon- und Zinnverbindungen so bequemen Aufschluß mit Soda und Schwefel, der im hiesigen Laboratorium von Cl. Winkler und O. Brunck zu großer Vollkommenheit entwickelt wurde und von H. und W. Biltz in ihrem vortrefflichen Lehrbuche „Ausführung quantitativer Analysen“ unter dem Namen „Freiberger Aufschluß“ ausführlich beschrieben wird. Die in der metallurgischen Probierkunde häufig verwendete Cyankaliumprobe von Levöl ist für die exakte Analyse nicht brauchbar, erfordert auch, sofern nicht sehr reine Erze vorliegen, eine umständliche Vorbehandlung. Die beste und bequemste Methode zum Aufschluß hochprozentigen Zinnsteins beruht auf der Reduktion des Zinnoxids durch Wasserstoff. Wenn man die feingepulverte Substanz auf dem Boden eines geräumigen Schiffchens verteilt, das Rohr sorgfältig horizontal stellt, so daß die Metallkügelchen nicht zusammenfließen und Substanz einschließen, gelingt die vollständige Reduktion in einer Operation bei etwa einstündigem Glühen. Ist der Zinnstein durch Gangart

stärker verunreinigt, so ist es notwendig, den Rückstand nach Auflösen des Metalls in Salzsäure nochmals im Wasserstoffstrom zu glühen. Bei wolframhaltigen Zinnerzen ist es empfehlenswert, vorher noch die ausgeschiedene Wolframsäure mit Ammoniak herauszulösen. Bei sehr wolframreichen Zinnerzen ist mitunter eine dritte Operation notwendig. Die Gegenwart sulfidischer Mineralien macht außerdem eine Vorbehandlung mit Salpetersäure erforderlich⁶⁾.

In der Praxis benutzt man zur Gehaltsbestimmung armer Zinnerze häufig die Schmelze mit Natriumperoxyd, die aber für exakte Analysen nicht in Frage kommt, beim Zinnstein auch zwecklos ist, da hier eine oxydierende Wirkung ja nicht beabsichtigt ist. Natriumhydroxyd sollte die gleiche Wirkung ausüben. Tatsächlich wird Zinnstein von diesem im Schmelzflusse stark angegriffen. Doch bleibt der Aufschluß ganz unvollständig. Nach Auflösen der Schmelze in Wasser fanden sich meist 10–30% des vorhandenen Zinnsteins unverändert im Rückstand. Nur bei armen Konzentraten, die überwiegend aus Wolframit oder Ilmenit bestanden und nicht über 15% SnO_2 enthielten, war der Aufschluß vollständig⁷⁾.

Hierauf wurde versucht, die Wirkung der Schmelze durch Zusatz von Natriumcyanid zu verbessern. Der Erfolg war ganz überraschend. Schon geringe Mengen Natriumcyanid, 0,1 g und weniger, genügen, den Aufschluß zu einem vollständigen zu machen. Man schmilzt den Zinnstein, der nicht einmal sehr fein aufgerieben zu sein braucht, mit der 7–8fachen Menge NaOH in der eingangs beschriebenen Weise ein und erhitzt etwa 5–10 min bis nahe zur beginnenden Rotglut. Dann wirft man 50–100 mg vorher geschmolzenes Natriumcyanid in kleinen Stückchen ein und bedeckt den Tiegel sofort, worauf eine lebhaft, aber gleichmäßige Gasentwicklung einsetzt. Es empfiehlt sich, den Brenner kurze Zeit vor der Zugabe des Cyanids zu entfernen, damit anfangs die Gasentwicklung nicht zu lebhaft wird⁸⁾. Man erhitzt 15 min bis zur eben erkennbaren dunklen Rotglut des Tiegelbodens, läßt erkalten und nimmt mit Wasser auf. Beim Ansäuern mit Salzsäure geht alles Zinn in Lösung. Ein etwa verbleibender Rückstand ist zinnfrei. Die Methode bewährte sich bei fast reinem Zinnstein ebensogut wie bei armen Erzen, gleichgültig, welcher Art die anderen Bestandteile waren. Nur bei eisenreichen Erzen empfiehlt es sich, die Hauptmenge des Eisens zuvor mit Salzsäure zu extrahieren, um die störende Bildung von Berlinerblau zu vermeiden. Doch stören 5–10% Eisenoxyd noch nicht.

Die Schmelze enthält alles Zinn als Stannat. Weder Stannit noch metallisches Zinn sind nachzuweisen. Da das Natriumcyanid hier offenbar keine Reduktionswirkung ausübt, wurde vermutet, die Wirkung sei eine rein mechanische, indem durch die Gasentwicklung das feinverteilte Mineral in der Schmelze umhergewirbelt und so mit dem Aufschlußmittel in innige Berührung gebracht werde. Doch erwies sich diese Annahme als

⁵⁾ S. Tamaru u. N. Andô (Ztschr. analyt. Chem. 84, 89 [1931]) schließen den Zinnstein auf, indem sie ihn mit Kalk und Holzkohle in einer indifferenten Atmosphäre eine Stunde lang auf 900° erhitzen, wobei unter intermediärer Bildung von Stannit das Zinn in Stannat übergeht.

