

Sammar

Über die Verarbeitung von Zirkondioxyd zu hochfeuerfesten, dichten Gegenständen.

Von der
Königl. Technischen Hochschule zu Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation.

Vorgelegt von Dipl.-Ing. **Georg Lauschke**
aus Pirna.

Referent: Prof. Dr. Otto Ruff.
Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Alfred Wohl.

Tag der Promotion: 7. Dezember 1915.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1916.

II 38391

Über die Verabreichung von Zirkonoxid
zu hochverfesten, dichten Gegenständen.

Königl. Technische Hochschule zu Darmstadt
zur Erlangung der Master des Ingenieurwesens



B-ka GPG
D/G-236/57

Inhaltsverzeichnis.

Meiner lieben Mutter
in
Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	7
I. Ausgangsmaterialien	8
II. Schmelzpunkte	10
III. Herstellung von Tiegeln	18
IV. Beobachtungen an den fertigen Tiegeln	
a) Nach dem Brennen	23
b) Nach dem Glühen an der Luft	34
V. Analysen	42
Zusammenfassung	48

Einleitung.

In den letzten Jahrzehnten hat sich nach der Entdeckung der seltenen Erden die Wissenschaft mit diesen eingehend beschäftigt. Es wurde festgestellt, daß sie gar nicht so selten waren, wie man erst annahm, sondern daß manche ihrer Verbindungen in größeren Lagerstätten, meist untereinander gemischt, vorkommen¹. Man fand, daß die Erden Eigenschaften besitzen, die ihre mannigfache Verwendung ermöglichen, und es entstand ein neuer Industriezweig, welcher sich mit ihrer Verwendung befaßte.

Besonders bemerkenswert ist bei einigen dieser Erden der hohe Schmelzpunkt und die geringe Flüchtigkeit. Diese Eigenschaften ermöglichen deren Verwendung zur Herstellung hochfeuerfester Gegenstände. Ruff und Seiferheld² fanden, daß unter den Oxyden das Zirkondioxyd die geeignetste Grundmasse dafür ist. Begünstigt wird die Verwendung desselben durch sein häufiges Vorkommen in der Natur¹ und durch den verhältnismäßig geringen Preis. Bayer³ fertigte Tiegel aus Zirkonhydrat mit Stärkekleister als Bindemittel an und brannte sie über 2000°. Die Industrie stellt seit einiger Zeit Tiegel, Rohre, Schiffchen und Platten teils aus rohem, teils aus reinem Zirkondioxyd und Mischungen desselben mit Yttererden her⁴. — Diese Erzeugnisse besitzen durchweg eine hohe Porigkeit, sind also wenig dicht.

Der Zweck dieser Arbeit war, die Porigkeit von Gegenständen aus Zirkondioxyd zu verringern und, wenn möglich, gasdichte Scherben herzustellen. Es konnte dies geschehen durch Zumischen anderer Oxyde, als der bisher gebrauchten und durch Anwendung

¹ Schilling, Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche.

² Z. anorg. Ch. **82** (1913), 373 und **86** (1914), 389.

³ Z. angew. Ch. **23** (1910), 485.

⁴ Boehm, Die Verwendung der seltenen Erden.

höherer Brenntemperaturen. Zu dem Zwecke mußten die Feuerbeständigkeit und Reduzierbarkeit der beizumengenden Oxyde, ihr günstigstes Mischungsverhältnis mit Zirkondioxyd und die günstigste Brenntemperatur zur Erzielung dichter, haltbarer Gegenstände ermittelt werden.

Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden an kleinen Zylindern, die andern Versuche durchweg an zylindrischen Tiegeln durchgeführt, da sich diese, ihrer einfachen Form und glatten Oberfläche halber, besonders gut für die Feststellung der Veränderungen, die durch das Brennen hervorgerufen werden, eignen.

I. Ausgangsmaterialien.

Zur Herstellung der Tiegel und Schmelzzylinder benutzte ich folgende Ausgangsmaterialien:

Rohes Zirkondioxyd. Das rohe Zirkondioxyd stammte von Wesenfeld, Dicke & Co., Barmen-Rittershausen; es war eine graue, fein gemahlene Masse und enthielt laut Analyse¹: $ZrO_2 = 83,53\%$, $SiO_2 = 11,48\%$, $Fe_2O_3 = 4,65\%$, $Al_2O_3 = 0,58\%$.

Reines Zirkondioxyd. Das reine Zirkondioxyd stammte ebenfalls von Wesenfeld, Dicke & Co. Es war ein feines, weißes Pulver, als rein bezogen. Nach meiner Analyse enthielt es: $ZrO_2 = 98,73\%$, $SiO_2 = 0,95\%$, $Fe_2O_3 = 0,27\%$.

Für die Herstellung der Tiegel und Schmelzzylinder kamen Oxyde verschiedener Sendungen zur Verwendung. Nach Angabe der liefernden Firma waren sie bei verschiedenen Temperaturen und zwar bei etwa 750, 900, 950, 1350 oder 1400° vorgeglüht. In Folgendem sind sie durchweg mit A bis E bezeichnet, die niedrig (750—900°) geblühten mit Index 1, die höher (1350—1400°) geblühten mit Index 2². Von der Höhe der Temperatur, bis zu der sie erhitzt worden waren, waren einige ihrer physikalischen Eigen-

¹ Abschnitt V.

² In einer früheren Veröffentlichung, Ruff und Lauschke, Z. anorg. Ch. 87 (1914), 195, trugen die Oxyde A₁, B₁ und C₁ die Sammelbezeichnung: I, die Oxyde B₂ und C₂: II und A_{roh}: III.

schaften, besonders ihr Raumgewicht, abhängig; sie beeinflusste das Verhalten der Masse während des Pressens und während und nach dem Brennen der Tiegel (Schwindung, Porigkeit).

Zur Ermittlung des Raumgewichts (d. i. das Gewicht von 1 ccm des Oxyds) wurde ein Meßzylinder von 2 cm innerem Durchmesser mit je 50 g der getrockneten Substanz solange, einmal in der Sekunde, mit gleichmäßig kurzen Schlägen auf den Tisch gestoßen, bis keine sichtbare Volumenänderung des Oxyds mehr festzustellen war (etwa 10 bis 15 Minuten). Dann wurde das Volumen abgelesen. Die Bestimmung erfolgt bei Zimmertemperatur, 18,5° C.

Für die Bestimmung der Dichte wurden die Oxyde erst bei 120° getrocknet. Die Bestimmung selbst geschah mit Hilfe eines Pyknometers unter Wasser; die anhaftende Luft wurde sorgfältig abgesaugt. Temperatur 18,5° C.

Tabelle 1.

Raumgewicht und Dichte der verwendeten Zirkondioxyde.

Bezeichnung der Oxyde	Vorgeglüht bei C°	Raumgewicht, g/ccm, 18,5° C	Dichte, 18,5° C
A ₁	—	1,52	5,70
B ₁	750	1,96	5,53
C ₁	900	2,04	—
D ₁	950	1,99	—
E ₁	—	2,01	—
B ₂	1350	2,70	5,74
C ₂	1400	—	—
D ₂	1400	2,70	—
A _{roh}	—	3,07	4,99

Kieselsäure. Die Kieselsäure war gefälltes Siliziumdioxyd, ein sehr feines, weißes Pulver.

Berylliumoxyd. Das Berylliumoxyd war von E. de Haën, Seelze, bezogen (Beryllium oxyd. puriss. anhydr.).

Magnesia. Die Magnesia war rein, feinpulvrig und hatte einen Glühverlust von 13,4%, der bei der Mischung der Oxyde (auf 100 Teile ZrO_2 , 1, 3 und 6 Teile MgO) von vornherein in Rechnung gezogen wurde.

Tonerde. Die Tonerde stammte von Kahlbaum, Berlin. Sie war ebenfalls ein feines, weißes Pulver und hatte 3,5% Glühverlust.

Thordioxyd. Das Thordioxyd war durch Glühen von reinem Thor-nitrat hergestellt; es hatte 0,07% Glühverlust.

Yttererden. Die Yttererden waren von Kunheim & Co., Berlin, bezogen. Glühverlust 0,8%.

Stärke. Als Stärke verwandte ich Weizenstärke.

II. Schmelzpunkte.

Für die Beurteilung der Brauchbarkeit der beizumengenden Oxyde, sowie ihrer Mischungen mit Zirkondioxyd, ist die Feuerbeständigkeit besonders maßgebend. Es wurden zu dem Zwecke die Schmelzpunkte der reinen Oxyde und Mischungen bestimmt, wobei Wert darauf gelegt wurde, daß die Schmelzversuche den Brennversuchen der Tiegel möglichst angepaßt wurden.

Diese Versuche wurden an Zylindern von etwa 30 mm Höhe und 15 mm Durchmesser durchgeführt, die aus ZrO_2 , SiO_2 , BeO , MgO , Al_2O_3 , ThO_2 und Y_2O_3 , oder aus Mischungen von 100 Teilen ZrO_2 mit 1, 3 und 6 Teilen genannter Zusätze angefertigt wurden.

Herstellung der Zylinder. Die Herstellung der Zylinder geschah mittels einer kleinen Handpresse, die aus einer Walze mit zylindrischer Bohrung und zwei einfachen stählernen Stempeln, die gerade in letztere paßten, bestand. Einer derselben wurde etwa 1 cm in die Öffnung eingeführt, der freibleibende Hohlraum fast voll angefeuchtetes Oxyd gestampft, der Gegenstempel eingesetzt, durch Hammerschläge eingetrieben und dann der Zylinder herausgepreßt. Bei Zusatz einer geeigneten Wassermenge erhielt ich aus allen Massen brauchbare Zylinder. Diese wurden erst an der Luft, dann im Trockenschrank bei etwa 140° C getrocknet und, eingesetzt in einen größeren Hessischen Tiegel, in einem Gas-Muffelofen nach Roeßler bei 1500° gebrannt.

Niederschmelzen. Das Niederschmelzen der Zylinder geschah in einem Ruffschens Kohlerohr-Widerstandsofen¹. Derselbe war insofern etwas abgeändert, als oben nicht eine Stopfbüchse mit drehbarer Achse, sondern ein Fenster angebracht war, durch welches man den Zylinder dauernd beobachten und die Temperatur mit dem Pyrometer ablesen konnte. Die vorgebrannten Zylinder wurden, auf einer Graphit-Unterlage mit etwas erhöhtem Rand stehend, derartig in das Heizrohr des Ofens eingebaut, daß sie am oberen Ende zu schmelzen begannen. Erreicht wurde dies dadurch, daß das obere Ende gerade dort eingebaut wurde, wo, von unten aus gerechnet, die heißeste Zone begann, also dicht unter dem unteren Ende des seitlichen Schlitzes im Heizrohr. Innerhalb des Teiles, in dem sich der Schlitz befindet, herrscht naturgemäß die größte Hitze, da der Strom dort den größten Widerstand findet. Durch das obere Fenster wurden die Veränderungen, die der Zylinder, besonders seine glatte, kreisrunde Oberfläche zeigte, auch das Auftreten von Dämpfen usw. beobachtet. Sobald Schmelzen des Zylinders festzustellen war, wurde die Temperatur mit dem Pyrometer schnell gemessen und dann der Heizstrom sofort unterbrochen. Nach dem Erkalten des Ofens wurde nachgesehen, ob das Schmelzen beim Ablesen mit dem Pyrometer eben begonnen hatte, oder schon fortgeschritten war, was man während des Schmelzens durch das Fenster schlecht feststellen konnte.

Meist wurde unter vermindertem Druck gearbeitet, zweimal auch in Wasserstoff-Atmosphäre, teils in einem größeren Ofen, mit 40 mm, teils in einem kleineren², mit etwa 20 mm lichter Weite des Heizrohres, um festzustellen, ob die verschiedene Entfernung des Zylinders vom Heizrohr Abweichungen der Beobachtungen zur Folge hatte; die dabei festgestellten kleinen Differenzen fielen in den Bereich der Ablesungsfehler des Pyrometers.

Atmosphäre des Ofens. Die Atmosphäre des Ofens hatte eine reduzierende Wirkung, die sich bei längerem Erhitzen der Oxyde, besonders bei Temperaturen über 2000⁰, bemerkbar machte³. Beim Niederschmelzen der Zylinder wurde, um die Reduktion möglichst abzuschwächen, die Temperatur verhältnismäßig rasch, bei manchen Oxyden und Mischungen, in mehreren Versuchen, mit verschiedener Geschwindigkeit gesteigert.

¹ Ruff, Z. anorg. Ch. **82** (1913), 387—388.

² Ruff und Goecke, Met. **8** (1911), 417.

³ Vergl. Abschnitt IV, Gewichtsänderung der Tiegel beim Glühen an der Luft.

Bei einigen, hier nicht verzeichneten Vorversuchen stand der Zylinder ganz in der heißesten Zone des Ofens; er fing (besonders im kleineren Ofen zu beobachten) dann schon unterhalb des Schmelzpunkts zu hüpfen an. Das Zirkondioxyd trat mit der Graphitunterlage in Reaktion; es bildete sich an der Berührungsstelle Zirkonkarbid und Kohlenoxyd, ein Teil des Oxyds verdampfte, die Gasentwicklung an der Aufsatzstelle des Zylinders hob diesen, sodaß er zu springen und wanken anfang; teilweise so stark, daß er von der Unterlage herunterglitt.

