

Amalgam von Quecksilber mit 0,1 Proc. Silber zu füllen, welches die Wärme rascher leitet, als reines Quecksilber.

Mesuré und Nouel wollen hohe Hitze- grade optisch bestimmen (Gén. civ. 19. Mai 1888), indem sie mit einem, in einer fern- rohrähnlichen Vorrichtung, *Lunette polari- métrique* genannt, zwischen zwei Spalten ein- gelassenen 11 mm dicken Quarzstück die Brechung der Lichtstrahlen bestimmen. Die Ablesung der Temperatur erfolgt auf einer getheilten Scheibe am Kopfe der Vorrichtung und beträgt bei Rothglut 40°, Gelbglut 52° und Weissglut 62°. (Für Schätzun- gen der Temperatur mag dieses Verfahren genügen, genaue Bestimmungen — für technische Zwecke wenigstens — sind auf diese Weise wegen der unvermeidlichen Ver- unreinigungen der Luft in Hütten u. dgl. nicht möglich. F.)

Über Porzellan und Glasuren.

Ch. Lauth und G. Dutailly haben umfassende Arbeiten über das Weichpor- zellan (*porcelaine tendre*) und über Por- zellanglasuren veröffentlicht¹⁾, welche die früheren Arbeiten von Seger²⁾ in manchen Beziehungen ergänzen.

Eine gute Glasur soll auf Biscuit einen gleichmässigen, durchsichtigen Über- zug hervorbringen, ohne Blasen, Häutchen und matte Theile, welcher gleichmässig fest an dem Grunde haften und endlich die zum Färben nothwendigen Sätze in der Muffel ohne Veränderung tragen muss. Jedes Por- zellan besitzt einen besonderen Schmelz- und Ausdehnungscoëfficienten und erfordert somit die Bereitung entsprechender Glasuren.

Schmilzt man färbende Oxyde und andere Verbindungen, welche ohne Zersetzung und Verflüchtigung bis zum Porzellanschmelzpunkt erhitzt werden können, mit den Glasuren zusammen, so erhält man gefärbte Über- züge.

Man verwendet Glasuren, welche im All- gemeinen als Verbindungen anzusehen sind, von einem Thonerdesilicat mit einem oder mehreren Alkali-, alkalischen Erd-, oder Metallsilicaten. Indem man die Zusammen- setzung und die Mengen dieser Silicate ver- ändert, erhält man eine unbeschränkte An- zahl von Silicatgemischen mit verschiedenen

Schmelzpunkten und Ausdehnungen; die ver- hältnissmässig einfach zusammengesetzten wurden ausgewählt und in dieselben nach und nach nichtfärbende Basen eingeführt, deren Anwendung in der Industrie möglich ist. Diese Gemische wurden in Rücksicht auf ihre Anwendbarkeit als Glasuren mit einander verglichen.

Die Versuche wurden in der Weise aus- geführt, dass die innig gemischten und in Wasser vertheilten Stoffe, wie bei der ge- wöhnlichen Emailirung, auf Porzellanschern- ben von verschiedener Zusammensetzung aber gleichem Schmelzpunkt bei etwa 1350° schnell im Perrot'schen Ofen oder all- mählich in einem neuen Porzellanofen von Sèvres eingeschmolzen wurden.

Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Strontian, Baryt und Zinkoxyd wurden mit Kiesel- säure und Thonerde verschmolzen. Die Zu- sammensetzung der Mischungen war so ge- wählt, dass die Basicität der Silicate in den Glasuren in die äussersten Grenzen fiel, welche bei den gebräuchlichsten Glasuren vorhanden sind. Im Folgenden ist dieser Basicitätsgrad, das Verhältniss des Sauer- stoffs der Kieselsäure zu dem der Basen, mit A : B bezeichnet. Dasselbe entspricht sehr häufig der Zahl 3,6, welche als Mittel- werth bei dem Pegmatit gefunden ist, der in Sevres bei schwerschmelzendem Porzellan als Glasur verwandt wird. Die Mischungen wurden aus Sand, Kaolin und den genann- ten Oxyden oder Carbonaten hergestellt, mit Ausnahme von Kali und Natron, welche, der Löslichkeit in Wasser wegen, als Fritten, Alkali-Thonerdesilicate verwendet wurden; sollten gleichzeitig Kali und Natron einge- führt werden und immer dann, wenn durch Verwendung von Mineralien der gewünschte Alkaligehalt erzeugt werden konnte, wurde Pegmatit, Feldspath und Mischungen der- selben mit folgender mittleren Zusammen- setzung verwendet:

| | |
|--------------------|------|
| Kieselsäure | 64,5 |
| Thonerde | 20,5 |
| Alkali | 14,0 |
| Wasser und Verlust | 1,0. |

Silicate, in denen eine Base mit Kieselsäure und Thonerde vereinigt ist. Die allgemeine Formel derselben ist: $m \text{ Al}_2 \text{ O}_3, n \text{ R O}, p \text{ Si O}_2$, $m n p$ sind einfache, veränderliche Werthe, während R O die Be- zeichnung der Base ist.

$m \text{ Al}_2 \text{ O}_3, n \text{ K}_2 \text{ O}, p \text{ Si O}_2$. Da Orthoklas in genügender Reinheit und Menge für die Anwendung im Grossen nicht vorhanden war, so wurden diese Silicate mit Hülfe der Fritten hergestellt. Dieselben zersetzen sich leicht, so dass es kaum gelingt eine Probe

¹⁾ Bull. chim. 50 S. 221; Mon. scient. 1888 S. 513 und 1017.

²⁾ Jahresb. 1882 S. 609: 1883 S. 609: 1884 S. 663.

zu glasiren, ohne dass bei dem Trocknen Zersetzungen stattfinden; ausserdem spritzen diese Silicate bei dem Schmelzen. Selbst nach vollständigem Schmelzen und Verglasen besitzen sie wenig Beständigkeit. Diese Silicate sind daher zu Porzellanglasuren nicht anwendbar.

in Al_2O_3 , n Na_2O , p SiO_2 . Dieses Silicat verhält sich ebenso.

in Al_2O_3 , n MgO , p SiO_2 . Trotzdem das Verhältniss der Thonerde zu Magnesia und der Basicitätsgrad der Silicate in jeder Weise verändert wurde, gelang es doch nicht bei den benutzten Temperaturen Glasflüsse zu erschmelzen.

