

ein Laboratorium zu verfügen, welches ausschließlich der wissenschaftlichen Forschung dient (*Laboratoire de chimie générale*). In dem stetig wachsenden Kreis der Schüler war das Ausland, in erster Linie Deutschland, besonders stark vertreten. Leider erlaubte die vielseitige Tätigkeit<sup>3)</sup> Moissans — zur Zeit seiner Sprechstunde glaubte man oft in dem Vorzimmer eines berühmten Arztes zu sein — ihm nicht, sich täglich seinen Mitarbeitern zu widmen; hatte man aber Gelegenheit ihn zu sprechen, so konnte man einer äußerst anregenden Unterhaltung sicher sein. Der Mittelpunkt des Laboratoriumsbetriebes war natürlich der elektrische Ofen, welcher von der elektrischen Zentrale der Sorbonne gespeist und in der Regel zweimal der Woche in Benutzung genommen wurde; für diese „Schnell-Zeit“ reservierte man die Mischungen, die erhitzt werden sollten. Wenn Stromstärken über 1000 Amp. erforderlich waren, stand ein entsprechend gespeister Ofen in einer Edison-Zentrale des Stadtteils Montmartre zur Verfügung; die nötigen Utensilien und Materialien wurden in einen Koffer verpackt und in Begleitung des sachverständigen Assistenten wurde die Reise zum „grand tour“ in einer Droschke angetreten. Wenn Moissan selbst experimentell tätig war, erschien er meistens mit einer grünen Schürze angetan und mit einer schwarzen Wagnermütze auf dem Kopfe; in diesem Aufzug pflegte er auch Besucher in seinem Institute herumzuführen. Moissan war als Vollblutfranzose von Haus aus auf die Deutschen nicht gut zu sprechen und verstand auch von der deutschen Sprache nicht viel; ein Assistent mußte ihm deutsche Publikationen, die von Interesse für ihn waren, übersetzen. Moissan lebte in sehr glücklicher Ehe; auf Reisen befand er sich fast immer in Begleitung seiner Frau und seines Sohnes.

Dab einem so erfolgreichen und faszinierenden Forscher alle erdenklichen Ehrungen zuteil wurden, zuletzt noch der Nobelpreis für Chemie, braucht hier nicht hervorgehoben zu werden. Moissans Hingang ist nicht nur für Frankreich, sondern auch für die ganze internationale Wissenschaft ein schwerer, kaum zu ersetzender Verlust.

Tübingen, im Februar 1907.

## Archäologisch-keramische Untersuchungen.

Von Prof. H. LE CHATELIER, Paris.

Autorisierte Übersetzung von Fritz Salmen, Chemiker.

Industriell-wissenschaftliche Untersuchungen können zwei voneinander verschiedene Zwecke verfolgen: den Fortschritt der Industrie fördern — hieran hat die „Gesellschaft zur Förderung der Industrie“ in den letzten Jahren regen Anteil genommen — oder die rein wissenschaftliche Lösung

<sup>1)</sup> Moissan war zugleich Direktor der école de chimie appliquée; die laufenden Geschäfte wurden aber von einem Subdirektor geführt.

eines Problems suchen. Unsere Untersuchungen wurden angeregt sowohl durch mehrere Anfragen und Zusendungen der Direktoren der Abteilung für Altertumskunde in Kairo, Maspéro und dem Morgan, des Konservators der griechischen Altertümer am Louvre zu Paris, Pottier, des Konservators der ägyptischen Altertümer, Bénédite, als auch durch persönliche Beobachtungen, die ich bei einigen Besuchen in Fabriken gemacht habe. Die Untersuchungen erstrecken sich auf folgende Gegenstände: Griechische, sogen. etruskische Tonwaren, gebrannte, schwarze Tonwaren von Dänemark, ägyptisches Porzellan, emailierte ägyptische Steine, ägyptische Statuetten aus Sandmasse mit blauer Glasur, antikes Blau und künstliche Lasursteine.