Bestimmung des Drucks. Der Druck im Ofen wurde mittels eines an ihn angeschlossenen Manometers bestimmt. Das Ausströmen der Luft geschah mittels einer Ölpumpe, die während des ganzen Versuchs dauernd in Betrieb war. Das erzielte Vakuum war bei den Versuchen nicht durchweg gleich; es verringerte sich naturgemäß mit steigender Temperatur, blieb jedoch stets unter 30 mm Quecksilber. Die Werte über Druck in Tabelle 2 sind kurz vor dem Beginn des Schmelzens festgestellt.

Bestimmung der Temperatur. Die Bestimmung der Temperatur der schmelzenden Zylinder geschah in allen Fällen mittels eines Wanner-Pyrometers (Nr. 612). Ich prüfte dasselbe vor dem Gebrauch mit Hilfe des Gold- und Fluorkalzium-Schmelzpunktes: In einem Kohletiegel, dessen Wandung an einer Stelle vertikal geschlitzt war, um von der Seite hineinsehen zu können, brachte ich, auf einem Kohleplättchen stehend, einen zu einem Plättchen breitgeschlagenen Golddraht an. Die Kohleplatte lag, der Absonderung gegen leitende Wärme halber, auf Holzkohlekörnchen auf; das Goldplättchen kehrte, um das Schmelzen gut feststellen zu können, dem Schlitz die breite Seite zu. Der Tiegel wurde so in den elektrischen Ofen eingebaut, daß man vom seitlichen Fenster aus das Goldplättchen beobachten konnte. Durch das obere Fenster wurde im Augenblick des Schmelzens des Goldes das Pyrometer auf die Temperatur des Kohleplättchens eingestellt. — Beim Eichen des Pyrometers auf den Fluorkalziumschmelzpunkt wurde das Goldplättchen durch ein Stäbchen aus Fluorkalzium ersetzt. — Unter Zugrundelegung der abgelesenen Wanner-Grade, der feststehenden Schmelzpunkte, für Gold: $1062,4^{\circ}\text{C}$, oder für Fluorkalzium: 1398°C , und der Konstanten $c_2 = 14370$, wurde die Temperaturkurve des Pyrometers bestimmt. Sie wich etwas von der bisher benutzten ab.

Schmelzpunkte. Beim Niederschmelzen der Zylinder beobachtete ich die in Folgendem wiedergegebenen Erscheinungen; die gefundenen Schmelzpunkte, teilweise auch die erreichten Höchsttemperaturen, bei denen die Oxyde noch nicht geschmolzen waren, sind außerdem in Tabelle 2 zusammengefaßt. Über die Schmelzpunkte der verwendeten reinen Oxyde unter ähnlichen, wie den vorliegenden Bedingungen liegen bereits Angaben vor¹. Dieselben wurden, sofern anderes nicht besonders bemerkt ist, bestätigt gefunden.

ZrO₂. Es wurden Zylinder aus Oxyden, die von 4 verschiedenen Sendungen stammten, niedergeschmolzen. Bei vermindertem Druck, bis etwa 25 mm Quecksilber, wurde als mittlerer Schmelzpunkt bei 6 Versuchen $2563 \pm 10^{\circ}$ C gefunden. Die Abweichungen liegen innerhalb der Ablesungsfehler. Eine Abweichung zwischen den Schmelzpunkten der Oxyde verschiedener Sendungen war nicht festzustellen. Die niedergeschmolzenen Zylinder stellten eine einheitliche, dichte, dunkle, meist metallisch glänzende Masse dar. Schnelle oder langsamere Steigerung der Temperatur, 17 bis 40° in der Minute, übte keinen merkbaren Unterschied in der beobachteten Schmelztemperatur aus. Beim Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck wurde derselbe Schmelzpunkt abgelesen. Während des Niederschmelzens der Zylinder in Wasserstoff von Atmosphärendruck wurde letzterer von oben durch ein Magnesiumrohr direkt auf den Zylinder geleitet. Bei Versuch 1 d (Tabelle 2) war die Ablesung mit dem Pyrometer durch Magnesiadämpfe beeinflußt, die vom Wasserstoffzuleitungsrohr, das in die heißeste Zone des Ofens reichte, herrührten. Ruff und Seiferheld² fanden als Schmelzpunkt etwa 2585° ($c_2 = 14600$), entsprechend etwa 2615° ($c_2 = 14370$).

SiO₂. Bei 1850° schmolz das Siliziumdioxid glatt zu einer weißen Kugel zusammen.

BeO. Der Zylinder aus Berylliumoxyd schmolz, ohne daß Auftreten von Dämpfen zu bemerken war, bei 2410° glatt nieder. Der Rückstand war ein rein weißes Oxyd. Ruff und Seiferheld³ beobachteten den Schmelzpunkt bei etwa 2525° ($c_2 = 14600$), entsprechend etwa 2550° ($c_2 = 14370$).

¹ Ruff, Z. anorg. Ch. 82 (1913), 373 usw.

² Z. anorg. Ch. 82 (1913), 391.

³ Z. anorg. Ch. 82 (1913), 379.

MgO. Die Magnesiazyylinder schmolzen nicht zusammen. Bei 2000° traten weiße Dämpfe im Ofen auf; die Zylinder wurden sichtbar kleiner, teils durch Verdampfen, teils durch Schwinden. Bei einer Temperatursteigerung von 32° in der Minute waren sie bei 2390° , bei 120° Steigerung in der Minute auch bei 2694° noch nicht geschmolzen. Die Ablesungen am Pyrometer wurden durch die im Ofen befindlichen dichten, weißen Dämpfe beeinträchtigt; die wirkliche Temperatur liegt demgemäß noch etwas höher als die abgelesene. Ruff und Seiferheld¹ fanden eine Schmelztemperatur von „mehr als 2550° “ ($c_2 = 14600$), somit „mehr als 2580° “ ($c_2 = 14370$).

Al₂O₃. Die Tonerde schmolz in zwei Versuchen bei 2005 und 2008° . Weiße Dämpfe waren nur in geringem Maße zu beobachten. Der geschmolzene Rückstand war hellgrau gefärbt und hatte kristallinische Struktur; er war sehr hart; Glas wurde leicht geritzt. Ruff² hat früher den Schmelzpunkt zu $2010 \pm 10^{\circ}$ ($c_2 = 14600$), gleich $2038 \pm 10^{\circ}$ ($c_2 = 14370$) festgestellt. Kanolt³ fand ihn bei 2015° ($c_2 = 14500$), entsprechend 2003° ($c_2 = 14600$) und 2031° ($c_2 = 14370$), neuerdings⁴ wieder zu $2050 \pm 5^{\circ}$.

ThO₂. In drei Versuchen gelang es mir trotz Anwendung hoher Temperaturen, 2533 , 2638 , 2780° , nicht, die Zylinder niederzuschmelzen. Bei 2450° waren dichte, weiße Nebel zu bemerken. Die Zylinder blähten sich auf, bekamen Risse und färbten sich hellgrau, aber ein Schmelzen war nicht zu beobachten. Dies ist auf die Empfindlichkeit des Thordioxyds gegen die reduzierende Atmosphäre des Ofens zurückzuführen. Es bildet sich Thorkarbid in reichlichen Mengen, und dieses ist bei den erreichten Temperaturen nicht schmelzbar. Auch als ich, um die Wirkung der reduzierenden Atmosphäre abzuschwächen, die Temperatur bedeutend schneller steigerte, um 130° in der Minute, war kein Schmelzen zu beobachten. Bei längerem Liegen an der Luft zerfielen die Zylinder. Ruff und Suda⁵ hatten ein Schmelzen bei 2425 , 2440 und 2470° ($c_2 = 14600$), entsprechend etwa 2450 , 2465 und 2500° ($c_2 = 14370$) beobachtet.

¹ Z. anorg. Ch. **82** (1913), 380/381.

² Z. anorg. Ch. **82** (1913), 387.

³ Technology-Papers of the Bur. of Standarts 10 (1912).

⁴ Z. anorg. Ch. **85** (1914), 1.

⁵ Z. anorg. Ch. **82** (1913), 397.

Y₂O₃. Die Yttererden schmolzen glatt bei 2410°; bei etwa 2350° waren leichte Nebel zu beobachten. Die geschmolzene Masse war grau gefärbt und zerfiel beim Liegen an der Luft, eine Folge der Karbidbildung beim Erhitzen. Ruff und Suda¹ beobachteten als Schmelzpunkt 2415° ($c_2 = 14600$), also etwa 2440° ($c_2 = 14370$).

ZrO₂ + SiO₂. Die Kieselsäure drückte den Schmelzpunkt des Zirkondioxyds (2563°) etwas herab; um so mehr, je mehr beigemischt war. Bei annähernd gleicher Temperatursteigerung (30° in der Minute) wurden bei 1 Teil Zusatz 2540°, bei 3 Teilen 2545°, bei 6 Teilen 2519° gefunden. Bei langsamerem Anheizen wird eine geringere Abweichung zu beobachten sein, da die Kieselsäure unterhalb 2000° schon erheblich verdampft. Bei 2500, 2450 und 2400°, entsprechend 1, 3 und 6 Teilen Kieselsäure-Zusatz, blähten sich die Zylinder auf, und weiße Dämpfe wurden bemerkbar.

ZrO₂ + BeO. Das Berylliumoxyd erniedrigte ebenfalls den Schmelzpunkt des Zirkondioxyds; bei 1 Teil Zusatz sehr wenig, bei 3 Teilen um etwa 80, bei 6 Teilen um etwa 110°, je nach der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung. Der Unterschied zwischen den Einzeltemperaturen betrug bei dreimal so schneller Steigerung 30° bei 3 Teilen Zusatz und 35° bei 6 Teilen Zusatz. Hier spielt der Zeitfaktor eine wesentliche Rolle: Je länger man dem Berylliumoxyd Zeit läßt zu verdampfen, desto höher findet man den Schmelzpunkt, bis zu dem des reinen Zirkondioxyds.

ZrO₂ + MgO. Die Schmelztemperaturen lagen bei etwa 2570° bei 1 Teil, 2530° bei 3 Teilen und 2450° bei 6 Teilen Zusatz von Magnesia ($c_2 = 14600$), entsprechend etwa 2600, 2560 und 2475° ($c_2 = 14370$). Ein Teil der Magnesia schien vor dem Schmelzen zu verdampfen. Die Zahlen sind von Ruff und Seiferheld¹ gefunden worden und hier der Vollständigkeit halber angeführt.

ZrO₂ + Al₂O₃. Die Tonerde setzte den Schmelzpunkt nicht in dem Maße herab wie Berylliumoxyd und Magnesia. Bei 1 Teil Zusatz war beim Schmelzpunkt Nebelbildung, bei 3 Teilen außerdem Auf-

¹ Z. anorg. Ch. 82 (1913), 392.

blähen des Zylinders, bei 6 Teilen Zusatz waren diese Erscheinungen schon bei etwa 2200° zu beobachten. Die geschmolzenen Massen waren schwarz und porig.

ZrO₂ + ThO₂. Der Zusatz von Thordioxyd erhöhte den Schmelzpunkt der Zylinder um etwa 10 bis 30°, je nach der Menge des Zusatzes. Die geschmolzenen Massen waren dunkel gefärbt und metallisch glänzend.

ZrO₂ + Y₂O₃. Auch die Yttererden erhöhten den Schmelzpunkt des Zirkondioxyds, trotzdem der der verwendeten Erden bei etwa 2410° gefunden worden war. Bei rascherer Temperatursteigerung wurde der Schmelzpunkt höher gefunden, als bei langsamer (um 17° bei 3 Teilen, um 43° bei 6 Teilen Zusatz). Von 2450 bis 2500° an traten im Ofen weiße Nebel auf. Die geschmolzenen Massen waren dunkel gefärbt und metallisch glänzend.

Ergebnis. Diese Versuche über Feuerbeständigkeit zeigen also, daß Berylliumoxyd, Tonerde und Yttererden sich der günstigen Lage ihrer Schmelzpunkte und ihres geringen Verdampfens halber im Temperaturbereich zwischen 2000 und 2400° als Zusätze zum Zirkondioxyd gut eignen. Im Gemisch mit diesem drücken sie dadurch, daß sie früher schmelzen, dessen Schmelzpunkt etwas herab, in keinem Falle aber unter 2400°. Das Schmelzen läßt eine Verminderung der Porigkeit des gesinterten Zirkondioxyds erwarten. Magnesia und Thordioxyd eignen sich scheinbar weniger als Zusätze; für sich allein erhitzt verdampft die Magnesia zu rasch; das Thordioxyd unterliegt der Wirkung der Ofenatmosphäre in zu hohem Maße. Der Schmelzpunkt beider konnte deshalb nicht festgestellt werden. In Gemisch mit Zirkondioxyd, das sie vor der Reduktion wenigstens teilweise schützt, wirken sie vielleicht günstig. Um dies einwandfrei festzustellen, wurden auch mit diesen Gemischen weitere Versuche ausgeführt. Die Kieselsäure schmolz bei 1850°, also erheblich unterhalb 2000°, der untersten Grenze für die vorzunehmenden Versuche; sie verdampfte dabei erheblich, auch im Gemisch mit Zirkondioxyd, wodurch sich die Zylinder aufblähten. Es war deshalb nicht anzunehmen, daß sie als Zusatz günstig wirken würde. Die trotzdem angestellten Versuche bestätigten diese Voraussicht.