in Al_2O_3 , n CaO , p SiO_2 . Kalk erleichtert das Schmelzen der Silicate bedeutend mehr als Magnesia. Ein Gemisch von 2 Äq. Kalk und von 1 Äq. Thonerde gibt eine normale Glasur, A : B = 3,60, welche zwischen 1300 und 1350° schmilzt. In der folgenden Tabelle sind einige der Mischungen zusammengestellt, mit denen Versuche ausgeführt wurden:

| Formel | A : B | Kaolin | Sand | Kreide | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO |
|---|-------|--------|-------|--------|----------------|-------------------------|--------------|
| 1 $3\text{Al}_2\text{O}_3$, 4 CaO | 3,60 | 42 | 53 | 21 | 72,29 | 15,95 | 11,76 |
| 2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 3 CaO | - | 33,85 | 53,71 | 22,34 | 72,20 | 15,30 | 12,50 |
| 3 Al_2O_3 , 2 CaO | - | 29,62 | 55,23 | 26,53 | 71,67 | 13,44 | 14,89 |
| 4 Al_2O_3 , 3 CaO | - | 24,80 | 57,03 | 32,74 | 70,52 | 11,27 | 13,31 |
| 5 Al_2O_3 , 2 CaO | - | 29,62 | 63,17 | 26,53 | 73,78 | 12,44 | 13,78 |

Mischungen 1 und 2 waren schlecht geschmolzen und unvollständig verglast; 3 war gut geschmolzen; 4 gab eine gute Glasur auf dem neuen Porzellan; in der Mischung 5 war das Verhältniss von Thonerde und Kalk wie in 3, aber sonst kieselsäurereicher; das Ergebniss war unbrauchbar, wie auch bei allen noch kieselsäurereicheren Proben.

Die Glasuren, welche nur Kalk enthalten, sind im Allgemeinen weniger durchscheinend als die mit Alkali; sie sollen leicht Blasen (*coque d'oeuf*) geben.

Diese Glasuren sind auf kaolin- und feldspathreichem Porzellan schöner als auf quarzreichem und weniger Kaolin enthaltendem.

in Al_2O_3 , n BaO , p SiO_2 . Wird Kalk in dem gleichen Verhältniss durch Baryt ersetzt, so sind die Mischungen noch etwas leichter schmelzbar, theilweise glatt und durchscheinend, aber dem Spritzen unterworfen. Die folgenden Mischungen

| Formel | A : B | Kaolin | Sand | Baryumcarbonat | SiO_2 | Al_2O_3 | BaO |
|---|-------|--------|-------|----------------|----------------|-------------------------|--------------|
| 6 $3\text{Al}_2\text{O}_3$, 4 BaO | 3,60 | 43 | 53 | 41 | 60,22 | 13,29 | 26,49 |
| 7 Al_2O_3 , 2 BaO | - | 24 | 43,81 | 41,55 | 56,92 | 10,86 | 32,22 |
| 8 Al_2O_3 , 3 BaO | - | 18,87 | 45,32 | 48,84 | 53,60 | 8,54 | 37,80 |
| 9 Al_2O_3 , 3 BaO | 4,00 | 18,87 | 51,50 | 48,84 | 56,23 | 8,07 | 35,70 |

wurden in einem Sèvres-Ofen auf 1350° er-

hitzt; 6 hatte zu schmelzen begonnen, war aber durch Spritzen zerstört; 7 war gut verglast und klar; 8 war vollständig durchsichtig und klar; 9 unterscheidet sich von 8 durch den Säuregehalt; das Ergebniss steht zwischen 6 und 7. Die Proben waren klarer und hatten weniger gespritzt, wenn dieselben im Perrot'schen Ofen schnell geschmolzen waren.

in Al_2O_3 , n SrO , p SiO_2 . Mit Strontian erhält man fast dieselben Resultate, als mit Baryt, obwohl die Strontiansilicate etwas schwerer schmelzbar sind und nicht so stark spritzen. Die Zusammensetzung der Proben war die gleiche wie bei den Barytversuchen; Baryumcarbonat wurde durch Strontiumcarbonat ersetzt. Am geeignetsten erwies sich eine Mischung von 3 Äq. Strontian auf 1 Äq. Thonerde mit dem Verhältniss A : B = 3,60.

in Al_2O_3 , n ZnO , p SiO_2 . Keine der mit Zinkoxyd bereiteten Mischungen war geschmolzen, nur einige waren zusammengebackt. Die Grenzen des Verhältnisses Zinkoxyd zu Thonerde waren 1 : 3 und von A zu B wie 3,6 bis 2,4. Die Ergebnisse stimmen mit den der Magnesiasilicate überein.

Diese Versuche ergeben die unten aufgeführte Reihenfolge der dabei benutzten Basen unter Berücksichtigung der Schmelzbarkeit mit Thonerdesilicat:

| | Mol.-Gew. | |
|-----------|-----------|--------------|
| Kali | 94,3 | Alkalien |
| Natron | 62,1 | |
| Baryt | 153,2 | |
| Strontian | 103,5 | alkal. Erden |
| Kalk | 56,0 | |
| Magnesia | 40,0 | |
| Zinkoxyd | 81,0 | Metalloxyd. |

In jeder Gruppe bringt die Base mit dem höchsten Atomgewicht die beste Schmelzbarkeit hervor. Diese Thatsache findet auch bei den Metalloxyden die Bestätigung; obwohl nur mit Zinkoxyd Versuche angestellt sind, so ist es doch bekannt, dass Bleioxyd die Schmelzbarkeit bedeutend mehr erhöht wie Zinkoxyd.

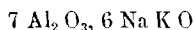
Im Allgemeinen ist nachgewiesen, dass innerhalb der Grenzen, in denen die Zusammensetzungen der Mischungen geändert wurden, die Schmelzbarkeit zunimmt, wenn das Verhältniss der Thonerde zu der zweiten Base und ausserdem der Säuregehalt abnimmt; allerdings ist diese Regel nicht unbeschränkt anzuwenden, und für jede der versuchten Basen muss ein Werth des Verhältnisses „nichtfärbende Base : Thonerde“ einem Maximum der Schmelzbarkeit für einen bestimmten Säuregehalt entsprechen. Der Kalk liefert z. B. eine bei der Ver-

suchstempertur schmelzbare Glasur, trotzdem erhält man für „Kalk:Thonerde = 0:∞“ einerseits Thonerdesilicat und andererseits Kalksilicat, beides gleich unschmelzbare Verbindungen. Es ist daher ersichtlich, dass ein Werth des genannten Verhältnisses dem Maximum der Schmelzbarkeit entsprechen muss. Dieser Werth ist um so kleiner, je geringer die Schmelzbarkeit des einfachen Silicates durch die betreffende Base erhöht wird und beträgt z. B. für Magnesia etwa 2 und für Kalk über 3.