### Griechische Tonwaren.

Diese Tonwaren zeichnen sich durch die Vollkommenheit ihrer Herstellung und ihrer Dekoration aus. Ich hatte mich über die Natur der schwarzen Emaille, die zur Dekoration diente, zu äußern. Meine Untersuchungen haben nicht viel genaueres Resultate ergeben als die des Herzogs von Luynes, des Herrn von Salvat und anderer Forscher. Die Analyse der Tonmasse verschiedener Scherben von Vasen aus dem fünften und sechsten Jahrhundert ergab folgendes:

	Dicke Fußpartie(V)	Dünne Wände(VI)
Kieseläsäre . . . . .	55	59
Aluminium- und Eisenoxyd .	30	31,4
Kalk . . . . .	9,7	4,6
Magnesia . . . . .	1,6	0,2
Alkali . . . . .	2,2	4,2
Glühverlust . . . . .	1	1
	99,5	99,4

Von Bedeutung ist das Vorhandensein einer bedeutenden Menge von Alkalien, die in den meisten früheren Arbeiten nicht angegeben worden sind. Der Gehalt von 2,2 bei einem dicken Stück entspricht gewiß dem des dabei verwendeten Tones, welcher sehr reich an Glimmer sein mußte. Die größere Menge bei einem dünnen Scherben von 3 mm Dicke kann wohl von den zur Glasur verwendeten Alkalien herrühren. Diese mußten in Form von löslichen Salzen angewandt werden und tief in die Tonmasse eindringen. Die fortschreitende Verschmelzung dieser Erden beim Erhitzen auf hohe Temperatur stimmt mit obiger Hypothese überein.

Die Hauptfrage bei Anwendung einer Töpferglasur ist die Temperatur des Brennens. Die Brenntemperatur eines bereits fertigen Gegenstandes kann leicht bestimmt werden. Man bringt den Gegenstand von neuem in den Ofen und beobachtet unter allmäßlicher Temperatursteigerung den Punkt, bei dem sich eine Volumenverminderung zeigt. Bei verschiedenen Probestücken trat die Umfangsverminderung bei folgenden Wärmegraden ein:

1	2	3	4	5	6	i. Mittel
950°	1000°	1000°	1050°	1000°	950°	1000°

Man kann somit 950° als Brenntemperatur der griechischen Töpferswaren annehmen. Noch heute werden unsere Tonwaren und das zinnhaltige Steinzeug bei dieser Temperatur gebrannt.

Schon eine sehr geringe Überschreitung dieser Temperatur beeinträchtigt die rote Farbe dieser Gegenstände, sie werden erst braun, dann schwarz; zugleich verglasen sie mehr oder weniger. Ein völliges Verschmelzen tritt bei  $1170^{\circ}$  ein, man erhält eine schwarzbraune Glasur mit metallischem Glanz.

Die Schmelzbarkeit dieser Tonarten ist durch den Gehalt an Alkalien bedingt. Sie stehen ihrer Zusammensetzung nach den Tonarten nahe, die zur Erzeugung dänischer Tonwaren verwendet werden. Ein von Herrn Vogt analysiertes Probestück ergab:

In $H_2SO_4$ unlösl. Teil	Kieselsäure . . . . .	36,74	61,15
	Kieselsäure . . . . .	24,41	
Löslicher Teil	Aluminumoxyd . . . . .	17,44	28
	Eisenoxyd . . . . .	10,21	
	Titansäure . . . . .	0,82	
	Kalk . . . . .	0,21	
	Magnesia . . . . .	1,38	
	Alkali . . . . .	8,38	
	Glühverlust . . . . .	3,38	
		99,97	