Tabelle 2. Schmelzpunkte. $c_2 = 14370$.

Lauf. Nr.	Zusammen- setzung des Zylinders	Zirkon- dioxid	Ofen	Druck im Ofen, mm Hg	Tempe- ratur- steigerung C°/Min.	Schmelzpunkte, C°:			
						Zusatz:			
						Keiner	1 Teil	3 Teile	6 Teile
1 a	ZrO ₂	A ₁	gr.	12,5	18	2566 g			
1 b		A ₁	kl.	8,2	31	2553 b			
1 c		A ₁	gr.	12,3	40	2563 g			
I		B ₂	gr.	12,3	17	2563 g			
22		C ₂	gr.	15,0	29	2571 g			
29		E ₁	gr.	22,0	35	2563 g			
1 d		A ₁	gr.	H, Atm.	33	(2519 g)			
1 e	A ₁	gr.	H, 58	35	2558 b				
II	SiO ₂	—	gr.	17,0	31	1850 g			
III	BeO	—	gr.	15,0	20	2410 g			
IV a	MgO	—	gr.	18,0	32	(2390 k)			
IV b		—	gr.	20,0	120	(2694 k)			
IV c		—	—	—	—	über 2580 *			
V a	Al ₂ O ₃	—	gr.	7,7	48	2008 g			
V b		—	kl.	7,5	67	2005 g			
VI a	ThO ₂	—	gr.	22,0	27	(2533 k)			
VI b		—	gr.	13,0	130	(2638 k)			
VI c		—	gr.	23,5	130	(2780 k)			
VI d		—	—	—	—	2470 *			
VII	Y ₂ O ₃	—	gr.	21,5	43	2410 g			
3 a	ZrO ₂ + SiO ₂	D ₁	gr.	14,5	28		2540 g		
(3 b)		D ₁	gr.	13,5	29			2545 g	
(3 c)		D ₁	kl.	11,0	35				2519 g
4 a	ZrO ₂ + BeO	A ₁	gr.	13,7	18		2558 g		
4 b		A ₁	kl.	9,0	31		2558 g		
4 c		A ₁	gr.	13,0	40		2558 g		
4 d		A ₁	kl.	16,5	53		2553 b		
6 a		A ₁	gr.	13,7	17			2506 g	
6 b		A ₁	kl.	6,2	31			2498 b	
6 c		A ₁	gr.	19,0	53			2475 b	
7 a		A ₁	gr.	14,0	18				2470 g
7 b		A ₁	kl.	10,0	16				2460 b
7 c	A ₁	gr.	12,6	55				2445 b	
9	ZrO ₂ + MgO	—	—	—	rasch		2600 *		
10		—	—	—	rasch			2560 *	
11		—	—	—	rasch				2475 *
12	ZrO ₂ + Al ₂ O ₃	D ₁	gr.	10,0	29		2576 g		
13		D ₁	gr.	11,0	33			2522 b	
14		D ₁	gr.	17,0	30				2506 b
15	ZrO ₂ + ThO ₂	D ₁	kl.	13,0	36		2574 g		
16		D ₁	kl.	8,0	30			2597 g	
17		D ₁	kl.	14,0	33				2587 g
18 a	ZrO ₂ + Y ₂ O ₃	E ₁	gr.	30,0	32		2579 b		
18 b		E ₁	gr.	16,0	46		2579 b		
19 a		E ₁	gr.	25,0	29			2589 b	
19 b		E ₁	gr.	7,0	45			2606 g	
20 a		E ₁	gr.	11,5	27				2595 b
20 b		E ₁	gr.	7,0	46				2638 g

Die laufenden Nummern entsprechen denen in den folgenden Tabellen. Die Werte in () sind keine Schmelzpunkte, sondern die bei den Versuchen erreichten Höchsttemperaturen, bei denen die Zylinder noch nicht geschmolzen waren. Die Buchstaben hinter den Schmelzpunkten bedeuten: b = beginnendes, g = glattes, k = kein Schmelzen und * = Mittelwerte aus von Ruff, Seiferheld und Suda gefundenen Zahlen, umgerechnet für $c_2 = 14370$ (Z. anorg. Ch. 82 [1913] 380, 397 und 392); sie sind hier nur der Vollständigkeit halber angeführt.

III. Herstellung von Tiegeln.

Zum Zwecke weiterer Untersuchungen auf Brauchbarkeit der gewählten Oxyde als Zusätze zu Zirkondioxyd, zur Herstellung von zwischen 2000 und 2400° feuerfesten, dichten Tiegeln, wurden auf Grund der vorhergehenden Versuche über Feuerbeständigkeit, kleine Tiegel aus reinem Zirkondioxyd und Mischungen von 100 Teilen desselben mit 1, 3 und 6 Teilen Kieselsäure, Berylliumoxyd, Magnesia, Tonerde, Thordioxyd und Yttererden und größere aus reinem und rohem Oxyd, mit oder ohne Zusatz von Stärke als Bindemittel, hergestellt und bei etwa 1500, 2000, 2200 und 2400° gebrannt.

Zubereitung der Massen zum Pressen. Für die Herstellung der Tiegel ist der Zusatz der richtigen Menge Wasser zum Oxyd wesentlich. Er erleichtert die Verarbeitung der Massen, begünstigt die Güte der Tiegel und vermindert die Verluste bei der Herstellung und beim Vorbrennen. Zu wenig Wasser bedingt leicht zerbrechliche, lockere Ware, zuviel beeinflußt die Arbeit des Stampfens und Pressens äußerst ungünstig und kann dazu führen, daß die eben aus der Presse gehobenen Tiegel in sich zusammensinken. Ich setzte soviel Wasser zu, daß die Masse bröcklig, also nicht mehr staubförmig und noch nicht schmierig war. Bei den niedrig ge-
glühten Oxyden mit Stärkezusatz verwendete ich etwa 9%, bei den höher ge-
glühten etwa 10% Wasser, auf die Zirkondioxydmenge berechnet. Vor der Verarbeitung wurde:

a) ohne Zusatz: die abgewogene Menge des Oxyds mit der durch Probieren als günstig ermittelten Wassermenge in einer Reibschale gut verrieben, bis sie gleichmäßig bröcklig war,

b) mit trockner Stärke: die abgewogene Menge des Oxyds mit 1% trockner Stärke innig gemischt und dann mit der günstigsten Menge Wasser gut verrieben,

c) mit Stärkekleister: erst ein Teil Stärke durch Erhitzen mit 9—10 Teilen Wasser verkleistert, das verdampfte Wasser ersetzt und der Kleister mit 100 Teilen des Oxyds gut verrieben.

d) mit den Oxydzusätzen: 100 Teile des Oxyds innig mit 1, 3 und 6 Teilen des Zusatzoxyds vermischt, mit der richtigen Menge Wasser befeuchtet und gut verrieben.

Anfertigen der Tiegel. Die kleineren Tiegel wurden mittels einer kleinen Handpresse hergestellt, die aus einem schmiedeeisernen Mantel und zwei stählernen Stempeln bestand. Der Formstempel wurde in die Bohrung des Mantels eingesetzt, die zubereitete Masse am andern Ende, mittels eines umgebogenen Drahtes, in kleinen Mengen zwischen Mantel und Stempel, die den Boden bildende darüber festgestampft. Dann wurde der Gegenstempel ein- und der Formstempel auf einen Ambos aufgesetzt und nun mit dem Hammer solange auf ersteren geschlagen, bis er nicht mehr nachgab. Nun wurde der Formstempel vorsichtig herausgedreht, der Tiegel durch Drücken des Gegenstempels durch die Bohrung des Mantels herausgepreßt und seitlich abgehoben. Die Eisenteile waren vorher geölt worden. — Die fertigen Tiegel wurden erst an der Luft, dann bei 120—140° im Trockenschrank getrocknet.

Zur Herstellung der großen (Schutz-)Tiegel verwendete ich eine Handpresse¹ aus Schmiedeeisen, bestehend aus Mantel, Form- und Gegenstempel. Der Mantel bestand aus einem dickwandigen, innen ganz wenig konischen, polierten Rohr, der Formstempel aus einem Kern mit einem Ring, der gerade in die Bohrung des Mantels paßte. Der Kern hatte in der Längsrichtung eine Bohrung, in die ein Kegelventil eingesetzt war, das bei dem Herausziehen des Stempels den Eintritt von Luft in den Formling ermöglichte. Der Gegenstempel war ein kurzer, in die Bohrung des Mantels passender Zylinder mit schwächerem zylindrischen Ansatz. Der Formstempel wurde zwischen Holzklötzen aufgestellt und über ihn, auf den Klötzen aufliegend, der Mantel gestülpt. Dann wurde die zubereitete Masse in kleinen Mengen von oben eingetragen und mittels eines flachen Eisenstabes zwischen Mantel und Formstempel festgestampft; die den Boden bildende Masse wurde ebenfalls erst festgestampft, der Gegenstempel oben eingesetzt und durch heftige Hammerschläge in die Bohrung des Mantels eingetrieben. Jetzt wurde die Presse umgedreht, der Formstempel durch Herausdrehen, das Ventil durch Herausheben entfernt und der Mantel, nach dem Beseitigen der Klötze, vorsichtig soweit über den Gegenstempel gedrückt, daß der fertige Tiegel frei auf diesem stand und mit einiger Vorsicht seitlich abgehoben werden konnte. Sämtliche Eisenteile waren vorher mit Öl eingerieben worden. — Nach dem Formen wurden

¹ Ruff und Lauschke, Z. anorg. Ch. 87 (1914), 200.

die Tiegel erst an der Luft, dann bei 120—140° getrocknet; falls Stärke beigemischt war, wurden sie direkt in den Trockenschrank gebracht, wodurch dieselbe verkleisterte.

Form der Tiegel. Die Tiegel hatten die Form eines geraden Hohlzylinders; die großen waren in ungebranntem Zustand etwa 45 mm hoch und hatten 28 mm äußern Durchmesser und 3 mm Wandstärke, die kleinen waren etwa 30 mm hoch, bei 15 mm äußerem Durchmesser und 1,5 mm Wandstärke.

Anzahl der Tiegel. Die Anzahl der Tiegel, die aus 1000 g der Zirkondioxyde hergestellt werden konnte, war abhängig vom Raumgewicht der letzteren; aus solchen mit niedrigem Raumgewicht erzielte ich durchschnittlich 27, aus solchen mit hohem etwa 19 große (Schutz-)Tiegel.

Vorbrennen der Tiegel. Nach dem Trocknen wurden die Tiegel, eingesetzt in einen großen Hessischen Tiegel, in einem Roebler-Ofen bei Höchsttemperatur (etwa 1500°) gebrannt. Damit die Unterlage den Tiegelböden beim Schwinden möglichst wenig Widerstand bot, wurde sie mit grobkörnigem Zirkondioxyd bestreut und auf dieses die Tiegel gesetzt. Der Ofen wurde während 2 Stunden, langsam vorgehend, angeheizt, 2 Stunden bei Höchsttemperatur gehalten, dann Gas- und Luftzufuhr abgesperrt und langsam auskühlen gelassen.

Brennen im elektrischen Ofen. Das Brennen der bei 1500° vorgeglühten Tiegel bei 2000, 2200 und 2400° geschah im Ruffschens Kohlerohr-Widerstandsofen¹ unter einem Druck bis etwa 30 mm Quecksilber. In demselben macht sich, besonders bei Temperaturen über 2000°, der Einfluß der reduzierenden Atmosphäre geltend. Dieser war bei meinen Versuchen immerhin so groß, daß frei eingesetzte kleine Tiegel unter Karbidbildung bedeutend angegriffen wurden, bei einstündigem Erhitzen bei 2400° sogar teilweise verdampften. Um sie vor der Reduktion zu schützen, setzte ich sie in größere, stärkere Tiegel ein und bedeckte diese mit Deckeln aus demselben Zirkondioxyd. Durch diese Anordnung gelang es mir, sehr gute Tiegel herzustellen, während nun die Schutzriegel wieder ziemlich stark angegriffen wurden. Auch die Veränderungen an letzteren wurden beobachtet und in Zahlen festgelegt.

¹ Z. anorg. Ch. 82 (1913), 387/388.

Der Ofen war wie bei den Schmelzpunktsbestimmungen abgeändert. Die Tiegel wurden einzeln, auf einer Graphit-Unterlage aufstehend, von unten in die Heizzone des Rohres eingebaut und gut zentriert, damit sie überall gleichweit vom Rohr abstanden. Nach dem Evakuieren wurde, gleichmäßig vorgehend, derart angeheizt, daß 2000° in etwa 50 Minuten, 2200° in etwa 60 und 2400° in etwa 70 Minuten erreicht waren, und diese Höchsttemperaturen wurden durchgängig 1 Stunde gleichmäßig gehalten, um sicher zu sein, daß auch der innere Tiegel die gleiche Temperatur angenommen hatte wie der äußere. Dann wurde der Strom abgestellt und der Ofen langsam erkalten gelassen.