Silicate, in denen 2 Basen mit Kieselsäure und Thonerde vereinigt sind. Die Basen sind dieselben wie in den vorhergehenden Versuchen. Es wurde festzustellen versucht, ob der Schmelzpunkt dieser Silicate geringer, gleich oder höher sei, als das Mittel der Schmelzpunkte der beiden einbasischen Silicate. Falls diese Schmelzpunktveränderung durch ein genügend einfaches Gesetz ausgedrückt werden könnte, wäre es leicht, Glasuren dieser Art mit gegebenen Schmelzpunkten herzustellen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Mischungen gleicher Theile von 2 einfachen Silicaten in derselben Weise wie diese behandelt wurden. Man suchte hierzu hauptsächlich die Silicate aus, welche sich in den beschriebenen Versuchen als brauchbar zu Glasuren erwiesen hatten. In der Formel: $m \text{ Al}_2 \text{ O}_3$, $n \text{ B}'$, $p \text{ B}''$, $q \text{ Si O}_2$ bezeichnen B' und B'' die beiden Basen, während für die veränderlichen Factoren m , n und p meistens der Werth 1 und für $q = 9$ zu setzen ist.

Mischungen mit alkalischen Basen. Hier kann nur Kali und Natron in Frage kommen. Die Fehler der mit Hilfe der Fritten erzeugten Glasuren sind bereits in der ersten Versuchsreihe mitgetheilt, auch die aus den Mischungen erschmolzenen sind unbrauchbar. Ausserdem wurden kali- und natronhaltige Mischungen mit Hilfe von Feldspath hergestellt, und zwar in der Weise, dass bei wechselndem Säuregehalt das Verhältniss der Basen durch die Formel



ausgedrückt wird.

| | A:B | Feld- spath | Kaolin | Sand | Si O ₂ | Al ₂ O ₃ | $\left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{Na} \end{matrix} \right\} \text{O}$ |
|----|-----|----------------|--------|-------|-------------------|--------------------------------|--|
| 10 | 3,6 | 85,70 | 1,42 | 14,18 | 69,92 | 18,13 | 11,95 |
| 11 | 4,0 | " | " | 21,96 | 72,09 | 16,83 | 11,09 |
| 12 | 4,4 | " | " | 29,74 | 73,95 | 15,70 | 10,35 |
| 13 | 4,8 | " | " | 37,52 | 75,50 | 14,69 | 9,11 |
| 14 | 5,2 | " | " | 45,56 | 77,08 | 13,81 | 9,11 |
| 15 | 5,6 | " | " | 53,07 | 78,33 | 13,07 | 8,60 |

Keine dieser Proben war bei der Ver-

suchstempertur vollständig verglast, nur 10 war genügend. Die Schmelzbarkeit nahm von 10 bis 15 zu. Zu bemerken ist, dass der Pegmatit, welcher in Sévres als Glasur für Porzellan verwendet wird, welches bei 1525° schmilzt, seiner Zusammensetzung nach zwischen 10 und 11 gehört. Hieraus ist ersichtlich, dass man mit Hilfe von Feldspath nur Thonerde-Alkali enthaltende Glasuren für Porzellan herstellen kann, welche wenigstens bei 1450° schmelzen. Für Porzellane mit niederen Schmelzpunkten ist man gezwungen, eine unlösliche Base z. B. Kalk (Kreide) in die Mischungen einzuführen, um die Verwendung von Fritten vermeiden zu können.

Mischungen mit einer alkalischen und einer alkal. Erdbase. Dieselben konnten nur vermittels Fritten hergestellt werden; sie sind im Allgemeinen unbrauchbar und in der Technik nicht zu verwenden. Bei Anwendung grosser Vorsicht in der Herstellung der Fritten gelang es allerdings, mit Kalk, Baryt oder Strontian und Kali oder Natron brauchbare Glasuren zu erschmelzen. Dahingegen gaben Magnesia und Zinkoxyd unter gleichen Bedingungen nicht genügend schmelzbare Verbindungen.

Mischungen mit zwei alkalischen Erdbasen. Es sind nur die Ergebnisse mitgetheilt, welche sich auf die Silicate von der Formel $\text{Al}_2 \text{ O}_3$, B , B_n , 9 Si O_2 beziehen. B , und B_n bezeichnen gleiche Mengen von Kalk, Magnesia, Baryt und Strontian. Die Glasuren hatten die folgende proc. Zusammensetzung:

| | Si O ₂ | Al ₂ O ₃ | Ca O | Mg O | Ba O | Sr O |
|----|-------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------|
| 16 | 73,21 | 13,73 | 7,62 | 5,44 | — | — |
| 17 | 63,47 | 11,91 | 6,60 | — | 18,02 | — |
| 18 | 67,35 | 12,64 | 6,99 | — | — | 12,92 |
| 19 | 64,69 | 12,14 | — | 4,81 | 18,36 | — |
| 20 | 68,79 | 12,90 | — | 5,12 | — | 13,19 |
| 21 | 60,73 | 11,39 | — | — | 17,24 | 11,61 |

Die Glasuren waren im Allgemeinen bei der Versuchstempertur nicht vollständig geschmolzen. 16 hatte mit Schmelzen begonnen, blieb matt und undurchsichtig; 17 war durchscheinend, aber nicht ganz klar; 18 war gut, nur noch nicht vollständig klar; 19 war matt wie 16; 20 war nicht durchscheinend und kaum geschmolzen; 21 war geschmolzen, aber nicht durchscheinend.

Mischungen, welche eine alkalische Erdbase und Zinkoxyd enthalten. Die Proben enthielten gleiche Äq. Thonerde, Zinkoxyd und der alkalischen Erdbase. Die procentische Zusammensetzung der Glasuren war:

| | Si O ₂ | Al ₂ O ₃ | Zn O | |
|----|-------------------|--------------------------------|-------|-------------|
| 22 | 69,34 | 13,01 | 10,44 | + 7,21 CaO |
| 23 | 70,81 | 13,28 | 10,65 | + 5,26 MgO |
| 24 | 61,65 | 11,57 | 9,28 | + 17,5 BaO |
| 25 | 65,37 | 12,26 | 9,53 | + 12,54 SrO |

Mischung 22 fing an durchsichtig zu werden und schien viel leichter schmelzbar zu sein, als das entsprechende Silicat, in welchem Zinkoxyd durch Magnesia ersetzt ist; 23 war nur zusammengebackt und nicht geschmolzen; 24 fing an klar und durchsichtig zu werden; 25 fing an zu schmelzen, war weder klar noch durchscheinend.