Es scheint, daß außer den Alkalien, welche sich bereits in der Tonerde als Glimmer vorhanden, noch lösliche Alkalien beim Formen oder Emaillieren hinzugefügt worden sind, denn jene Stellen der Oberfläche der Probestücke, an welchen sich eine konzentriertere Salzlösung befand, schmelzen viel schneller. Die schwarze Schlacke, die ich beim Schmelzen dieser Tonmassen erhielt, erweckte in mir den Gedanken, daß die schwarze Emaille auch ein verglaster Ton, dem eine gewisse Menge Alkali zugesetzt war, sein könnte. Aber das Pulver, das ich durch Zerstoßen dieser geschmolzenen Masse erhielt, ist von brauner Farbe. Ich möchte deshalb annehmen, daß diese schwarze Emaille durch erneutes Brennen einer Mischung von Ton, überschüssigem Eisenoxyd und etwas  $Na_2CO_3$  bei niedrigerer Temperatur erreicht worden ist; jedenfalls ergibt genannte Mischung eine sehr schwarze Masse.

Die Versuche, die ich zur Synthese der schwarzen Emaille griechischer Tonwaren gemacht habe, haben mich zu einer Beobachtung geführt, die ich hier anführen möchte. Ich habe versucht, durch Brennen eines Naturproduktes, des Glaukolites — ein Hydratsilicat von Eisen, Magnesium und Pottasche —, dessen Schmelzbarkeit und reicher Gehalt an Eisen mir bekannt war, eine schwarze Masse zu erhalten. Nun habe ich in Erfahrung gebracht, daß dieser Stoff durch Zerreibung eine Plastizität erlangt, die vollkommen der Formbarkeit des Tones gleicht; der Teig läßt sich sehr leicht durch Guß formen. Die so hergestellten Gegenstände gaben, bei etwa  $1000^{\circ}$  gebrannt, ein gutes, eisenhaltiges Steingut, das an der Oberfläche rötlichbraun glasiert erschien. Diese Tatsache kann für die praktische Anwendung nützlich sein, die Wiederherstellung der gesuchten schwarzen Farbe wird damit nicht gefördert.

Im Laufe dieser Untersuchungen hatte ich Gelegenheit, einem Fall von Fälschung auf die Spur zu kommen, dessen Bekanntgabe interessant sein dürfte. Unter den Probestücken, die mir zur Verfügung gestellt worden waren, erregte eines meine besondere Aufmerksamkeit, da es seiner Dekorationsart nach einer sehr frühen Epoche angehören

mußte, aus der nur noch wenige Proben zu finden sind. Man hatte dieses Stück aus Mangel an authentischen Nachweisen über seine Herkunft nicht in die Sammlung des Louvre aufgenommen. Auf den ersten Blick zeigte es keinen Unterschied im Aussehen von den anderen Bruchstücken, nur schien seine Oberfläche mit Erde beschmutzt. Um es zu reinigen, wusch ich es mit kaltem Wasser, was ohne Resultat blieb; aber eine zweite Waschung mit kochendem Wasser ließ den größten Teil der Farben verschwinden und eine solche mit Alkohol genügte, um jede Spur von Färbung zu entfernen. Ein grauer Scherben blieb übrig, der mit griechischen Tonwaren weder dem Korne der Masse, noch der Farbe nach etwas gemein hatte. Dieses gefälschte Stück ist also wahrscheinlich durch Bemalen eines mit Alkohollack wasserdicht gemachten Tones mit Anilinfarben erhalten worden; durch eine dünne Schicht von Gummi oder Gelatine hatte man auf der Oberfläche eine leichte Glasur erzeugt. Die Nachahmung war von außerordentlicher Genauigkeit.