Der mittlere Kraftbedarf des Ofens war bei den Versuchen etwa folgender:

Bei 2000° C:	525 Amp.,	14,2 Volt	=	7,45 KW,
„ 2200° C:	615 „	15,1 „	=	9,29 „
„ 2400° C:	710 „	16,9 „	=	12,00 „

Bestimmung der Temperatur. Die Bestimmung der Temperatur geschah auch bei diesen Versuchen mit dem Wanner-Pyrometer und zwar durch Einstellen desselben auf die Temperatur des Deckels des Schutztiegels durch das obere, oft auch zur Nachprüfung auf die Wandung desselben, durch das seitliche Fenster.

Druck im Ofen. Der Druck im Ofen schwankte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 5 und 33 mm Quecksilber; mit steigender Temperatur verringerte er sich etwas. Die in Tabelle 3 angeführten Werte sind nach dem Erreichen der Höchsttemperaturen, 2000, 2200 und 2400°, abgelesen.

Verluste durch Bruch. Bei der Herstellung der Tiegel hatte ich, bei richtigem Wasserzusatz, nach einiger Übung fast keine Verluste; bei den kleineren Tiegeln waren sie überhaupt ganz gering, beim Vorbrennen der großen entstanden die größten. Sie sind auf ungleichmäßiges Erhitzen und dadurch bedingtes ungleichmäßiges Schwinden beim Sintern zurückzuführen. Durch Verringerung der Reibung der Tiegelböden auf der Unterlage, während des Schwindens, die durch Aufsetzen auf grobes Zirkondioxydpulver erreicht wurde, entstand weniger Bruch. Von den aus bei etwa 1400° geglühten Oxyden gefertigten Tiegeln rissen beim Brennen, infolge geringeren



Schwindens, weniger als von den aus niedrig vorgeglühten Oxyden hergestellten. Beim Arbeiten im Großen, bei dem sich die Temperatur viel langsamer und gleichmäßiger steigern läßt, wird der Verlust durch Bruch auf ein Minimum zu beschränken sein; in dem benutzten Roeßler-Ofen ist dies nicht möglich. Beim Brennen im elektrischen Ofen entstand nur ganz selten Bruch, wenn das Heizrohr, infolge langen Gebrauchs, einseitig heizte.

Tabelle 3.
Druck im Ofen während des Brennens der Tiegel.
 Manometerstand, mm Quecksilber.

Lau- fende Nr.	Oxyd-Mischung: 100 Teile ZrO_2 und	Brenntemperatur		
		2000°	2200°	2400°
1	Kein Zusatz	4,5—18	20,4—22,2	11,2
2		—	—	11
3	6 Teile SiO_2	23,5	14,2	12
4	1 Teil BeO	18	21—19	17
5		—	11	7
6	3 Teile „	22,5	5	5—33
7	6 „ „	18,0—21,5	12,5	16
8		14	8	—
9	1 Teil MgO	21,5	10	23
10	3 Teile „	9	12	15
11	6 „ „	10,6	10,1	18
12	1 Teil Al_2O_3	14	11	18,5
13	3 Teile „	17	19	19,5—16,5
14	6 „ „	9	12	15,1
15	1 Teil ThO_2	11	13	16,2
16	3 Teile „	10	12,5	16
17	6 „ „	14	11	18
18	1 Teil Y_2O_3	13	11,5	14,5
19	3 Teile „	7,5	11	21
20	6 „ „	13	9	15

IVa. Beobachtungen an den gebrannten Tiegeln.

Beim Brennen erleiden die Tiegel naturgemäß verschiedene Veränderungen, die von der Höhe der Brenntemperatur abhängig sind, und zwar solche physikalischer Natur, die direkt durch die Temperatursteigerung hervorgerufen werden, und solche chemischer Art, die eine Folge der im Kohlerohrfein herrschenden reduzierenden Atmosphäre sind. Die letzteren sind an sich unerwünschte Begleiterscheinungen, ohne die aber das Brennen bei Temperaturen über 2000° nicht möglich ist; sie wurden im Zusammenhang ebenfalls beobachtet.

Formänderung. Beim Brennen behielten die kleinen Tiegel in den meisten Fällen ihre Form, nur einige, bei 2200° und 2400° gebrannte, waren nach einstündiger Brenndauer etwas verzogen. Bei 1500° und 2000° waren keine Formänderungen zu verzeichnen. Der Zusatz von SiO_2 , MgO , ThO_2 und Y_2O_3 war auch bis 2400° ohne Einfluß darauf, desgl. der von geringen Mengen BeO und Al_2O_3 . 3 Teile BeO bewirkten erst beim Brennen bei 2400° , 6 Teile BeO und Al_2O_3 schon von 2200° an, eine geringe Änderung der Form. Hervorgerufen wird diese Formänderung durch das Schmelzen des Zusatzes und das dadurch bedingte Erweichen der Tiegelmasse. Ein bei 2400° gebrannter Tiegel aus reinem Zirkondioxyd (Masse A_1 , bei 750° vorgeglüht) war ebenfalls etwas verzogen; es ist dies jedenfalls ein Zufallswert, bedingt durch etwas zu hohes Erhitzen.

Die Schutzriegel behielten im wesentlichen ihre Form; eine Änderung derselben ist durch einseitiges, höheres Heizen des Rohres zu erklären, was eine Folge langen Gebrauchs desselben ist. Die äußere Tiegelwandung wurde aber sehr in Mitleidenschaft gezogen durch Bildung von Karbidschichten und teilweises Verdampfen derselben. Eine mehr als dreimalige Benutzung hielten die Schutzriegel nicht aus. Tiegel aus rohem Oxyd veränderten ihre Form schon unterhalb 2000° wesentlich; die Masse erweichte, wurde infolge Verdampfens der weniger feuerfesten Bestandteile blasig, und der Tiegel sank in sich zusammen, da dieselben auch den Schmelzpunkt des Zirkondioxyds herunterdrückten.

Färbung. Die ungebrannten kleinen Tiegel waren durch Eisenoxyd, vom Eisen der Presse herrührend, etwas gelblich gefärbt, die vorgebrannten weiß. Die bei 2000 — 2400° gebrannten zeigten

Tabelle 4.

Färbung der Tiegel nach dem Brennen.

Lauf. Nr.	Oxyd-Mischung: 100 Teile ZrO ₂ und	Brenntemperatur		
		2000°	2200°	2400°
Kleine Tiegel				
1	Kein Zusatz	blaugrau u. schwarz	rotbraun	grau und grün
2		—	—	violett
3	6 Teile SiO ₂	blaugrau	dunkelgraublau	lila
4	1 Teil BeO	schwarz u. rotbraun	rot	grün, blau u. gelb
5	3 Teile "	—	kupferrot	violett
6		grau	violett	graugrün
7	6 " "	grau, grün u. gelb	grau	gelb, grün u. kupferrot
8		graublau	ziegelrot	schwarzblau
9	1 Teil MgO	lila	lila	silbergrau
10	3 Teile "	silbergrau u. violett	silbergrau u. violett	silbergrau u. violett
11	6 " "	blaugrau	lila	dunkellila
12	1 Teil Al ₂ O ₃	hellila	lila	grau
13	3 Teile "	dunkelsilbergrau	bunt	grau
14	6 " "	dunkellila	rosabraun	violett
15	1 Teil ThO ₂	dunkellila	dunkelsilbergrau	dunkelsilbergrau
16	3 Teile "	bunt	lila	dunkelviolet
17	6 " "	dunkelsilbergrau	violett	silbergrau
18	1 Teil Y ₂ O ₃	hellila	graublau	grau
19	3 Teile "	lila	bunt	silbergrau
20	6 " "	dunkelgrau	goldgelb	bronzefarben
Große Tiegel				
21	Kein Zusatz	dunkelgrau	schwarz	schwarz
22		schwarz	schwarz	schwarz
23	1 Teil Stärke- kleister	grau	—	—
24		—	—	schwarz
25	1 Teil trockene Stärke	grau	grau	schwarz
26		grau	dunkelgrau	grau
29		dunkelviolet	dunkelgrau u. bunt	—
30	Rohes Oxyd und trockne Stärke	grau	—	—

alle möglichen Farben: grau, gelb, grün, blau, silbergrau, violett, rotbraun, kupfer- und bronzefarben usw., auch mehrfarbige, teils ganz bunte waren darunter; am farbenfreudigsten waren die bei 2200—2400° gebrannten (Tabelle 4). Diese Farben rühren von den gebildeten Verbindungen des Zirkons und der Zusätze (Nitriden, niederen Oxyden, Graufärbung von Zirkonkarbid) her. Ein Unterschied in der Färbung, hervorgerufen durch die Verschiedenheit der Zusätze, konnte nicht festgestellt werden; auch eine verschieden hohe Luft-Verdünnung während des Brennens (Tabelle 3) hatte keine sichtbare Wirkung auf die Färbung der Tiegel. Die Schutztiegel waren durch gebildetes Zirkonkarbid dunkelgrau bis schwarz gefärbt. Die aus rohem Oxyd hergestellten Tiegel waren grau gefärbt, wie die Masse selbst, der bei 2000° gebrannte etwas dunkler.

Struktur. Beobachtet wurde die mit bloßem Auge sichtbare Struktur der Tiegeloberfläche. Die vorgebrannten Tiegel waren nicht kristallinisch, auch die kleinen bei 2000° im elektrischen Ofen gebrannten nicht. Bei 2200° waren die aus reinem Oxyd und die mit Zusatz von BeO und ThO₂ etwas, bei 2400° alle kristallinisch und zwar die mit Zusatz von Y₂O₃ und 1 Teil MgO oder Al₂O₃ etwas, die andern mehr, die mit 1 und 3 Teilen BeO sehr. Diese Strukturänderung ist auf Sublimation von Zirkondioxyd zurückzuführen, die bei 2000° noch sehr gering ist und sich bis zu 2400° erheblich steigert. Die Schutztiegel wurden bedeutend mehr angegriffen, besonders die bei 2400° und ein Teil der bei 2200° gebrannten, und zeigten oft ganze Krusten von Zirkonkarbid-Kristallen, die sich leicht vom Scherben lösten; aber auch die bei 2000° gebrannten waren teilweise schon kristallinisch. Diese Strukturänderung wird hervorgerufen durch die mehr oder minder reichliche Bildung von Zirkonkarbid. Die aus rohem Oxyd gefertigten Tiegel wurden schon etwas unter 2000° kristallinisch und blasig; sie blähten sich infolge Verdampfens der das Zirkondioxyd verunreinigenden Bestandteile, besonders der Kieselsäure, beträchtlich auf.

Festigkeit. Die ungebrannten Tiegel waren sowohl in feuchtem, als auch in getrocknetem Zustand etwa so fest, wie Gegenstände aus gutem, ungebranntem Ton; man konnte sie bequem handhaben.

Die großen Tiegel aus niedrig vorgeglühtem Oxyd waren etwas fester, als die aus hoch vorgeglühtem. Zusatz von Stärke vergrößerte die Festigkeit, besonders diejenige der aus hochgeglühtem Oxyd gefertigten. Ein Festigkeitsunterschied zwischen den Tiegeln, die einerseits mit Zusatz von trockner Stärke und andererseits mit Stärkekleister hergestellt waren, konnte nicht festgestellt werden. Die bei 1500° gebrannten Tiegel waren so fest wie ein gut gebrannter Tonscherben; beim Auffallen auf Holz z. B., aus 1 Meter Höhe, blieben sie in den meisten Fällen unversehrt. Noch fester waren die bei 2000—2400° gebrannten Tiegel; bis 1500° waren die aus rohem Oxyd gefertigten die festesten.

Härte. In Bezug auf die Härte wurde nur untersucht, ob die Scherben Glas ritzen, d. h. eine größere Härte als 5 Grad der Mohs'schen Härteskala zeigten. Die Scherben waren alle härter, insbesondere ritzen die höher als 1500° gebrannten Glas sehr leicht.

Klang. Die bei 1500° gebrannten Tiegel hatten weichen, die hochgebrannten harten Klang. Die großen Tiegel aus niedrig gebranntem Oxyd klangen härter, als die aus höher gebranntem. Sehr hell, metallisch, klangen die aus rohem Oxyd gefertigten.

Schwindung. Zur Bestimmung der Schwindung wurden die Tiegel nach dem Trocknen, nach dem Vorbrennen bei 1500° und nach dem Brennen im elektrischen Ofen mit dem Maßstab vermessen und zwar bezüglich der äußeren und inneren Höhe und des äußeren Bodendurchmessers. Es wurde der Unterschied zwischen den gleichen Abmessungen in getrocknetem und gebranntem Zustand bestimmt, dieser in Prozenten der ursprünglichen Größe berechnet und das Mittel aus den drei gefundenen Zahlen als „mittlere Schwindung“ angenommen.

Beim Vorbrennen begannen die Tiegel bei etwa 1300° zu sintern und zu schwinden; erst bei 1500° war das Sintern einigermaßen vollständig geworden. Dies zeigen die Zahlen 1, 1a und 1b in Tabelle 5, die für das gleiche Oxyd gelten; in den letzten beiden Fällen war die Höchsttemperatur des Roebler-Ofens (1500°) nicht ganz erreicht worden. Unterhalb dieser Temperatur waren die Tiegel auch noch leicht zerreiblich.

Die aus den bei etwa 900° vorgeglühten, reinen Oxyden hergestellten Tiegel schwanden bedeutend mehr, als die aus den

Tabelle 5.
Mittlere (lineare) Schwindung der Tiegel beim Brennen.
Prozente der Tiegelmaße nach dem Trocknen.