Die Schmelzpunkte dieser zusammengesetzten Silicate scheinen im Allgemeinen dem Mittel der Schmelzpunkte der betreffenden einfachen Silicate zu entsprechen, besonders dann, wenn 2 Basen derselben Gruppe vereinigt waren; die Schmelzbarkeit überstieg das Mittel bei den Silicaten mit Basen verschiedener Gruppen. Obwohl die Silicate Al₂ O₃, 2 Mg O, 9 Si O₂ und Al₂ O₃, 2 Zn O, 9 Si O₂ bei der ersten Versuchsreihe fast die gleiche Schmelzbarkeit zeigten, so unterschieden sich in dieser Beziehung Mischungen derselben in gleichen Verhältnissen mit dem Kalksilicat Al₂ O₃, 2 Ca O, 9 Si O₂; das Zinkoxyd-Kalksilicat war vielleichterschmelzbar als das Magnesia-Kalksilicat.

Silicate, in denen mehrere Basen mit der Kieselsäure und Thonerde vereinigt sind. Die besprochenen Versuche zeigten, dass die Mischungen, welche Alkali enthalten, die klarsten und durchsichtigsten Flüsse ergeben. Einige der Mischungen, welche nur Kalk enthalten, waren auch gut geschmolzen, jedoch stets etwas trübe und undurchsichtig.

Die Verwendung von Fritten zur Einführung der Alkalien in die Glasuren ist nicht zu empfehlen, und da Pegmatit oder Feldspath die Schmelzbarkeit derselben verringern, so muss diesen Mischungen, um sie für normal schmelzendes Porzellan gebrauchen zu können, noch eine andere Base, nämlich Kalk, zugesetzt werden, welche die Schmelzbarkeit erhöht. Es wurde besonders die Schmelzbarkeit der Mischungen aus Kreide, Sand und Pegmatit oder Feldspath studirt, ohne auf die Constitution und Formel der Silicate weitere Rücksicht zu nehmen.

Erhöht man den Thonerde- oder Kieselsäuregehalt der Mischungen auf Kosten der übrigen Bestandtheile, bei denen das gleiche relative Verhältniss beibehalten wird, so nimmt die Schmelzbarkeit ab, welche anderseits zunimmt, wenn die Menge der Kieselsäure oder Thonerde in der gleichen Weise verringert wird.

Verringert man die Thonerde zu Gunsten der Kieselsäure und lässt die Mengen der andern Basen unverändert, oder wenigstens im gleichen Verhältniss abnehmen, so kann man Mischungen erhalten, welche leichter schmelzen als die, von denen man ausging. In den folgenden Proben aus Pegmatit, Sand und Kreide:

| No. | Si O ₂ | Al ₂ O ₃ | K Na O | Ca O |
|-----|-------------------|--------------------------------|--------|------|
| 26 | 69,10 | 13,98 | 8,55 | 8,37 |
| 27 | 69,68 | 13,62 | 8,33 | - |
| 28 | 70,30 | 13,25 | 8,11 | - |
| 29 | 70,83 | 12,91 | 7,89 | - |

ist der Kalkgehalt fest, während die Kieselsäure zunimmt und Thonerde und Alkalien abnehmen.

Probe 29 mit dem grössten Kieselsäure- und geringsten Thonerdegehalt schmilzt am leichtesten, nämlich gegen 1350°. Eine Mischung von der Zusammensetzung

| No. | Si O ₂ | Al ₂ O ₃ | K Na O | Ca O |
|-----|-------------------|--------------------------------|--------|------|
| 30 | 75,08 | 12,23 | 7,48 | 5,19 |

schmolz bei derselben Temperatur. Es geht hieraus hervor, dass der Thonerdegehalt die Schmelzbarkeit der Glasur bedeutend mehr beeinflusst, als die Kieselsäure.

Die aus 30 erschmolzene Glasur hat fast denselben Kieselsäuregehalt, wie der in Sèvres verwandte Pegmatit, dessen Schmelzpunkt durch Zusatz von 2 Proc. Kalk für 2 Proc. Thonerde etwa um 150° erniedrigt wurde. Es erklärt sich hieraus, dass Glasuren, welche bis zu 78 Proc. Kieselsäure enthalten, bei verhältnissmässig niederen Temperaturen schmelzen können, welche unter dem Erweichungspunkt des schwer schmelzenden Porzellans von Sèvres liegt. Diese Glasuren sind im Allgemeinen solchen von gleicher Schmelzbarkeit aber grösserer Basicität vorzuziehen, da sich in diesen die Alkalien mit verhältnissmässig grossen Mengen nicht flüchtiger Basen, Thonerde und Kalk vereint befinden, bei hoher Temperatur durch dieselben in den Verbindungen mit Kieselsäure ersetzt werden und sich theilweise verflüchtigen, wodurch Blasen und Narben entstehen. Verwendet man daher sehr basische Mischungen, so muss das Alkali fast vollständig durch eine nicht flüchtige Base, z. B. Kalk, ersetzt werden. Über die Mängel dieser Glasuren ist schon berichtet.

Wurde der Kalk durch Magnesia, Baryt, Strontian oder Zinkoxyd ersetzt, so gelang es bei der Versuchstemperatur klar schmelzende Glasuren zu erhalten; die Mengen dieser Basen sind verschieden nach der Schmelzbarkeit ihrer Silicate, sie entsprechen durchaus nicht ihren Äquivalentverhältnissen.

Bei diesen Versuchen wurde mit Zink-

oxyd ein sonderbares Ergebniss beobachtet. Da dies Oxyd die Schmelzbarkeit der Mischungen nur wenig erhöht, so vereinigte man dasselbe mit sehr basischen Silicaten und erhielt Schmelzen, welche nach dem Erkalten mit kleinen prismatischen Krystallen durchsetzt waren. Diese sind häufig zu Kreuzen vereinigt und bringen eine gute Wirkung hervor, welche noch erhöht werden kann, indem man die Krystalle durch Metalloxyde färbt. Je langsamer die Erkal tung vor sich geht, je grösser werden die Krystalle. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Mischung aus 55,6 Th. Pegmatit, 16 Th. Sand, 4,4 Th. Kaolin, 11 Th. Kreide und 18 Th. Zinkoxyd erhalten, welche geschmolzen die folgende Zusammensetzung hatte:

| | |
|-----------------------|-------|
| Kieselsäure | 57,49 |
| Thonerde | 11,68 |
| Alkalien | 6,12 |
| Kalk | 6,72 |
| Zinkoxyd | 18,00 |

Zu den Versuchen mit Silicaten mag noch bemerkt werden, dass im Allgemeinen nur dann brauchbare Glasuren verschmolzen werden konnten, wenn das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen nicht über die Grenzwerte 3 und 5,5 hinausging.