#### Schwarze Töpferwaren.

Zu allen Zeiten und in fast allen Ländern sind schwarze Tonwaren hergestellt worden, deren Färbung nicht durch Eisen, sondern durch Kohle erzeugt worden ist. Die schwedische Fabrik von Rohrstrand fabrizierte in den früheren Jahrhunderen solche Gegenstände von großem künstlerischen Werte, einige Proben davon finden sich noch in Sammlungen. Zu Ende des 18. Jahrhunderts hatte Wedgwood in England eine ähnliche Fabrik von großer Bedeutung errichtet. Heute ist die Fabrikation auf drei oder vier Fabriken bei Kopenhagen beschränkt; ihre Ausstellung von 1900 zu Paris war außerordentlich schön. Die Herstellung geschieht in der Weise, daß man in eisernen Behältern, bei Gegenwart von organischen Stoffen, z. B. Wurzeln von Ginster, Farnkraut usw., Tonstatuetten von oben angeführter Zusammensetzung, brennt. Die Teere, welche diese organischen Stoffe bei der eintretenden Destillation ergeben, zersetzen sich in der Masse des gebrannten Tones, wobei sie ihn bis ins Innere schwarz färben. Außerdem bildet sich an der äußeren Oberfläche der Gegenstände eine dünne Graphitschicht, welche man, ohne Schädigung der Form, wieder entfernen muß, was eine wahre Bildhauerarbeit ist, die geschickte Arbeiter verlangt und den Preis derartiger Erzeugnisse sehr erhöht.

Ich wollte nun erfahren, warum die Kohle so tief in das Innere der Gegenstände eindringt, statt auf der Oberfläche eine Schicht zu bilden oder sich an den Wänden des eisernen Behälters abzulagern, die notwendigerweise bedeutend heißer sein müssen, als der innere Raum.

Vergleichende Versuche haben gezeigt, daß diese schwarze Färbung immer nur bei eisenhaltigen Massen erhalten werden kann. Reiner feuerfester Ton wird nur grau gefärbt; er nimmt jedoch beim Zusatz von einigen Hundertstel Gramm Eisenoxyd die Färbung dänischer Erde an. Man kennt den günstigen Einfluß, den das Eisenoxyd auf den Zerfall des Kohlenoxydes ausübt. Ich vermutete zuerst, daß diese Kohlenstoffabscheidung die Folge einer Zersetzung des Kohlenoxydes sei; aber bei

den mit diesem Gase angestellten Versuchen habe ich immer nur graue Massen erhalten. Derartig gefärbte Statuetten werden in Kopenhagen auch erzeugt, denn je nach den Bedingungen des Brennens erhält man bei Verwendung desselben Tones rote, gelbe, schwarze und graue Färbungen.

Die mit Acetylen gemachten Versuche gaben außerordentlich interessante Resultate.

Wenn man eisenhaltige Erde in einer Acetylenatmosphäre auf eine bestimmte, genau einzuhalrende, streng beobachtete Temperatur zwischen 430 und 450° erhitzt, so erhält man innerhalb einiger Minuten — höchstens einer halben Stunde — eine Masse mit einer tiefgehenden, kohlehaltigen Ablagerung, ohne daß sich eine Kruste gebildet hätte. Dieser bei der oben genannten Temperatur erzeugte Niederschlag ist kein reiner Kohlenstoff, er besteht vielmehr aus verdichteten, mehr oder weniger braunen Kohlenwasserstoffen; daher ist die schwarze Färbung noch nicht vollkommen. Steigert man nun die Temperatur, was übrigens für das vollständige Brennen des Tones nötig ist, und trägt man Sorge, daß reduzierende Stoffe genügend vorhanden sind, was durch Umgeben des betreffenden Gegenstandes mit Holzkohle erreicht werden kann, so erzielt man eine sehr schöne, schwarze Färbung.

Im Großbetriebe, wo die Temperaturen nicht mit derselben Sorgfalt geregelt werden können, lassen sich zwei aufeinander folgende Erscheinungen beobachten: 1. Zersetzung gewisser Kohlenwasserstoffe in der Masse bei Vorhandensein von Eisenoxyd; hierauf 2. bei erhöhter Temperatur und unter alleinigem Einfluß der Wärme, Bildung einer oberflächlichen Graphitschicht, infolge der schnelleren Zersetzung derselben Kohlenwasserstoffe bei Abwesenheit von Eisen.