Lauf. Nr.	Oxyd- Mischung : 100 Teile ZrO ₂ und	Brenntemperatur															
		Etwa 1500°				2000°				2200°				2400°			
		Zur Herstellung der Tiegel verwendetes Zirkondioxyd															
Kleine Tiegel.																	
		A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
1	Kein Zusatz	13,9				17,6				18,8				18,8			
1a		12,0 ¹				—				—				—			
1b		2,7 ¹				—				—				—			
2			17,1				—				—				20,9		
3	6 Teile SiO ₂			13,8				18,8				19,3				19,8	
4	1 Teil BeO	12,6	18,5			20,6	—			22,2	22,1			20,1	20,2		
5																	
6	3 Teile "	15,5				23,3				24,3				24,6			
7	6 " "	15,9				28,0				21,5				20,0			
8				19,1				27,5				29,8				—	
9	1 Teil MgO			17,4				19,5				18,7				18,4	
10					17,4				19,2				18,6				18,4
11	6 " "			17,5				18,0				19,6				19,9	
12	1 Teil Al ₂ O ₃				15,6				22,4				22,8				24,2
13	3 Teile "				13,7				24,8				24,2				27,6
14	6 " "			14,9				23,2				24,5				24,8	
15	1 Teil ThO ₂			16,8				18,4				19,8				19,7	
16	3 Teile "			16,0				18,8				18,3				18,7	
17	6 " "			15,9				19,5				17,3				18,1	
18	1 Teil Y ₂ O ₃				17,0				21,1				21,9				23,2
19	3 Teile "				14,7				20,3				20,9				20,9
20	6 " "				14,2				18,6				20,4				20,5

Große Tiegel.									
		C ₁	C ₂	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂
21	Kein Zusatz	18,4		19,1		18,4		22,0	
22			7,4		—		12,8		14,9
23	1 Teil Stärke- kleister	17,6		21,4		—		—	
24			6,9		—		—		15,8
25	1 Teil trockn. Stärke	18,8		19,5		20,0		20,8	
26			7,6		10,9		12,3		16,7
		B ₁	B ₂	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂
27	Desgl.	17,7		—		—		—	
28			8,3		—		—		—
		E ₁		E ₁		E ₁		E ₁	
29	Desgl.	17,5		23,1		24,5		—	
		A _{roh}		A _{roh}		A _{roh}		A _{roh}	
30	Desgl.	8,7		18,3		—		—	

¹ 1500° wurden nicht erreicht.

hochgeglühten (1400°) gefertigten. Der Unterschied wurde immer geringer, je höher die Brenntemperatur stieg (Tabelle 5, Nr. 1 und 2 und 21 und 22). Das rohe Oxyd schwand etwas mehr, als das hochgeglühte reine.

Der Zusatz der fremden Oxyde beeinflusste die Schwindung in verschiedenem Maße: Die Kieselsäure hatte keinen nennenswerten Einfluß auf die Schwindung, da sie, jedenfalls ohne vorher zu schmelzen, ziemlich früh (unterhalb 2000°) verdampfte; auf das Brennen von Tiegeln mit 1 und 3 Teilen SiO_2 wurde deshalb auch verzichtet. Berylliumoxyd und Tonerde vergrößerten die Schwindung, besonders stark bei Zusatz von 6 Teilen. Magnesia, Thordioxyd und Yttererden beeinflussten die Schwindung nicht merklich. Der Zusatz von Stärke hatte ebenfalls keinen merklichen Einfluß auf die Schwindung; ob sie in trockenem Zustand oder als Kleister verwendet wurde, war nebensächlich.

Die für 1500° angegebenen Zahlen sind nicht unbedingt maßgebend, da die Temperatur beim Brennen im Roeßler-Ofen nicht bei jedem Brande dieselbe gewesen sein dürfte und nicht jedesmal gemessen wurde. Kleinere Abweichungen bei den Schwindungszahlen der höher gebrannten Tiegel rühren davon her, daß auch im elektrischen Ofen die Temperatur nicht immer ganz gleichmäßig gehalten werden konnte, daß dieselbe vielmehr in einzelnen Fällen, wenn auch nur ganz kurze Zeit, etwas zu hoch oder zu niedrig gewesen war. — Erschwert wird der Vergleich der Schwindungszahlen der Tiegel mit Zusatz fremder Oxyde dadurch, daß die Zirkondioxyde der verschiedenen Sendungen bei verschiedenen Temperaturen vorgeglüht worden waren und demgemäß selbst ungleich schwanden. In den Tabellen 5—9 sind deshalb auch die Werte für die gleiche Brenntemperatur für die Oxyde verschiedener Sendungen noch auseinanderggezogen.

Gewichtsänderung beim Brennen. Zur Bestimmung der Gewichtsänderung der Tiegel beim Brennen wog ich dieselben nach dem Trocknen und nach dem Brennen auf der Handwage, stellte die Abweichungen zwischen den Gewichten in getrocknetem und bei 1500° gebranntem Zustand einerseits und dem bei 1500° und höher gebranntem Zustand andererseits fest und rechnete dieselben in Prozente auf das Gewicht der Tiegel nach dem Trocknen, bez. nach dem Vorbrennen um (Tabelle 6).

Beim Glühen bis etwa 1500° nahmen die Gewichte der bei 140° getrockneten Tiegel noch um einige Prozente ab; die Oxyde enthielten noch Wasser, teilweise jedenfalls gebunden. Da dieser Wassergehalt verschieden hoch ist, mußte, um falsche Werte für die hochgebrannten Tiegel zu vermeiden, die angegebene doppelte Berechnung durchgeführt werden. Die Gewichtsverluste der kleinen Tiegel beim Glühen bei 2000° und höher sind teilweise auf die Bildung von niedren Oxyden und Karbid, teilweise aber auch auf das Verdampfen des Zirkondioxyds und der Zusatzoxyde zurückzuführen. Auffallend hohe Gewichtsverluste erlitten die Tiegel mit Zusatz von Berylliumoxyd (bis 29%) und Tonerde (bis 22%); das verdampfte Zusatzoxyd riß große Mengen Zirkondioxyd mit sich fort. Geringen Gewichtsverlust erfuhren die Tiegel mit Magnesia-, noch geringeren die mit Thordioxyd- und Yttererden-Zusatz. Einige Tiegel aus reinem Oxyd und mit Zusatz von Kieselsäure, Berylliumoxyd, Thordioxyd und Yttererden nahmen im Gegensatz hierzu beim Brennen über 2000° an Gewicht zu; man darf daraus schließen, daß Zirkondioxyd oder andere Verbindungen des Zirkons von dem etwas heißeren Schutztiegel weg- und an den Innentiegel ansublimierten. Bei den großen Schutztiegeln mit Stärkezusatz ist 1% des Gewichtsverlustes bis 1500° auf das Verbrennen der Stärke zu rechnen, der darüber hinausgehende auf Wasser, welches beim Trocknen noch nicht ganz entfernt wurde. Die Verluste bei höherem Brennen hängen mit der Bildung von Zirkonkarbid und dem Verdampfen des Zirkondioxyds zusammen. In einigen, hier nicht berücksichtigten Fällen, bei mehrmaligem Gebrauch der Tiegel, war die Karbidbildung so stark, daß ganze Krusten desselben von den Tiegeln abgelöst werden konnten. Das rohe Oxyd verlor schon unterhalb 2000° bedeutend an Gewicht (17,3%). Es verdampfte ein Teil der Verunreinigungen, besonders die Kieselsäure, deren Menge im ganzen 16,5% beträgt, und riß dabei wohl auch noch Zirkondioxyd mit. Wie weit die Reduktion an den Tiegeln fortgeschritten ist, zeigen die Zahlen der Tabelle 8, die bestimmt wurden, nachdem die Reduktionsprodukte wieder in Oxyd übergeführt worden waren.

Porigkeit. Zur Bestimmung der Porigkeit wog ich die Tiegel, brachte sie in destilliertes Wasser und saugte mit der Luftpumpe die in den Poren eingeschlossene Luft vollständig aus. Dann trocknete

ich sie an der Oberfläche schnell mit Filtrierpapier ab und wog sie in tarierten Wäggläschen zurück. Die Gewichtszunahme ergab die Menge Wasser, die in die Poren eingedrungen war und damit zugleich den Rauminhalt der Poren. Innerlich noch feucht, brachte ich sie hierauf in einen engen Meßzylinder mit Wasser und las das Total-Volumen des Scherbens unmittelbar an der Teilung des Zylinders ab. Den Rauminhalt der Poren rechnete ich in Prozente des Gesamt-Rauminhalts des Scherbens um. Die Zahlen sind jedenfalls noch etwas zu hoch gefunden, da das an der Oberfläche der Tiegel haftende Wasser nicht ganz entfernt werden konnte; es ist schnelles Arbeiten erforderlich, damit durch das Abtrocknen mit Fließpapier nicht auch noch Wasser aus den Poren gesaugt wird.

Die Porigkeit hängt, wie die Schwindung, wesentlich von der Temperatur ab, bei der die für die Massen verwendeten Oxyde vorgeglüht waren. Sonst ergab sich etwa Folgendes (Tabelle 7):

Die aus reinem Oxyd gefertigten Tiegel wurden um so dichter, je höher sie gebrannt wurden.

Die Oxydzusätze wirkten verschiedenartig: Die Kieselsäure verdampfte unter vermindertem Druck zum größten Teil schon unterhalb 2000° und erhöhte dabei zunächst die Porigkeit; bei weiterem Erhitzen nahm diese dann naturgemäß wieder ab.

Das Berylliumoxyd verringerte, in kleinen Mengen zugesetzt, die Porigkeit der Tiegel bis etwa 2200° ; in größeren Mengen und bei höherer Temperatur war es als Zusatz nachteilig. Es verdampfte und vergrößerte dadurch die Porigkeit.

Die Magnesia verhielt sich ähnlich dem Berylliumoxyd.

Die Tonerde verdichtete den Scherben bis etwa 2000° in erheblichem Maße (bis $0,6\%$ Porigkeit). Bei höherer Temperatur und vermindertem Druck verdampfte sie und machte die Scherben wieder poröser, unter Umständen blasig. Will man also dichte, bis 2000° brauchbare, feuerfeste Scherben erzeugen, so ist die Tonerde ein geeigneter Zusatz zu Zirkondioxyd. Etwa 1% wirkt am vorteilhaftesten.

Oberhalb 2000° setzte ein Zusatz von Thordioxyd die Porigkeit erheblich herunter, obwohl dasselbe an sich der Reduktion stärker unterliegt, als die anderen Zusätze und das Zirkondioxyd. Bei 2200° und 1% Zusatz ließ sich die Porigkeit bis auf 2% herabdrücken.

Tabelle 7.
Porigkeit der Tiegel nach dem Brennen.
Prozente des Scherben-Volumens.

Lauf. Nr.	Oxyd- Mischung: 100 Teile ZrO ₂ und	Brenntemperatur															
		Etwa 1500°				2000°				2200°				2400°			
		Zur Herstellung der Tiegel verwendetes Zirkondioxyd															
Kleine Tiegel.																	
		A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
1	Kein Zusatz	—				16,3	—			16,5	—			12,8			
2				10,2											3,5		
3	6 Teile SiO ₂			25,6				31,2				28,6				20,0	
4	1 Teil BeO	—				9,8	—			6,7				10,3			
5					11,8					11,6					11,1		
6	3 Teile "	31,4				4,6				18,3				6,6			
7	6 " "	26,0				7,2				39,4				37,2			
8				29,0				4,1				3,1				10,6	
9	1 Teil MgO			7,3								7,3				6,6	
10	3 Teile "			9,6								14,0				11,2	
11	6 " "			18,8								16,8				13,3	
12	1 Teil Al ₂ O ₃				31,6					0,6				5,9			5,8
13	3 Teile "				33,7					1,8				6,3			10,9
14	6 " "			26,0				2,1				3,4				9,5	
15	1 Teil ThO ₂			8,3				4,7				2,0				8,5	
16	3 Teile "			5,8				3,3				4,4				4,9	
17	6 " "			15,3				7,3				8,8				7,6	
18	1 Teil Y ₂ O ₃				22,4					12,3				7,7			2,4
19	3 Teile "				27,0					13,1				6,4			2,3
20	6 " "				26,4					9,1				6,2			2,7

Große Tiegel.

		C ₁	C ₂	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂
21	Kein Zusatz	10,2		5,7	—	4,1		—	
22				25,9			10,0		8,5
23	1 Teil Stärke- kleister	18,6		10,0	—	—		—	
24				32,6					10,2
25	1 Teil trockn. Stärke	18,7		13,5		6,9		8,9	
26				33,3		21,5		19,5	15,0
		E ₁		E ₁		E ₁		E ₁	
29	Desgl.	34,1		20,1		14,4		—	
		Aroh		Aroh		Aroh		Aroh	
30	Desgl.	14,7		39,4		—		—	

Bei 2400° wirkte das Yttriumoxyd am günstigsten, das, in 1 bis 6 Teilen zugesetzt, die Porigkeit der Scherben bis auf 2,3% herunterdrückte.