Es scheint festzustehen, dass bei allen Glasuren, welche mit Hülfe derselben Basen erhalten und bei gleicher Temperatur geschmolzen sind, ein einfaches Verhältniss besteht zwischen der Basicität und dem Thonerdegehalte, welches mit genügender Genauigkeit durch die Gleichung:

$$A \times B = \text{const.}$$

ausgedrückt werden kann. A ist der Thonerdegehalt und B das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen.

Anderseits besteht für jedes Porzellan von gegebener Zusammensetzung ein Thonerde-Maximum und -Minimum, welche für Glasuren nicht überschritten werden dürfen.

Zum Schluss dieser Versuche mit nicht-färbenden Oxyden wurden Borate, Fluoride und Phosphate in die Silicate eingeführt. Mit Hülfe von borsaurigen Alkalien erhielt man gute Glasuren, welche weniger Thonerde als die entsprechenden Silicate enthalten, leicht schmelzen und zur Herstellung gefärbter Glasuren verwendet werden. Mit borsau rem Kalk wurden auch gute Resultate erhalten. Die Glasur war klar geschmolzen und enthielt keine Risse. Man vermischte 50 Th. Kalkborat, 35 Th. Sand und 35 Th. Thon.

Fluorcalcium erhöht die Schmelzbarkeit mehr als die entsprechende Menge Kalk und gibt vollständig klare Glasuren, in denen sich die färbenden Oxyde leichter auflösen als in den Kalkmischungen.

Eine gute Glasur entstand aus 26 Th. Fluorcalcium, 52 Th. Sand und 30 Th. Kaolin.

Kryolith konnte nicht verwandt werden, da die damit bereiteten Mischungen stets spritzten, selbst dann, wenn der Gehalt nur 2 bis 3 Proc. betrug.

Bei Verwendung von Phosphaten wurden keine brauchbaren Resultate erhalten.

Gefärbte Glasuren: Ersetzt man in einer nicht gefärbten Glasurmischung passende Theile der Basen durch ein oder mehrere Metalloxyde, welche mit Kieselsäure gefärbte Verbindungen bilden können, oder fügt man zu der Glasur eine gefärbte Verbindung, welche sich in derselben auflösen kann, so erhält man gleichmässig gefärbte Glasuren. Die Chinesen haben dieselben seit alten Zeiten angewandt.

Die gefärbten Glasuren unterscheiden sich von den Farben und den gefärbten Pasten durch ihre Durchsichtigkeit und Schmelzbarkeit. Die Farben und die Pasten sind undurchsichtig und ohne Schein, da sie nur durch die nichtgefärbten Glasuren glänzen, worauf sie aufgetragen sind. Die gefärbten Glasuren sind durchsichtig und glänzend; die Lichtstrahlen brechen sich darin wie in Edelsteinen.

Brongniart hat bereits früher eine grosse Anzahl gefärbter Glasuren in die Technik eingeführt und zwar für schwer schmelzendes Porzellan; mit Ausnahme von zweien, dem Blau von Sèvres und dem Braun écaillé, sind sie aber alle ausser Gebrauch. Es hängt dies mit der Schwierigkeit zusammen, Glasuren herzustellen, welche den Temperaturen der Porzellanöfen widerstehen; nur wenige Oxyde können diese Hitze ohne Verflüchtigung und das Weiss des Porzellans zu färben aushalten. Anderseits erleiden viele der zum Färben nothwendigen Oxyde Veränderungen durch Oxydation wie durch Reduction. Diese Schwierigkeiten sind nun durch Verwendung leichter schmelzender Porzellane überwunden, und mit Benutzung des Verfahrens der Chinesen lässt sich eine vollständige Scala gefärbter Glasuren herstellen.

Am häufigsten fügt man das betreffende Oxyd zu der gewöhnlichen Glasurmischung hinzu; da jedoch die Metalloxyde im Allgemeinen die Schmelzbarkeit der Mischungen verändern und Haarrisse veranlassen, so müssen diese Wirkungen durch eine Änderung im Verhältniss der anderen Basen in der Glasur ausgeglichen werden. So ändert man in der gew. Kalkglasur den Kreidgehalt in der Weise, dass z. B. für

| | |
|----------------------------|--------------|
| 8 Th. Urannitrat | 4 Th. Kreide |
| 5 - Kobaltoxyd | 5 - - |
| 8 - Eisenoxyd | 4 - - |
| 8 - Braunstein | 4 - - |
| 4 - Kupferoxyd | 4 - - |

entfernt werden. Chromoxyd, Chromate und die Verbindungen, welche die Pinckfarbe hervorbringen, werden den Mischungen zugesetzt, ohne dass der Kalkgehalt geändert wird.

Ausser der einfachen Mischung können die färbenden Oxyde u. dgl. auch durch Fritten in die Glasuren eingeführt werden.

Dies Verfahren wird am meisten angewandt; man frittet einen Theil der Glasurmischung mit dem Farbstoff und fügt den Rest später durch einfaches Mischen hinzu.

Ausser der chemischen Zusammensetzung sind auch die physikalischen Eigenschaften, die Plasticität u. dgl. der gefärbten Glasurmischungen für die Anwendung von grosser Wichtigkeit.

Wurden die Glasuren in Wasser vertheilt einfach auf die betreffenden Gegenstände aufgetragen, so war das Ergebniss nach dem Brennen ein schlechtes. Lauth und Dutailly wandten das bei den Chinesen gebräuchliche Verfahren an, indem sie das in Wasser vertheilte Pulver auf die Gegenstände aufstäubten mit Hülfe eines einfachen Zerstäubers, bestehend aus 2 senkrecht zu einander stehenden Röhren, von denen die eine in dem Gefäss steckte, worin sich die Glasurmischung befand, während durch die andere Luft mit einem Druck von 25 cm Quecksilber eingeblasen wurde. Der mit der Glasur zu versehende Gegenstand befindet sich auf einer Drehscheibe, welche in Bewegung gesetzt wird, während der Zerstäuber höher und tiefer gestellt werden kann. Es ist vorthailhaft, die Glasur in dünnen Lagen aufzustäuben und erst allmählich die Dicke der Schicht entstehen zu lassen. Man stellt zu diesem Zwecke den Zerstäuber 30 bis 40 cm von dem Gegenstand auf, verwendet eine concentrirte wässerige Mischung und lässt jede Lage trocknen, bevor weiter aufgestäubt wird. Zur Erlangung vollständig gleichmässiger Schichten ist dann nur die Verwendung eines immer gleich starken Luftstromes nothwendig. Die Schönheit der Farbe und der Glanz der Glasur nehmen mit der Dichte zu, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass ein Übermaass derselben leicht Risse verursachen kann.