#### Ägyptische Porzellanaerzeugnisse.

Es ist sehr oft die Frage aufgeworfen worden, ob die Ägypter im Altertum wirkliches Porzellan erzeugt haben. Man hat wohl Porzellan in Ägypten gefunden, doch war leicht festzustellen, daß es von China stammte und ohne Zweifel von dort zu verhältnismäßig später Zeit nach Ägypten eingeführt worden war. Nun habe ich aber Gelegenheit gehabt, echtes ägyptisches Porzellan untersuchen zu können. Dieses Probestück — in den Sammlungen des Louvre konnte ich nichts gleiches finden — wurde mir von Herrn de Morgan zur Verfügung gestellt. Es ist dies das Bruchstück einer mit Hieroglyphen bedeckten Miniaturbildsäule, dessen Bruch vollkommen dem jener Statuetten gleicht, die man in so großer Zahl in Gräbern findet. Außen war es von glanzlos weißer Farbe und hatte fast das Ansehen eines von der Luft matt gewordenen Marmors. Die dasselbe bedeckenden Inschriften waren so fein, daß ich anfangs der Meinung war, es sei ein künstlich geschnitzter und graverter Naturstein. Als ich aber das Stück zwecks Analyse durchbrach, entdeckte ich, daß das Innere durchscheinend blau war, während die undurchsichtige weiße Oberfläche ohne Zweifel durch die Veränderung desjenigen Stoffes, der die Hauptmasse des Porzellans bildete, entstanden sein mußte. In der Tat trat die weiße Farbe besonders an einigen Sprüngen, welche das Eindringen der Feuchtigkeit

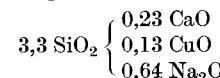
und der Kohlensäure begünstigten, mehr oder weniger stark hervor. Die Analyse der Masse ergab folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	88,6
Aluminiumoxyd . . . . .	1,4
Eisenoxyd . . . . .	0,4
Kalk . . . . .	2,1
Natron . . . . .	5,8
Kupferoxyd . . . . .	1,7
	100,0

Sie hat also genau die gleiche Zusammensetzung wie die Masse des weichen Porzellans, wie es in Sèvres noch heute erzeugt wird. Es gelang mir leicht, dasselbe Porzellan wieder darzustellen, indem ich die folgende Mischung bei 1050° in oxydierender Atmosphäre brannte:

Blaues Glas . . . . .	40
Griechischer Sand . . . . .	55
Weißer Ton . . . . .	5
	100

Durch Brennen bei einer Temperatur von 1200° wird die Masse grünlich. Das verwendete blaue Glas entsprach folgender Formel:



Es wurde durch Schmelzen folgender Mischung erhalten:

Sand . . . . .	66
Calciumcarbonat . . . . .	8
Natriumcarbonat, trocken . . . . .	22
Kupferoxyd . . . . .	4
	100

Der schwache Gehalt an Ton bewirkt, daß die feuchte Masse nur wenig bildungsfähig ist und nur für den Guß sehr gedrungener Gegenstände, wie es die ägyptischen Statuetten sind, brauchbar ist. Man erhöht die Plastizität etwas durch Zusatz von ein wenig Harzseifenlösung.

In reduzierender Atmosphäre geht die blaue Farbe, durch Bildung von Kupferoxydul, mehr oder weniger vollständig in Rot über.

Die oberflächliche Veränderung ist zweifellos die Folge des starken Alkaligehalts. Es ist bekannt, daß alle glasartigen Stoffe — jedes weiche Porzellan ist richtiges, unvollständig geschmolzenes Glas — leicht durch Luft angegriffen werden, sobald ihr Gehalt an Alkali eine gewisse Menge überschreitet. Ich muß übrigens bemerken, daß der wirkliche Gehalt an Alkali bei glasartigen Stoffen viel höher ist als eine Elementaranalyse voraussetzen läßt, weil ein Teil des Siliciums als Quarzsand ungebunden bleibt. Dies ist leicht festzustellen, wenn man ein dünnes Plättchen von der Masse unter das Polarisations-Mikroskop bringt: Die Bruchteilchen des Quarzes erscheinen bei dieser Untersuchung heller.