Die Schutztiegel aus reinem Oxyd zeigten eine etwas größere Porigkeit, als die in ihren Inneren gebrannten kleinen Tiegel. Hier trat insbesondere der Unterschied zwischen niedrig und hoch vorgeglühten Oxyden zu Tage: Die Porigkeit der bei 1500° gebrannten Gegenstände betrug 10 bez. 25%, diejenige der bei 2200° gebrannten 4,1 bez. 10,0%. Die der Tiegel aus hoch vorgeglühten Oxyden war also reichlich doppelt so groß, als die der Tiegel aus niedrig geglühten. Ein Zusatz von Stärke vergrößerte die Porigkeit erheblich; ob dieselbe trocken, oder schon verkleistert zugesetzt wurde, war für die Porigkeit weniger von Bedeutung. Die Tiegel aus rohem Oxyd hatten bei 1500° etwa 15% Porigkeit. Bei weiterem Erhitzen wurde dieselbe aber wesentlich höher, da die Verunreinigungen (Kieselsäure und Eisenoxyd) aus dem Inneren der Scherben verdampften und dabei Hohlräume erzeugten. An der Oberfläche rief die Gasentwicklung Blasenbildung hervor; die Masse blähte sich auf, und die Porigkeit stieg beim Erhitzen bis zu etwa 2000° auf 40%.

Um dichte Gegenstände zu erzeugen, wird man also Oxyde verwenden, die bei niedrer Temperatur vorgeglüht sind und, je nach der Temperatur, bei der man sie zu benutzen gedenkt, eine geringe Menge Tonerde, oder Thordioxyd, oder Yttererden zusetzen.

Raumgewicht. Das Raumgewicht, d. i. das Gewicht von 1 ccm des Tiegelscherbens, wird einerseits durch das spez. Gewicht der Scherbensubstanz, andererseits durch die Porigkeit des Scherbens bestimmt; es ist um so kleiner, je poröser der Scherben ist und erreicht einen Höchstwert, wenn die Porigkeit gleich Null geworden ist. Der kleinste, bei meinen Tiegeln erreichte Wert war 3,4 g/ccm; er war bei 2200° an einem Tiegel mit 6 Teilen Berylliumoxyd erhalten worden, der 39,4% Porigkeit aufwies; der größte Wert, 6,0 g/ccm, war an einem bei 2000° gebranntem Tiegel mit 6 Teilen Tonerdezusatz, der 2,1% Porigkeit zeigte, festzustellen. Sonst zeigten die Tiegel mit großer Porigkeit (etwa 37—20%) ein Raumgewicht von 3,5 bis 4,5, solche von mittlerer (etwa 20—10%) 4,5 bis 5,4, solche mit sehr geringer Porigkeit (etwa 10—0,6%) 5,4—6,0 g/ccm. Von

einer Wiedergabe der Einzelzahlen in Tabellenform wurde abgesehen, da weitergehende Schlüsse daraus nicht gezogen werden können.

Dichte. Die Dichte von reinem, scharfgeglühten Zirkondioxyd habe ich oben zu 5,74 bestimmt.

IVb. Beobachtungen an den nach dem Brennen an der Luft geglühten Tiegeln.

Nachdem die vorstehend mitgeteilten Beobachtungen gemacht worden waren, wurden die Tiegel bei etwa 140° getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen, im Platintiegel gewogen und dann über dem Gebläse bis zu gleichbleibendem Gewicht oxydierend erhitzt. Dabei wurden die im Scherben enthaltenen Reduktionsprodukte (niedre Oxyde, Zirkonkarbid usw.) wieder in Zirkondioxyd zurückverwandelt.

Farbe. Hierbei änderte sich naturgemäß zunächst die Farbe, die durch die Reduktionsprodukte veranlaßt worden war. Sie verschwand bis auf einen rötlichen oder gelblichen Ton, welcher nur an der Oberfläche vorhanden war und wohl allein von dem Eisenoxyd herührte, welches die Tiegel bei der Herstellung aus der Presse aufgenommen hatten. Ein Einfluß der beigemenkten Oxyde auf diese Farben war nicht zu erkennen, weshalb eine eingehendere Beschreibung unnötig erscheint.

Form und Festigkeit. Wichtige Änderungen erfuhren die Form und Festigkeit der Tiegel: Die meisten veränderten beim Glühen ihre Form und Festigkeit, viele verloren den inneren Zusammenhang gänzlich und zerfielen, bald langsamer, bald schneller. Verhältnismäßig fest blieben die bei nur 2000° geblühten Tiegel, schnell zerfielen die bei 2400° geblühten; auch diejenigen, welche nicht selbst zerfielen, verloren ihre Festigkeit meist soweit, daß sie kräftigen Stößen nicht mehr widerstanden. Die Tiegel aus reinem Zirkondioxyd zerfielen, wenn sie bei 2000° geblüht waren, nicht, bei 2200° geblüht, langsam, bei 2400° geblüht, schnell. Zusatz von SiO_2 und MgO begünstigten den Zerfall, BeO , ThO_2 und Y_2O_3 wirkten denselben in geringem Maße verzögernd, während 3 Teile Al_2O_3 als Zusatz den Zerfall bedeutend verringerten und 6 Teile desselben ihn gänzlich verhinderten; die aus dieser Mischung hergestellten

Tiegel blieben, auch wenn sie bei 2400° gebrannt waren, vollständig fest und hart und veränderten ihre Form in keiner Weise. — Der Zerfall ist die Folge einer Änderung des Scherbengefüges; die den Scherben eingelagerten, dessen Zusammenhalt mindestens mitbestimmenden Reduktionsprodukte des Zirkondioxyds wurden oxydiert, änderten dabei ihre Raumerfüllung und erschütterten dadurch das Gefüge des Scherbens. Diese Änderungen sind natürlich um so größer, je weiter vorher die Reduktion gegangen, d. h. je höher zuvor erhitzt worden war.

Gewichtsänderungen. Beim Brennen im elektrischen Ofen erlitten die Tiegel eine Gewichtsveränderung, die auf drei verschiedene Ursachen zurückzuführen war:

1. auf die Reduktion des Zirkondioxyds infolge der reduzierenden Ofenatmosphäre,
2. auf das Verdampfen der Zusätze,
3. auf Weg- oder Ansublimieren von Zirkondioxyd.

Gewichtsänderung durch Reduktion. Der Umfang der Gewichtsänderung durch Reduktion wurde an den fertiggebrannten Tiegeln in der Form ermittelt, daß die Tiegel durch Glühen an der Luft wieder oxydiert und ihre Gewichtszunahme dabei festgestellt wurde. Diese Gewichtszunahme entsprach der Menge aufgenommenen Sauerstoffs, abzüglich derjenigen etwa verbrannten Karbidkohlenstoffs. Da die Menge des letzteren verhältnismäßig sehr klein, bez. überhaupt nicht vorhanden war, ergab diese Gewichtszunahme einen ziemlich treffenden Maßstab für den Umfang der Reduktion. Sie wurde in Prozenten des Tiegelgewichts nach dem Vorbrennen berechnet. Die Reduktion war bei den Tiegeln, die bei 2000° gebrannt waren, naturgemäß geringfügiger als bei den höher gebrannten (Tabelle 8). Die Sauerstoffaufnahme schwankte bei dem reinen Oxyd zwischen 0,7 und 1,8%, auf das Tiegelgewicht nach dem Vorbrennen berechnet. Zusätze von Al_2O_3 , Y_2O_3 und 6 Teilen ThO_2 förderten beim Brennen bei 2400° die Reduktion; im allgemeinen ließ sich aber kein großer Unterschied zwischen der Wirkung der einzelnen Oxyde untereinander und im Vergleich mit dem reinen Oxyd feststellen. Wenn alles ZrO_2 zum Beispiel in Zr_2O_3 verwandelt wäre, entspräche die Gewichtszunahme beim Glühen 7%; die Reduktion ist also bei 1,8% Gewichtszunahme, dem für das reine Oxyd gefundenen Höchstwert, bis zu etwa 25% vorgeschritten.

Tabelle 8.

Gewichtsänderung der Tiegel beim Glühen an der Luft.
 Prozente des Tiegelgewichts nach dem Vorbrennen.

Laufende Nr.	Oxyd- Mischung: 100 Teile ZrO ₂ und	Brenntemperatur											
		2000°				2200°				2400°			
		Zur Herstellung der Tiegel verwendetes Zirkondioxyd											
		A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
1	Kein Zusatz	+0,7				+1,3				+1,7			
2			—				—				+1,8		
3	6 Teile SiO ₂			+0,5				+0,6					+1,7
4	1 Teil BeO	+0,3				+0,6				+1,5			
5			—				+1,0				+1,5		
6	3 Teile „	+0,4				+1,1				+1,2			
7	6 „ „	+0,5				+0,4				+1,4			
8				+0,6				+0,6					—
9	1 Teil MgO			+0,8				+1,0					+1,7
10	3 Teile „			+0,4				+0,6					+1,0
11	6 „ „			+0,4				+0,5					+1,0
12	1 Teil Al ₂ O ₃				+0,9				+1,0				+3,1
13	3 Teile „				+0,5				+1,0				+2,3
14	6 „ „			+0,4				+0,8					+1,8
15	1 Teil ThO ₂			+0,3				+1,3					+1,9
16	3 Teile „			+0,8				+1,3					+1,5
17	6 „ „			+0,7				+1,8					+2,8
18	1 Teil Y ₂ O ₃				+0,5				+0,7				+1,6
19	3 Teile „				+0,5				+0,8				+2,7
20	6 „ „				+0,3				+1,3				+2,4

Gewichtsänderung infolge Verdampfens der Zusätze und Sublimation von Zirkondioxyd.

Die Gewichtsänderung infolge Verdampfens der Zusätze und Sublimation von Zirkondioxyd erfährt man durch Berechnung des Unterschieds zwischen dem Tiegelgewicht nach dem Vorbrennen und demjenigen nach dem Glühen an der Luft. Diese Werte, Prozente des Gewichts nach dem Brennen bei 1500°, veranschaulicht Tabelle 9.

Tabelle 9.

Gewichtsänderung der Tiegel durch Verdampfen der Zusätze und Sublimation von Zirkondioxyd.

Prozente des Tiegelgewichts nach dem Vorbrennen.

Laufende Nr.	Oxyd- Mischung: 100 Teile ZrO ₂ und	Brenntemperatur											
		2000°				2200°				2400°			
		Zur Herstellung der Tiegel verwendetes Zirkondioxyd											
		A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
1	Kein Zusatz	- 2,5			+ 0,1				+ 7,5				
2										+8,3			
3	6 Teile SiO ₂			- 5,0				- 3,7				+ 7,3	
4	1 Teil BeO	- 1,2			+ 1,6				+11,1				
5							-0,1				-1,4		
6	3 Teile „	- 0,8			-11,6				-10,9				
7	6 „ „	-26,8			-27,7				-18,4				
8				-25,3				-28,5					
9	1 Teil MgO			- 0,3				+ 0,7				- 3,5	
10	3 Teile „			- 2,0				- 1,2				- 0,3	
11	6 „ „			- 4,3				- 3,4				- 1,0	
12	1 Teil Al ₂ O ₃				-0,1				+0,5				+5,3
13	3 Teile „				-2,0				-4,3				-5,9
14	6 „ „			- 4,6				-10,0				-20,1	
15	1 Teil ThO ₂			- 0,1				+ 1,0				+ 8,5	
16	3 Teile „			+ 0,4				+ 1,0				+ 3,2	
17	6 „ „			+ 0,7				+ 5,8				+12,8	
18	1 Teil Y ₂ O ₃				-0,2				+1,0				+9,5
19	3 Teile „				-0,5				+1,6				+5,5
20	6 „ „				-0,5				-0,8				+9,3

Gewichtsänderung durch Verdampfen der Zusätze. Die durch Verdampfen eines Teils der Zusatzoxyde hervorgerufene Gewichtsänderung der Tiegel wurde durch Analyse bestimmt (Tabelle 10). Es wurden die Tiegel mit 6 Teilen Oxydzusatz, die bei 1500, 2000, 2200 und 2400° gebrannt und dann an der Luft oxydierend zu gleichbleibendem Gewicht geglüht waren, sowie das zur Herstellung der Tiegel verwendete Zirkondioxyd, analysiert. Die Analyse der

mit 1 und 3 Teilen Zusatz fremder Oxyde hergestellten Tiegel erübrigt sich. Der durch Analyse festgestellte Gehalt an fremdem Oxyd wurde einerseits in Prozenten des Tiegelgewichts nach dem Vorbrennen, andererseits der ursprünglich zugemischten Oxydmenge berechnet (Tabelle 11). Die Durchführung der Analysen selbst ist in Abschnitt V behandelt.

Tabelle 10.

Menge der nach dem Brennen noch im Tiegelscherben befindlichen Zusätze.

Prozente des Tiegelgewichts nach dem Glühen an der Luft.