Die gelben Glasuren werden mit Hülfe von Uranverbindungen hergestellt, indem man am einfachsten einen Theil der Mischung mit dem Nitrat frittet. Der Gehalt daran darf 8 Proc. nicht übersteigen, sonst werden

die Schmelzen nicht gelb, sondern schwarz. Für je 8 Th. Urannitrat ist die Kreidemenge der Mischung um je 4 Th. zu verringern. Fügt man derselben ausserdem noch 1,28 Proc. Manganoxyd und 0,32 Proc. Eisenoxyd hinzu, so wird die Stärke des Gelbs erhöht.

Die mit Fluorcalcium bereiteten Mischungen geben schönere und stärkere gelbe Töne als die, welche nur Kalk enthalten, ausserdem werden die ersteren nicht so leicht schwarz.

Eine nur schwach gefärbte Glasur mit schönem Elfenbeinton erhält man aus

| |
|-----------------------------|
| 90 Th. gewöhnlicher Glasur |
| 5 - 8proc. Urannitratglasur |
| 4 - 8 - Braunsteinglasur |

Die Uranglasuren müssen bei Luftzutritt geschmolzen werden; sie sind für reducirende Gase sehr empfindlich und werden durch diese leicht schwarz.

Die blauen Glasuren werden durch Kobaltoxyd gefärbt. Für das schwer schmelzende Porzellan von Sèvres brauchte man davon 15 bis 16 Proc., für das neue verwendet man Glasuren mit nur 5 Proc. Verschiedene Abstufungen der Farbe erhält man durch Anwendung von Metalloxydmischungen, z. B. von gleichen Theilen Kobaltoxyd und Eisenoxyd oder Uranoxyd; oder von 5 Proc. Manganoxyd und 1,25 Proc. Eisenoxyd auf 3 Proc. Kobaltoxyd; Chrom und Kobalt, als chromsaures Salz in Mengen von 1,5 bis 2 Proc., erzeugen schön grünblaue Töne.

Die kalkhaltigen Glasurmischungen können im Allgemeinen verwandt werden, für Kobaltchromat wählt man aber besser Alkalisilicate, da diese die Schönheit der Farbe erhöhen; die Zinkoxydmischungen geben allein mit Kobaltoxyd schön blau gefärbte Glasuren, welche aber leicht undurchsichtig werden. Beim Schmelzen hat man die betreffenden Stücke an die Stellen des Ofens zu bringen, wo die Flammenbewegung lebhaft ist.

Für die rothen Glasuren sind Pinckfarben zu verwenden. Man erhält diese nach den Angaben von Malaguti durch Erhitzen einer Mischung von 100 g Zinnoxid und 34 g Kreide, welche mit einer 3 bis 4 g enthaltenden Kaliumbichromatlösung benetzt sind. Die Pinckfarbe wird der gewöhnlichen Kalkglasurmischung bis zu 8 Proc. hinzugesetzt, ohne die Kreidemenge zu vermindern. Die Schmelze ist zuweilen nicht vollständig durchsichtig, aber sehr glänzend. Die Schmelzgründe, welche Alkalien enthalten, verändern Pinck und vermindern die Stärke der Farbe. Bei dem Schmelzen ist zu hohe Temperatur und die reducirende Flamme zu vermeiden.

Zuweilen wurde die Bildung rother Farben auf Gegenständen beobachtet, welche mit einer Zinnglasur versehen waren und in deren Nähe beim Einschmelzen Chrom enthaltene Glasuren vorhanden waren. Ein Theil des letzteren hat sich verflüchtigt und die Entwicklung der Farbe veranlasst. Die gleiche Farbe erhielt man durch 2 Proc. Chromoxyd in Zinkglasuren.

Eine sehr schöne rothe, durchsichtige Glasur entsteht aus der mit 1 Proc. Goldchlorür versetzten gewöhnlichen Mischung nach dem Fritten.

Eine violette Schmelze erhält man aus einer Mischung von 10 Th. der 8 proc. Pinckglasur und 1 Th. der 5 proc. Kobaltoxydglasur bei mässigem Feuer und gutem Luftzug.

Die grünen Farben werden durch Kupfer oder Chrom erzeugt. Ein Zusatz von 5 Proc. Kupferoxyd färbt die kalkhaltigen Glasuren schön klar, wenn die Kreide um das Gewicht des zugemischten Oxyds verringert wird. Man schmilzt in einer oxydirenden Atmosphäre, um eine Reduction und die Bildung von Roth zu vermeiden.

Mit alkalihaltigen Glasuren erhält man blaugrüne Töne, rein grüne mit Kalk-Magnesia- und Zinkglasuren.

Chromoxyd wird in Mengen von 2 Proc. den kalkhaltigen Mischungen zugesetzt; den Kreidgehalt braucht man nicht zu verändern. Die Schmelze ist vollständig durchsichtig, der Ton ein wenig matt und bei Licht erscheint er grau. Die Glasuren, welche Alkalien oder Chlorcalcium enthalten, geben mit Chrom schöner gefärbte Schmelzen als die gewöhnlichen Kreidemischungen; der Zusatz an Chromoxyd darf 5 Proc. nicht übersteigen. Die Chromgläser erhalten in der Reductionsflamme oder den neutralen Theilen einen reineren Ton als in der oxydirenden Flamme, welche dem Grün einen gelblichen Stich verleiht.

Mit Chrom und Kupfer zusammen erhält man sehr schöne reine Töne. Es wurden 3 Proc. Kupferchromat den Mischungen zugesetzt, der Kalkgehalt aber nicht geändert.

Meergrün erhält man durch Eisen unter Anwendung der reducirenden Flamme. In einer oxydirenden Atmosphäre bringen die folgenden Gemenge gleiche Töne hervor: 1,5 Proc. Kupferoxyd und 0,2 Proc. Kobaltoxyd; ferner 3 Proc. Kupferoxyd, 5 Proc. Eisenoxyd und 5 Proc. Zinnoxid. Durch Hinzufügen von Chrom wird die Stärke der Farbe erhöht.

Braune Glasuren können durch verschiedene Oxyde in den verschiedensten Abstufungen erhalten werden. Braunstein in

Mengen von 4 bis 8 Proc. erzeugt hellbraun in Kalk- und rothbraun in Alkaliglasuren. Fügt man einer 8 proc. Braunsteinmischung noch 4 Proc. Eisenchromat hinzu, so wird die Stärke der Färbung bedeutend erhöht, verringert man in der gleichen Mischung den Eisenchromatgehalt auf 3 Proc., so entsteht ein gelbbrauner Ton. Titan und Wolfram erhöhen die Stärke der durch Mangan und Eisen erhaltenen Farben, vermindern jedoch deren Durchsichtigkeit. Die besten Ergebnisse erhält man mit Glasuren, welche Alkalien oder Fluorverbindungen enthalten. Alle verlangen reducirendes Feuer.