⁷⁾ S. Tamaru u. N. Andô (l.c.) betrachten als Ursache für den unvollständigen Aufschluß des Zinnsteins durch NaOH die Bildung einer dünnen Schicht unlöslichen Stannats auf der Substanz, wodurch weitere Reaktion verhindert wird.

⁸⁾ Die Schmelze neigt sehr zum Klettern. Der Tiegel muß hoch in eine durchlochte Asbestscheibe gesetzt und der Deckel gut aufgepaßt werden.

⁶⁾ K. Seel, Ztschr. angew. Chem. 35, 643 [1922].

unzureichend, da bei anderen Oxyden, z. B. Korund und Spinellen, der Aufschluß durch Zusatz von Natriumcyanid nicht vervollständigt wurde.

Zwischen geschmolzenem Natriumhydroxyd und -cyanid findet auch bei Abwesenheit von Zinnstein eine Reaktion unter Gasentwicklung statt. Die Gase be-

stehen aus Wasserstoff, Stickstoff und wenig Ammoniak, während gleichzeitig gebildetes Kohlendioxyd von der Schmelze aufgenommen wird. Die Reaktion und ihre Beeinflussung durch Metalloxyde soll noch näher untersucht und über das Ergebnis anderweit berichtet werden. [17.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Keramische Gesellschaft.

Berlin, 29. Januar 1932.

Vorsitzender: Dr. Harkort, Velden.

Diskussionsabend über die Verwendung von Tonerde in der Keramik.

Dr. Harkort verweist einleitend auf die Versuche, durch Zugabe von Tonerde zu Ton diesem besondere Eigenschaften zu verleihen. Vor zehn Jahren hat man sich kaum eine keramische Masse ohne Ton denken können; dann setzte eine Entwicklung ein, die bewußt durch Auswahl der Zusatzstoffe die Eigenschaften des Materials änderte und das Anwendungsbereich der keramischen Massen erweiterte. Heute kann man die Keramik als die Technik der plastischen Stoffe bezeichnen, gleichgültig, ob die Plastizität von Natur gegeben oder künstlich erzeugt ist. Man kann die Plastizität auch solchen Stoffen verleihen, die bisher als nicht plastisch angesehen wurden. —

Dr.-Ing. H. Kohl: „Sinterkorund, ein neuer keramischer Werkstoff aus reiner Tonerde.“

Es ist bekannt, daß die Zündkerzen der Verbrennungsmotoren ganz besonders hohe Ansprüche an den für ihren Bau verwandten keramischen Isolierkörper stellen. Da die bisher gebräuchlichen keramischen Stoffe Steatit, Sillimanit und Mullitporzellan durchweg als Bindung ein strengflüssiges Kieselsäureglas enthalten, sind sie verhältnismäßig empfindlich gegen Temperaturwechsel und besitzen eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit. Um den in dieser Beziehung entstandenen Ansprüchen der modernen Motorenindustrie zu genügen, wurde im Siemens-Konzern eine Zündkerze mit einem neuen Isolierstoffe „Sinterkorund“ geschaffen, der mit einer besonders guten Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel eine hohe Wärmeleitfähigkeit (16,8 kcal/m. st. °C, gegen Porzellan mit 0,89 kcal/m. st. °C und Glimmer mit 0,3 kcal/m. st. °C) und gute Isolierfähigkeit bei hohen Temperaturen verbindet. Während Porzellan bei 400 bis 500° elektrisch leitend wird, hat Sinterkorund noch bei 800° 350 Megohm Widerstand. „Sinterkorund“ wird aus reinem Aluminiumoxyd nach einem besonderen Formverfahren hergestellt und bei nahezu 1800° zu einem kristallinen, glasfreien Körper von großer Dichte gebrannt. Er besteht also aus reinen Korundkristallen und besitzt neben der Härte auch die chemische Widerstandsfähigkeit des Korunds. Sinterkorund wird daher auch zu chemischen Geräten, wie Schmelztiegeln, Schiffchen, Reibschalen, und auf Grund seiner Gasdichte bis über 1720° zu Pyrometer-Schutzrohren verarbeitet. Er ist beständig gegen Alkalien in der Schmelze und in Lösung, gegen Flußsäure sowie gegen Gläser-, Metall- und Schlackenschmelzen. —

Dr.-Ing. J. Dorfner: „Die Verwendung von Korund zur Herstellung von Schleifscheiben.“