Laufende Nummer	Oxyd-Mischung: 100 Teile ZrO ₂ +6 Teile	Brenntemperatur			
		1500°	2000°	2200°	2400°
3	SiO ₂	6,60	1,32	1,15	0,70
7	BeO	5,41	1,13	0,60	0,45
11	MgO	5,60	0,78	0,34	0,26
14	Al ₂ O ₃	5,31	4,45	3,23	0,77
17	ThO ₂	5,56	5,43	5,21	4,91
20	Y ₂ O ₃ ¹	5,66	5,66	5,60	5,14

Am meisten verdampften die Magnesia, das Berylliumoxyd und die Kieselsäure; schon bei 2000° war ein großer Teil wegsublimiert, bei 2400° etwa 90—95%. Eine unmittelbare Folge davon war die große Porigkeit der Tiegel. Die Tonerde verdampfte auch teilweise schon bei 2000°, reichlicher aber erst über 2200°; die Porigkeit war dementsprechend bis zu dieser Temperatur klein und erst darüber wieder erheblich. Das Thordioxyd verdampfte gar nicht, das Yttriumoxyd nur in geringem Maße. Beide drückten dadurch, daß sie bis 2400° fast vollständig im Tiegel blieben und erweichten, wenn nicht schmolzen, die Porigkeit erheblich herunter. Die Durchführung einer genauen Trennung von Zirkon- und Yttriumoxyd war nicht möglich; die Analyse ergab zu hohe Werte. Es wurde deshalb der prozentuale Fehler an einem Zirkondioxyd-Yttererden-Gemisch von bekannter, ähnlicher Zusammensetzung festgestellt und dieser auf die erhaltenen Werte in Rechnung gebracht².

¹ Umgerechnete Werte; vergl. Abschnitt V, Analysen.

² Vergl. Abschnitt V, Analysen.

Tabelle 11.

Menge der verdampften Zusätze.

Laufende Nummer	Oxyd-Mischung: 100 Teile ZrO ₂ + 6 Teile	Brenntemperatur		
		2000°	2200°	2400°
Prozente des Gewichts der bei etwa 1500° gebrannten Tiegel.				
3	SiO ₂	- 5,3	- 5,5	- 5,9
7	BeO	- 4,5	- 5,0	- 5,1
11	MgO	- 4,9	- 5,2	- 5,3
14	Al ₂ O ₃	- 1,0	- 2,3	- 4,8
17	ThO ₂	± 0,0	± 0,0	± 0,0
20	Y ₂ O ₃ ¹	± 0,0	- 0,2	- 0,1

Prozente des Gewichts der ursprünglich zugemischten Oxyde.

3	SiO ₂	- 81,6	- 82,5	- 89,7
7	BeO	- 84,4	- 92,1	- 94,1
11	MgO	- 86,8	- 94,6	- 95,0
14	Al ₂ O ₃	- 18,9	- 43,7	- 89,2
17	ThO ₂	± 0,0	± 0,0	± 0,0
20	Y ₂ O ₃ ¹	± 0,0	- 2,8	- 2,4

Gewichtsänderung der Tiegel durch Sublimation von Zirkondioxyd. ~~⌘~~ ~~⌘~~ ~~⌘~~ ~~⌘~~ ~~⌘~~

Die Menge Zirkondioxyd, die durch Sublimation beim Brennen das Gewicht der Tiegel verändert, erfährt man durch

Vergleich der ursprünglich in den Tiegeln enthaltenen und der nach dem Brennen und Glühen an der Luft darin befindlichen Menge Zirkondioxyd. Berücksichtigt muß dabei werden, daß das Zirkondioxyd laut Analyse einen Gehalt von 0,95% Kieselsäure hat, die, wie aus Tabelle 10 ersichtlich, beim Brennen bei 2000° zu 81,6%, bei 2200° zu 82,5% und bei 2400° zu 89,7% verdampft. Der Unterschied ist bald positiv, bald negativ, je nachdem die Tiegel an Gewicht gewonnen oder verloren haben, denn in denjenigen Fällen, in denen der Innentiegel keine leichter flüchtige Substanz enthält, als der ihn umschließende Außentiegel, in denen also eine

¹ Umgerechnete Werte; vergl. Abschnitt V, Analysen.

Sublimation von innen nach außen nicht stattfinden kann, findet eine solche fester Substanz (Zirkondioxyd u. a.) von dem Außentiegel nach dem Innentiegel statt und vergrößert so das Gewicht des letzteren. Es ist dies insofern leicht verständlich, als der innere Tiegel stets etwas kühler sein wird, als der äußere.

Tabelle 12.

Gewichtsänderung durch Sublimation von Zirkondioxyd.

Laufende Nummer	Oxyd-Mischung: 100 Teile ZrO ₂ + 6 Teile	Brenntemperatur		
		2000°	2200°	2400°
Prozente des Gewichts der bei etwa 1500° gebrannten Tiegel.				
1	Kein Zusatz . . .	— 1,7	+ 0,9	+ 8,3
3	SiO ₂	+ 0,3	+ 1,8	+ 13,2
7	BeO	— 21,5	— 21,9	— 12,5
11	MgO	+ 1,3	+ 2,5	+ 5,2
14	Al ₂ O ₃	— 2,7	— 6,9	— 14,4
17	ThO ₂	+ 1,6	+ 6,5	+ 13,7
20	Y ₂ O ₃ ¹	+ 0,3	+ 1,2	+ 10,2

Prozente des ursprünglich im Tiegel befindlichen ZrO₂.

1	Kein Zusatz . . .	— 1,7	+ 0,9	+ 8,4
3	SiO ₂	+ 0,4	+ 2,0	+ 14,1
7	BeO	— 22,9	— 23,4	— 13,4
11	MgO	+ 1,4	+ 2,7	+ 5,5
14	Al ₂ O ₃	— 2,9	— 7,3	— 15,4
17	ThO ₂	— 1,7	+ 7,0	+ 14,7
20	Y ₂ O ₃ ¹	+ 0,3	+ 0,2	+ 10,9

Das Ergebnis der diesbezüglichen Wägungen findet sich in Tabelle 12; einerseits ist die prozentuale Gewichtsänderung in Bezug auf das Tiegelgewicht nach dem Vorbrennen, andererseits dieselbe auf die ursprünglich im Tiegel vorhandene Menge Zirkondioxyd bezogen. Es geht daraus hervor, daß

¹ Umgerechnete Werte; vergl. Abschnitt V, Analysen.

bei 2000°: Tiegel mit Zusatz von Kieselsäure, Magnesia, Thor-
dioxid und Yttererden aus dem Außentiegel ein wenig an Substanz
gewinnen, Tiegel ohne Zusatz und mit solchem von Beryllium- und
Aluminiumoxyd Substanz verlieren;

bei 2200°: die Zunahme der Tiegel mit Zusatz von Kiesel-
säure, Magnesia, Thor- und Yttriumoxyd größer geworden ist, aber
auch die Tiegel ohne Zusatz an Gewicht zugenommen haben, während
die mit Zusatz von Beryllium- und Aluminiumoxyd einen noch
größeren Verlust an Substanz erlitten haben;

bei 2400°: Tiegel ohne Zusatz und mit solchem von Kiesel-
säure, Magnesia, Thor- und Yttriumoxyd erheblich an Substanz
aus dem Außentiegel gewonnen haben, während der Verlust der
Tiegel mit Berylliumoxyd geringer, der der Tiegel mit Tonerde noch
größer geworden ist.

Das Verfahren dieser Bestimmungen ist natürlich zu roh, als
daß man kleineren Abweichungen zuviel Bedeutung beimessen
könnte; es ist z. B. deshalb auch ziemlich belanglos, welcher Art
der geringfügige Substanzgewinn der Innentiegel bis 2000° ist;
oberhalb dieser Temperatur und bei größerem Gewinn kann es
sich dabei aber nur um Zirkondioxid handeln. Die Abweichungen
sind da auch so erheblich, daß etwaige Versuchsfehler daneben
bedeutungslos werden.

Vergleich der Gewichtsänderungen. Bemerkenswert ist ein Vergleich
der Mengen der verdampften Zusätze mit denjenigen des gleichzeitig
verdampften Zirkondioxids, insbesondere bei den Tiegeln, die mit
Zusatz von Beryllium- und Aluminiumoxyd hergestellt sind. Die Ver-
luste an Zirkondioxid sind bei diesen so groß, daß die Annahme der
Bildung einer leichter flüchtigen Verbindung von Beryllium-, bez.
Aluminiumoxyd mit Zirkondioxid berechtigt erscheint. Beim
Berylliumoxyd muß man berücksichtigen, daß hier zum Schluß, wie
der Leerversuch an einem Tiegel aus reinem Zirkondioxid zeigt, eine
erhebliche Rücksublimation von Substanz nach dem Innentiegel an-
genommen werden muß, weil das Verdampfen der Berylliumverbindung
schon bei 2000° praktisch beendet ist. Das zuerst mit verdampfte
Zirkondioxid dürfte etwa 24% des ursprünglichen Tiegelgewichts
betragen haben; später wären dann etwa 12% wieder aus dem Außen-
tiegel ansublimiert. Beim Aluminiumoxyd ist diese Annahme nicht
erforderlich, weil die Al_2O_3 - ZrO_2 -Verbindung offenbar erst zwischen

2200 und 2400° ins lebhafte Verdampfen kommt und eine Rücksublimation von außen auch schon deshalb ausgeschlossen ist. Bei Kieselsäure und Magnesia, die ebenfalls selbst in hohem Maße verdampfen, läßt sich ein ähnlicher Schluß auf gleicher Grundlage nicht ziehen, da infolge reichlichen Rücksublimierens von Zirkondioxyd an den Innentiegel die Menge des vielleicht zuvor aus ihm verdampften Zirkondioxyds sich nicht feststellen läßt.

V. Analysen.

Um festzustellen, welche Veränderung die Tiegel der sechs verschiedenen Mischungen in Bezug auf ihre Zusammensetzung erfahren, wurden je ein, erst bei 1500, 2000, 2200 und 2400° fertiggebrannter und dann an der Luft wieder oxydierend geglühter Tiegel, sowie die Zirkondioxyde A_1 und A_{roh} analysiert.

ZrO₂. 0,5 bis 0,7 g des reinen oder rohen Oxyds wurden nach dem Trocknen bei 120° mit der dreifachen Menge Soda-Borax (5:2) aufgeschlossen und die Schmelze in Wasser gelöst. Kieselsäure und Tonerde gingen in Lösung, Zirkondioxyd und Eisenoxyd blieben ungelöst. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Unlöslichen wurde im Filtrat das Platin (aus dem beim Aufschluß benutzten Platintiegel) mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und im Filtrat die Kieselsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure usw. bestimmt. Im Filtrat von der Kieselsäure wurde das Aluminium mit Ammoniak gefällt und, beim rohen Oxyd, das mitgefällte Eisen durch Titration bestimmt. Der beim Lösen der Schmelze in Wasser ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit heißer Schwefelsäure vom durchgestoßenen Filter gespült, der beim Abrauchen der Kieselsäure mit Flußsäure gebliebene Rückstand zugegeben, die Schwefelsäure konzentriert und solange damit erhitzt, bis sich fast alles gelöst hatte. Der Rückstand wurde verascht, mit Flußsäure abgeraucht und der Gewichtsverlust dem vorhergefundenen Werte als SiO₂ zugerechnet. Im Filtrat wurde das Zirkon mit einer 10%igen Natriumphosphatlösung gefällt, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, im Platintiegel verascht und bis zu konstantem Gewicht geglüht. Die gewogene Menge Zirkonpyrophosphat wurde mit dem empirisch gefundenen Faktor 42,5 multipliziert, um den Zirkondioxydgehalt zu finden, da die Zusammensetzung des Niederschlags

einer bestimmten Formel nicht entspricht. Im Filtrat vom Zirkonphosphat wurde das Eisen durch Titration bestimmt. Das Filter mit dem Platinsulfidniederschlag wurde ebenfalls verascht, der Rückstand mit Flußsäure abgeraucht und der Gewichtsverlust als Kieselsäure verrechnet. — Der geringfügige, nicht aufgeschlossene Teil des Oxyds wurde bei der Berechnung in Abzug gebracht. — Die Analyse des reinen Oxyds ergab: $ZrO_2 = 98,73\%$, $SiO_2 = 0,95\%$, $Fe_2O_3 = 0,25\%$, die des rohen: $ZrO_2 = 83,53\%$, $SiO_2 = 11,48\%$, $Al_2O_3 = 0,58\%$, $Fe_2O_3 = 4,65\%$.

Zur Analyse der Mischungen wurden die an der Luft zu gleichbleibendem Gewicht geglühten Tiegel im Exsikkator erkalten gelassen und in der Achatreibschale fein gepulvert. Bei der Analyse wurden nur die Mengen der Zusätze bestimmt.

$ZrO_2 + SiO_2$. Die Bestimmung der Kieselsäure wurde wie bei der vorherbeschriebenen Analyse des Oxyds durchgeführt.

$ZrO_2 + BeO$. Aufgeschlossen wurde wie oben; das Beryllium blieb im unlöslichen Rückstand. Dieser wurde nach dem Filtrieren mit heißer Salpetersäure vom durchgestoßenen Filter in ein Becherglas gespült, die Säure durch Abdampfen konzentriert, wobei sich fast alles löste, abfiltriert und der Rückstand gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde fast neutralisiert, auf etwa 75 ccm eingengt und dann für je 0,5 g vorhandenen Zirkons 100 ccm einer Lösung von 100 g Natriumjodat in 1000 ccm Wasser und 333 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) zugegeben. Nachdem eine Minute aufgeköcht worden war, wurde der voluminöse Niederschlag noch einige Stunden heiß stehen gelassen, wobei sich sein Volumen bedeutend verringerte, dann filtriert, mit stark verdünntem Fällungsmittel ausgewaschen und im Filtrat das Beryllium mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde wieder abfiltriert, gut ausgewaschen, getrocknet, verascht, geglüht und als BeO gewogen.