Auf dem schwer schmelzenden Porzellan stellt man mit Hülfe von Mangan und Eisen sog. „écaille“-Glasuren her. Um den gleichen Ton bei dem neuen Porzellan zu erlangen, schmilzt man 40 Th. Sand, 20 Th. Fluorcalcium, 32 Th. Mangansuperoxyd und 8 Th. Eisenoxyd, pulvert die Schmelze und trägt das Pulver unter der farblosen Glasur auf den betr. Gegenstand auf und schmilzt es bei starkem Feuer und lebhafter Flamme ein.

Nickelverbindungen bringen braungraue Färbungen hervor, welche wenig Beachtung verdienen.

Schwarz wird auch mit Gemischen färbender Stoffe hervorgebracht, die Menge derselben hängt von den beabsichtigten Tönen ab. Nur Uran allein erzeugt direct schwarz; man versetzt die Kalkglasurmischung mit 10 Proc. Urannitrat, vermindert den Kreidgehalt um 5 Proc. und erhitzt in der reducirenden Flamme.

Gewöhnlich verwendet man die folgenden Mischungen:

| | Blauschwarz | Grün-schwarz | Braun-schwarz |
|-------------------------|-------------|--------------|---------------|
| Eisenchromat, calcin. | 6 | 4 | 3 |
| Kobaltchromat (gefällt) | 3 | 2 | — |
| Kobaltoxyd | 4 | — | 2 |
| Manganhyperoxyd | — | 4 | 6 |
| Eisenoxyd | — | — | 2 |

Diese Glasuren überdeckt man vorthellhaft mit einer dünnen Schicht nicht gefärbter Glasur, da sonst leicht beim Erkalten des starken Oxydgehalts wegen Ausscheidungen stattfinden. Wird der Chromatgehalt der Mischungen erhöht, so erhält man schlechte Ergebnisse.

Ohne Erfolg wurden die Verbindungen anderer Metalle versucht, welche, wie z. B. Cer, Vanadin, Didym, Molybdän u. dgl., vor dem Löthrohr gefärbte Perlen ergeben.

Die gefärbten Glasuren, von denen bis jetzt gesprochen wurde, haften wie die gewöhnlichen ungefärbten gleichmässig fest an dem Porzellan an. In andern Fällen, z. B. bei Türkisblau und Violett, erhält man nur bei Verwendung stark alkalihaltiger und

wenig thonerdereicher Glasurmischungen gleiche Resultate.

Es gelang eine türkisblaue Glasurmischung zusammenzustellen, welche bei dem neuen Porzellan verwandt, hübsche Haarrissverzierungen (craquelés) lieferte. Die Mischung muss thonerdefrei sein, darf auch kein Zinkoxyd, Magnesium- oder Calciumoxyd enthalten, sondern ausser Alkalien nur Baryt. Der Kieselsäuregehalt ist sehr gross, die Menge der Alkalien möglichst klein, so dass das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basen 5,4 beträgt. Ausserdem muss die Natronmenge 2,5 mal so gross sein wie die Kupferoxydmenge. Das beste Resultat ergab die aus Sand, Soda, Baryumcarbonat und Kupferoxyd bestehende Glasur:

| | |
|-------------|-------|
| Kieselsäure | 61,75 |
| Natron | 11,66 |
| Baryt | 21,44 |
| Kupferoxyd | 4,75 |

Man trägt sie ziemlich dick auf Biscuit auf. Verschieden von den bis jetzt genannten Glasuren sind die ausgelaufenen Glasuren (couvertes coulures), welche zur Hervorbringung gefärbter marmorirter und jaspisartiger Untergründe benutzt werden sollen. Man erhält sie durch färbende Oxyde und stark boraxhaltige Mischungen, in denen der Thonerdegehalt bis auf 7 Proc. erniedrigt ist. Obwohl fast sämtliche Farben mit Hülfe dieser Glasuren hergestellt werden können, so hat man doch den gewöhnlichen den Vorzug gegeben, da mit diesen unter Verwendung von zwei nichtgefärbten Schmelzen dieselben Erfolge erhalten werden können. Diese Schmelzen werden aus Pegmatit, Sand, Kreide und geschmolzenem Borax hergestellt und enthalten:

| | I | II |
|-------------|-------|-------|
| Kieselsäure | 56,19 | 67,02 |
| Thonerde | 9,42 | 7,06 |
| Alkalien | 11,47 | 7,83 |
| Borsäure | 13,32 | 8,23 |
| Kalk | 9,59 | 9,87 |

I ist der durchsichtige } Schmelzgrund
II der undurchsichtige }

Die Verwendung der gefärbten Glasuren ist eine äusserst vielseitige: zu ein- und mehrfarbigen Verzierungen auf weissem Grund mit oder ohne Verwerthung von Farb-ornamenten unter der Glasur; ausserdem kann noch eine Bereicherung der betreffenden Gegenstände durch Auftragung von Pasten stattfinden. Die Wirkung kann noch vermehrt werden durch eingegrabene oder Haarrissverzierungen (craquelés) in den Pasten und ausserdem noch durch Emaillen unter Verwendung der Muffel. Die eingegrabenen Linien unter sehr durchsichtigen Glasuren,

wie Meergrün, Türkisblau u. dgl. eignen sich besonders zur Verschönerung kleiner Gegenstände, während bei grösseren Sachen, die doch in gewisser Entfernung betrachtet werden, die Pasten in ziemlicher Breite und Tiefe ausgehoben werden müssen, damit die Emaillen, mit denen die Rinnen ausgefüllt werden, in Farbe und Stärke zur Geltung gelangen. Die Pasten können auf oder unter der Glasur angebracht werden.

Auch in der folgenden Weise wurden bemerkenswerthe Ergebnisse erzielt: Man bedeckt die Gegenstände gleichmässig mit einer stark gefärbten Glasur und gräbt Figuren und andere Verzierungen in dieselbe so ein, dass das weisse Porzellan wieder zum Vorschein kommt. Nun bringt man eine zweite durchsichtige Glasur, welche von der ersten verschieden gefärbt ist, jedoch zu ihr passend ist, entweder nur in die Vertiefungen oder wiederum über den ganzen Gegenstand. Zu empfehlen sind Gelb und Schwarz, Braun und Schwarz, Blau und Gelb, ausserdem je 2 gleich gefärbte Glasuren, jedoch von verschiedener Farbenstärke.