Anfangs verwandte man für die Herstellung der gebrannten Scheiben ausschließlich Schmirgel, doch war infolge der Verunreinigung die Herstellung gleichmäßiger Scheiben schwierig. Durch das elektrische Schmelzen von Naxoschmirgel gelang es, den Tonerdegehalt so anzureichern, daß man künstlichen Korund herstellen konnte. Dieser wird als schwarzer Korund, dann als reinerer, roter oder rotbrauner Korund und endlich als ganz reiner, weißer oder Sinterkorund hergestellt. Für den schwarzen und braunen Korund bildete früher Bauxit das Ausgangsmaterial, das unter Zusatz von Anthracit bei 2000° geschmolzen wurde. Hierbei zerfallen zuerst die Eisen-, Silicium- und Titanoxyde, zuletzt das Aluminiumoxyd. Nach dem Erkalten der Schmelze findet sich der Korund im oberen Teil, wird zerkleinert und gesiebt. Sinterkorund wird durch Schmelzen von calcinierter Tonerde gewonnen und hat einen Gehalt von 99 bis 99,5 Al₂O₃. Das Hauptidezeugungsland für den künstlichen Korund ist Deutschland, das jährlich an 2000 t schwarzen

Korund, 7500 t braunen Korund und 1500 t weißen Korund erzeugt. In Europa werden insgesamt an 18000 t Korund hergestellt, hiervon werden 80% in der Schleifmittelindustrie verbraucht. Die Herstellung der keramisch gebundenen Schleifscheiben erfolgt entweder im Preßverfahren oder nach dem neueren Gießverfahren.

Zur Anfrage von Prof. Eitel, ob in Deutschland überhaupt noch Naturkorund verarbeitet wird, erklärt Dr. Dorfner, daß Korund aus Madagaskar und Canada nur noch in geringen Mengen verarbeitet wird. Bei den keramisch gebundenen Scheiben ist man von den Naturkorunden abgegangen, sie finden nur noch Verwendung bei den vegetabilisch gebundenen Scheiben. —

Prof. Dr. R. Rieke: „Tonerdereiche feuerfeste Massen.“

Vortr. zeigt die Entwicklung und die Wege, die die Industrie bei der Herstellung tonerdereicher feuerfester Massen gegangen ist. Wenn man reinen Ton oder Kaolin verwendet, erhält man ein Produkt, das im Maximum 40% Tonerde enthält. Durch Erhöhung des Tonerdegehalts kann man die Eigenschaften des Produktes verbessern. Man suchte den Tonerdegehalt künstlich zu erhöhen, zunächst durch Zusatz von Mineralien. Hierzu verwandte man anfangs den Bauxit. Außer Bauxit steht noch ein anderes Aluminiumhydrat zur Verfügung, das in neuerer Zeit für die Herstellung feuerfester Massen verwendet wurde, der Diaspor, der wasserärmer und meist auch reiner als Bauxit ist und eine geringere Schwindung zeigt. Bei hohem Vorbrennen bekommt man ein raumbeständigeres Produkt. Auch die Beständigkeit gegen Schlacken ist besser als bei Bauxit. Daneben ging die Entwicklung, für Laboratoriumsbedarf und ähnliche Zwecke hochfeuerfeste Geräte herzustellen, indem man künstlich Tonerde in Tonmassen einbettete. Es sei verwiesen auf die Massen von Hecht und Marquardt. Man hat vor allem versucht, die feuerfesten Massen auch gasdicht zu erhalten. So ist heute besonders bekannt die K-Masse der Porzellanmanufaktur, weiter die Haldenwanger-Masse. Auch die Meißner Porzellan-Manufaktur stellt ein derartiges Erzeugnis her. Die drei Silicatmineralien Andalusit, Sillimanit und Cyanit werden in verschiedener Weise heute schon zu keramischen Massen verarbeitet, Andalusit besonders in Amerika. Cyanit kommt besonders aus Indien. Es wird bei 1500° vorgebrannt, auf verschiedene Korngröße zerkleinert und mit mehr oder weniger Ton oder auch ohne Bindemittel durch Pressen verarbeitet. Man erhält Produkte, die überwiegend aus Mullit bestehen und dessen wertvolle Eigenschaften zeigen. Ein gebrannter indischer Cyanit geht im Handel unter der Bezeichnung Sillimanit PB.

Arbeitsgemeinschaft Deutscher Betriebs-Ingenieure.

Berlin, 31. März 1932.

Vorsitzender: Direktor Ludwig, Berlin.

Prof. Dr. W. Steger, Berlin: „Neue keramische Stoffe in der Technik.“

Vortr. zeigt, was in den letzten zehn Jahren in der keramischen Industrie auf den Markt gebracht wurde, wobei es sich nicht allein um neue Stoffe handelt, denn viel bedeutender sind die Erfolge, die mit der Veredlung bekannter Massen erzielt worden sind durch Verbesserung der Aufbereitungs- und Verarbeitungsverfahren, Abstimmung der Brennverfahren auf die besonderen Bedingungen, Vervollkommen der Methoden zur Nachbehandlung durch Schleifen und Polieren usw. Der Versatz, d. h. die Zusammensetzung der Rohmasse, spielt heute nicht mehr die ausschlaggebende Rolle. Im großen und ganzen kann man drei Hauptgruppen unterscheiden: Irdengut, Sinterzeug und Steatit. Bei Irdengut sind die Scherben porös, nicht durchscheinend, Sinterzeug hat einen dichten Scherben, dieser ist nicht oder nur an den Kanten durchscheinend beim Steingut und durchscheinend beim Porzellan. Bei den Ziegelei-