$ZrO_2 + MgO$. Die Magnesia blieb beim Aufschluß im unlöslichen Rückstand. Dieser wurde vom durchgestoßenen Filter mit heißer Salzsäure in ein Becherglas gespült und die Lösung durch Abdampfen konzentriert. Dazu wurden 150 ccm einer 20%igen Natriumthiosulfatlösung zugesetzt, eine halbe Stunde lang aufgeköcht, absitzen gelassen, heiß filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Im

Filtrat befanden sich Magnesiumchlorid und Natriumthiosulfat. Es wurde wieder konzentriert und vorsichtig in heiße konz. Salpetersäure gegossen, um das Thiosulfat zu zerstören und gekocht, bis es wieder klar war. Dann wurde der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert, im Filtrat die Magnesia in der üblichen Weise mit Natriumphosphat gefällt, nach dem Glühen als Magnesiapyrophosphat gewogen und als Oxyd berechnet.

ZrO₂ + Al₂O₃. Die Tonerde ging bei dem oben beschriebenen Aufschluß in Lösung und wurde nach dem Filtrieren aus dieser, wie üblich, mit Ammoniak gefällt, geglüht und als Al₂O₃ gewogen.

ZrO₂ + ThO₂. Zur Trennung von Zirkon- und Thordioxyd wurde die Substanz etwa 6 Stunden mit heißer, 40%iger Flußsäure digeriert filtriert, erst mit Flußsäure, dann mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand samt Filter mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und bis zu konstantem Gewicht im Gebläse geglüht. Gleichzeitig wurde der unter gleichen Verhältnissen aus Zirkondioxyd, das bei annähernd derselben Temperatur geglüht worden war, bleibende Rückstand bestimmt und diese Werte in Abzug gebracht. Sie betragen: für 1500° 1,96, für 2000° 2,03, für 2200° und 2400° 1,46%. Diese Methode ist nicht absolut genau, da die Tiegel aus reinem Zirkondioxyd nicht gleichzeitig mit den Thordioxyd-haltigen Tiegeln, also nicht unter ganz genau gleichen Verhältnissen gebrannt worden waren.

ZrO₂ + Y₂O₃. Die Trennung von Zirkon- und Yttriumoxyd wurde ebenfalls mit Flußsäure, wie die Zirkon-Thordioxyd-Trennung, ausgeführt. Es ergaben sich hierbei zu hohe Werte, die darauf zurückzuführen sind, daß das Yttriumoxyd Zirkondioxyd einschließt, sodaß auf diesem Wege keine vollkommene Trennung möglich ist, da bei öfterer Behandlung der Oxyde mit Flußsäure auch Yttriumfluoride, die nicht ganz unlöslich, sondern nur schwer löslich darin sind, mit in Lösung gehen würden und, wie ein Leerversuch mit reinen Yttererden zeigte, das Yttriumfluorid, nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure, bei scharfem Glühen im Gebläse sehr lange Zeit zur Rückverwandlung in Oxyd braucht. Etwa 0,5 g waren nach 20stündigem Glühen noch nicht annähernd zu gleichbleibendem Gewicht geglüht. Von den erhaltenen Werten wurden noch, wie bei der Analyse der Zirkon-Thordioxyd-Mischung, die für den

unlöslichen Rückstand von Zirkondioxyd in Flußsäure ermittelten Zahlen in Abzug gebracht, sodaß sich, auf die Analysesubstanz berechnet, für die bei 2000° gebrannten Tiegel 9,6, die bei 2200° gebrannten 9,5, die bei 2400° gebrannten 8,7% Y_2O_3 , entsprechend 9,6, 9,4 und 9,6% Y_2O_3 , auf das ursprüngliche Tiegelgewicht berechnet, ergaben. Da aber nur 5,66% Y_2O_3 bei der Herstellung der Tiegel dem Zirkondioxyd beigemischt worden waren und der Kontrollversuch am bei 1500° geglühten Tiegel, bei welcher Temperatur ein Verdampfen von Y_2O_3 ausgeschlossen ist, einen fast gleichen Wert (9,6% Y_2O_3) ergab, wurden alle vier Werte auf die beigemischte Menge umgerechnet, sodaß sich 5,66% für 1500°, 5,66% für 2000°, 5,60% für 2200° und 5,14% für 2400° ergaben. Aus den gefundenen Werten ist sicher zu schließen, daß bei 2200 und 2400° nur sehr wenig Yttriumoxyd verdampft ist. — Ein anderes, besseres Verfahren zur Trennung von Zirkon- und Yttriumoxyd stand nicht zur Verfügung. Auch das Aufschließen des Gemisches mit Soda, anhaltendes Erhitzen des Rückstands mit Schwefelsäure, zur Überführung des Yttriums in lösliches Sulfat, Fällern mit Ammonfluorid und Umwandeln des Fluorids in Oxyd durch Abrauchen mit Schwefelsäure und langes, scharfes Glühen im Gebläse, führten nicht zu besseren, der beigemischten Menge Yttererden entsprechenden Werten.

Trennung von Zirkon- und Thordioxyd Die Trennung von Zirkon- und Thordioxyd mit Flußsäure bereitete zunächst Schwierigkeiten: Der beim Digerieren des Gemisches der Oxyde mit Flußsäure bleibende Rückstand ging bei erneutem Abrauchen mit Flußsäure teilweise immer mehr in Lösung, sodaß kein konstantes Gewicht desselben zu erzielen war. Diese Trennungsmethode wurde deshalb auf ihre Genauigkeit untersucht. Zu diesem Zwecke wurden Löslichkeitsbestimmungen von Zirkon- und Thorfluorid in Wasser und verdünnter Flußsäure angestellt. Es hatte sich gezeigt, daß das zur Herstellung der Tiegel verwendete Zirkondioxyd beim Lösen in Flußsäure einen Rückstand hinterließ. Deshalb wurden zunächst reine Zirkon- und Thorfluoride hergestellt und aus diesen, durch Abrauchen mit Schwefelsäure und scharfes Glühen der Sulfate, die Oxyde.

Das Zirkonfluorid wurde hergestellt durch Lösen von Zirkondioxyd in Flußsäure, Abfiltrieren des Rückstands und Auskristalli-

sierenlassen des Zirkonfluorids. Dasselbe war in Wasser vollkommen löslich, hatte aber bei mehrfachen Darstellungen abweichende Zusammensetzungen, die einfachen Formeln nicht entsprachen. Um bei einer gewählten Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung zu erzielen, wurde das erhaltene Fluorid fein gepulvert und tagelang bei genau 25° C mit 40%iger Flußsäure geschüttelt, dann mit glattem Filtrierpapier gut abgepreßt, bis es vollständig trocken war und daraufhin sofort analysiert. Bei der Analyse erhielt ich folgende Werte: Zr = 37,2%, F = 43,0%, (H₂O = 23,5%, entsprechend:) H = 2,6% und O = 17,2% (letzterer aus der Differenz berechnet). Auch diese Zusammensetzung entspricht keiner einfachen Formel, sondern Zr₁₀H₆₃F₅₅O₂₇, die man mit Rücksicht darauf, daß es sehr schwer ist, durch Abpressen absolut trocknes und Flußsäure-freies Fluorid zu bekommen, allenfalls in 2ZrF₄ · 3HF · 5H₂O zusammenfassen könnte.

Das Thorfluorid wurde durch wiederholtes Abrauchen von Thordioxyd mit Flußsäure hergestellt, fein gepulvert, dann ebenfalls etwa 50 Stunden bei 25° C mit 40%iger Flußsäure geschüttelt und wie das Zirkonfluorid weiter behandelt und analysiert. Die Analyse ergab: Th = 69,7%, F = 16,5%. Auch diese Zusammensetzung entspricht keiner einfachen Formel. Bei weiterem Schütteln mit Flußsäure zeigte sich, daß solche noch aufgenommen wurde; nach weiteren 50 Stunden Schüttelns war eine Sättigung damit noch nicht erreicht. Eine vollständige Umwandlung in ein Fluorid von bestimmter Zusammensetzung würde also noch viel längere Zeit beansprucht haben.

Die Analyse der erhaltenen Fluoride wurde folgendermaßen durchgeführt: Bestimmung des Wassers durch Erhitzen mit kalz. Soda im Platinrohr, Auffangen des Wassers im Chlorkalziumrohr mit Hilfe eines trocknen Luftstromes¹.

Bestimmung des Zirkons durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure im Platintiegel und Glühen im Gebläse bis zu konstantem Gewicht.

Bestimmung des Thors wie die des Zirkons.

Bestimmung des Fluors, beim Zirkonfluorid nach Überführung in Fluorkalzium, durch Lösen in Wasser und Fällen mit Kalkmilch usw.²,

¹ Dittrich und Eitel, Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, 1911, 21. Abhandlung.

² Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, II, 424.

beim Thorfluorid direkt, als Silikofluorid nach Daniel¹. Die Apparatur war insofern abgeändert, als das erste Gefäß zur Kondensation der SO₃-Dämpfe am Boden mit einem Schwefelsäuregefäß verbunden war, dessen Flüssigkeitsspiegel höher stand, als der im Kondensationsgefäß und aus dem man beim Öffnen eines im Verbindungsrohr befindlichen Glashahnes Schwefelsäure in letzteres eintreten lassen konnte, um mehrmals das ganze, zum Zersetzungskolben führende Rohr damit spülen und den darin angesetzten weißen Beschlag in den Zersetzungskolben überführen zu können. Dieses Verbindungsrohr wurde zum Schutze gegen Wärmeverluste mit Asbestpapier umwickelt. Als Absorptionsgefäße dienten durchweg U-Röhren, nach Daniel beschickt. Gewogen wurden 4 Röhren, eine mit konz. Schwefelsäure und Glasperlen, eine mit feuchtem Bimsstein, Natronkalk und geschmolzenem Chlorkalzium, eine mit Natronkalk und Chlorkalzium und eine mit konz. Schwefelsäure und Glasperlen beschickt. Erst wurden blinde Versuche mit Kalziumfluorid ausgeführt, welche gute Werte ergaben, dabei der prozentuale Fehler bestimmt und bei den Analysen in Rechnung gestellt.

Das erhaltene Zirkonfluorid war in Wasser und 40%iger Flußsäure des Handels leicht und restlos löslich. Das erhaltene Thorfluorid löste sich in verdünnter Flußsäure bei 25° C nur in ganz geringem Maße: 1 Liter Flußsäure mit 52,8 g HF-Gehalt enthielt 0,06 g, als ThO₂ berechnet, gelöst. Bei längerem Schütteln mit reinem Wasser von 25° C wurde es teilweise kolloidal; 1 Liter enthielt 0,6 g ThO₂.

Da das Zirkondioxyd durch Flußsäure in Fluorid übergeführt wird und dieses in ersterer leicht löslich, das Thorfluorid dagegen darin praktisch unlöslich ist, muß also eine Trennung der Oxyde durch Digerieren mit Flußsäure möglich sein. Ein blinder Versuch mit einem Gemisch der Oxyde, die über die Fluoride hergestellt worden waren, zeigte auch, daß diese Methode einwandfreie Ergebnisse liefert. Die an einem Gemisch von reinem Zirkondioxyd des Handels mit Thordioxyd beobachtete weitergehende Lösung des bei einmaliger Digestion mit Flußsäure erhaltenen Rückstands, wenn dieser weiter damit behandelt wurde (s. o.), ist also lediglich auf die in dem Zirkondioxyd vorhandenen Verunreinigungen zurückzuführen.

¹ Daniel, Z. anorg. Ch. 38 (1904), 257 usw.

Zusammenfassung.

Mittels geeigneter Oxydzusätze und richtiger Wahl der Temperatur beim Fertigbrennen kann man aus Zirkondioxyd als Grundmasse oberhalb 2000° dichte Scherben brennen.

Will man bei 2000° fertigbrennen, so ist etwa 1% Tonerde, bei 2200° etwa 1% Thordioxyd, bei 2400° etwa 1 bis 3% Yttererde der geeignete Zusatz¹. Größere Zusätze sind zwecklos und erhöhen die Porigkeit. Beryllium- und Magnesiumoxyd verringern, in kleinen Mengen angewendet, die Porigkeit gleichfalls, aber nicht in demselben Maße. Siliziumdioxyd wirkt als Zusatz ungünstig.

¹ D.R.P. angemeldet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1914 bis Oktober 1915 im Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Danzig ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Otto Ruff,

für die Anregung zu dieser Arbeit und seinen jederzeit gewährten Rat meinen herzlichsten Dank auszusprechen.



Lebenslauf.

Am 21. Mai 1884 wurde ich, Georg Otto Lauschke, als Sohn des Tonwarenfabrikanten Julius Lauschke in Pirna (Elbe) geboren. Ich besuchte die Bürgerschule und Realschule daselbst und die Königl. Gewerbe-Akademie zu Chemnitz. Dann studierte ich an der Königl. Technischen Hochschule zu Dresden, der Universität Leipzig und der Königl. Technischen Hochschule zu Danzig. Im Oktober 1912 bestand ich an letzterer die Diplom-Vorprüfung, im April 1914 die Diplom-Hauptprüfung. Vom Mai 1914 bis Oktober 1915 war ich Assistent am Anorganischen und Elektrochemischen Institut der Königl. Technischen Hochschule zu Danzig.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

38391

Politechniki Gdańskiej