Die Stücke für ausgelaufene Glasuren (à coulures) werden gleichmässig mit einer Schicht gefärbter Glasur bedeckt und diese mit einer anders gefärbten marmor- oder jaspisartig verziert. Man bringt nun eine Schicht nicht gefärbter Glasur über das Ganze, wodurch die Übergänge der Farben hergestellt und die Wirkungen erhöht werden.

Die Wirkung der ausgelaufenen Glasuren wird in folgender Weise hervorgebracht: Man überzieht die verglühten Gegenstände gleichmässig mit einer gewöhnlichen gefärbten Glasur und bedeckt diese Schicht mit einer dünnen Lage des leicht schmelzbaren durchsichtigen Schmelzgrundes. Die so vorbereiteten Gegenstände verziert man in marmor- und jaspisartiger Weise mit einer anderen, gefärbten Glasur, deren Ton zu dem der ersten passt, und überdeckt das Ganze mit dem bereits erwähnten durchsichtigen Grunde, wodurch die Farben in einander verwischt und lavaartig verwaschen werden.

Diese einfachen und leicht zu verwendenden Verzierungsmittel werden zu Sevres vielfach benutzt. Man kann den Gegenständen grossen künstlerischen Werth geben und sie zu wirklichen Schmucksachen machen durch Verwendung von Gold und Emaillen. Auch zur Verzierung von Figuren und Büsten von Biscuit finden diese Mittel in Sevres Anwendung, und zwar für tiefer liegende Stellen durch Patinage mit Hülfe von färbenden Oxyden, gefärbten Glasuren und Farben, während man die durch Form und Natur hervorragenden Stellen zunächst mit

einer Schicht des undurchsichtigen Schmelzgrundes überzieht und dann durch Aufstäuben mit dünnen Lagen der gefärbten Glasur und des durchsichtigen Grundes belegt.

Die auf solche Weise behandelten Skulpturen zeigen eine Wärme und Wirkung wie die aus Nephrit oder Elfenbein. Besonders schön eignen sich hierzu die meergrünen und gelben Glasuren. Während die aus Fayence und Thon bestehenden Figuren u. dgl. stets kalt erscheinen, zeichnen sich die in der beschriebenen Weise behandelten durchaus von den bemalten Bildwerken aus, bei denen die undurchsichtigen Farben den Rohstoff verdecken, und nähern sich den als „Chinaweiss“ bekannten Sachen, bei denen der dichte und dicke Emailleüberzug einen feinen und durchsichtigen Grundstoff errathen lässt.

[Schluss folgt.]

Neue Farbstoffe.

Darstellung blauer Farbstoffe aus den Diamidodiphenoläthern mit der Naphtoldisulfosäure. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. in Elberfeld (D.R.P. No. 44 775) lässt sich auch die in dem Patente No. 40 571 beschriebene α -Naphtoldisulfosäure *S* mit Dianisidin, in der durch die Patente No. 38 802 und 40 247¹⁾ bekannten Weise, zu blauen Azofarbstoffen verbinden.

Es werden z. B. 31,7 k salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther in 1000 l Wasser gelöst, mit 36 k Salzsäure von 21° B. versetzt und durch Einfließenlassen einer Lösung von 14 k Natriumnitrit in 100 l Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine Sodalösung von 75 k des Natronsalzes der nach Patent No. 40 571 dargestellten Naphtoldisulfosäure *S* in 1000 l Wasser einfließen, so dass die Lösung bis zum Schlusse alkalisch bleibt. Man erhält so einen Farbstoff, welcher Wolle im neutralen Bade, Baumwolle im alkalischen Bade schön grünlichblau färbt. Der Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet.

Lässt man an Stelle von 75 k des Natronsalzes der Naphtoldisulfosäure *S* nur die Hälfte einwirken, so dass auf 1 Mol. Dianisidin nur 1 Mol. der Naphtolsulfosäure entfällt, so bildet sich, ebenso wie dies in dem Patent No. 40 247 gezeigt wurde, ein Zwischenproduct, welches noch eine Diazo-

gruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Naphtolen und deren Sulfosäuren zu blauen Azofarbstoffen zu vereinigen. Zur Darstellung dieses Zwischenproductes lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenoläther, hergestellt aus 31,7 k salzsaurem Dianisidin, in eine essigsäure oder durch Soda alkalisch gehaltene, kalte Lösung von 36 k α -naphtoldisulfosaures Natron einfließen. Verbindet man das so gebildete Zwischenproduct nun mit einer alkalischen Auflösung von Naphtolen oder deren Sulfosäuren, so bildet sich eine grosse Zahl blauer Farbstoffe von rothblauen bis grünblauen Tönen. Dabei kommen zur Verwendung: 14,4 k α -Naphtol, 14,4 k β -Naphtol, 22,3 k α -Naphtolmonosulfosäure, 22,3 k β -Naphtol- β -Monosulfosäure, 22,3 k β -Naphtol- δ -Monosulfosäure, 34,8 k β -Naphtoldisulfosäure *R*.

Die Abscheidung der Farbstoffe geschieht durch Aussalzen mit Kochsalz, Abpressen und Trocknen.

Die auf diese Weise erzeugten Farbstoffe färben Baumwolle direct im Seifenbade, und zwar der aus:

α -Naphtoldisulfosäure *S* und α -Naphtol grau-blau,

α -Naphtoldisulfosäure *S* und β -Naphtol blau,

α -Naphtoldisulfosäure *S* und α -Naphtolmonosulfosäure grünblau,

α -Naphtoldisulfosäure *S* und β -Naphtol- β -Monosulfosäure grünblau,

α -Naphtoldisulfosäure *S* und β -Naphtol- δ -Monosulfosäure grünblau,

α -Naphtoldisulfosäure *S* und β -Naphtoldisulfosäure *R* grünblau.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen, direct färbenden Farbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenolmethyl- oder Äthyläthers mit 1 Mol. α -Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40 571 zu einem Zwischenproduct vereinigt und dasselbe dann mit je 1 Mol. α -Naphtol, β -Naphtol, α -Naphtolmonosulfosäure, β -Naphtol- β - oder δ -Monosulfosäure, α -Naphtoldisulfosäure *S* oder α -Naphtoldisulfosäure *R* zu Farbstoffen combinirt.

Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf Salicylsäure. Dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 44 797) berichten in Ergänzung von Patent No. 31 658 (Jahresb. 1885. 539), dass bei Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl auf eine alkalische Lösung von 1 Mol. Salicylsäure ein Zwischenproduct entsteht, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen zu verbinden.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man eine Lösung von salzsaurem Tetrazo-

¹⁾ Z. 1887. 2 S. 75; Jahresb. 1887. 739, 751 u. 753.