#### Emaillierte ägyptische Steine.

Es ist eine seit langer Zeit verbreitete Meinung, daß die Ägypter im Altertum Steine ausgehauen und emailiert haben. Diese Meinung röhrt im besonderen von der falschen Vorstellung her, daß die Statuetten aus Sandmasse, von welchen ich später sprechen will, aus natürlichem Sandstein

gebildet worden seien. Jedoch sind sich alle Ägyptologen über das Vorhandensein emaillierter Steine einig. Die verschiedenen Probestücke aber, welche mir zur Verfügung standen, entsprachen keinesfalls dieser Herstellungsart, denn sie waren ohne jeden Zweifel gegossene, keramische Erzeugnisse. Als ich, dank dem Entgegenkommen des Herrn Bénédite die Sammlung des Louvres einer Besichtigung unterwarf, fand ich einige recht-eckige, bildhauerisch bearbeitete Steinchen, welche ungleichmäßig mit einer grünen Emaille überzogen waren, über deren Natur keine Zweifel obwalten konnten. Ihre chemische Analyse weist in der Tat auf ein Magnesiumsilicat von der Zusammensetzung des Steatits hin. Man weiß, daß der Steatit im natürlichen Zustand sehr weich ist und sich mit der größten Leichtigkeit schneiden und bildhaue-

risch bearbeiten läßt, aber auch, daß er durch Brennen eine außerordentliche Härte erlangt. Dieser Körper hat mit Rücksicht auf obige Eigenschaften in der Industrie häufige Verwendung gefunden, vornehmlich zur Herstellung von Gasbrennern.

Ich habe versucht, Blöcke von solchem natürlichen Steatit zu schneiden und zu brennen, aber diejenigen Stücke, die ich mir verschaffen konnte, hatten wahrscheinlich nicht genügende Einheitlichkeit, denn die so hergestellten Proben bogen sich beim Brennen und barsten je nach ihrer Struktur. Ich habe nun den Ausdehnungskoeffizienten des bei 1000 und 1400° gebrannten Körpers bestimmt, um mir über die Zusammensetzung der Emaille, welche sich darauf verwenden liess, Klarheit zu verschaffen. Das Ergebnis war folgendes :

	Ausdehnung in mm eines Stabes von 100 mm Länge	200	300	400	500	600	700	800	900
Temperatur . . . . .	100	0,11	0,17	0,23	0,29	0,37	0,45	0,54	—
Steatit gebrannt bei 1000° . . . . .	0,05	0,22	0,33	0,45	0,57	0,70	0,82	0,97	1,03
Steatit gebrannt bei 1400° . . . . .	0,15								

Die bei 1000° gebrannte Masse ist noch sehr weich, die bei 1400° gebrannte dagegen sehr hart.

Versuche, letzteres Produkt mit einem blauen alkali-kupferhaltigen Glase zu emaillieren, ergaben eine grüne, getriebene Emaille, die der auf den emaillierten ägyptischen Steinen vollkommen ähnlich war. Das angewandte blaue Glas ist dasselbe, welches mir zur Wiederherstellung des Überzuges der ägyptischen Statuetten, die ich später behandeln werde, diente. Es entspricht der Formel :



Der starke Alkal Gehalt bedingt einen sehr hohen Ausdehnungskoeffizienten, der notwendig ist, um mit der ebenfalls sehr ausdehnungsfähigen Masse zu harmonieren.

Die vom Überzug ausgehende Farbenveränderung von Blau zu Grün muß der Auflösung einer gewissen Menge von Magnesium, das dem Steatit entnommen worden, zugeschrieben werden.

Im Verlaufe dieser Studien über Ausdehnung und Emaillieren natürlicher Steine habe ich versucht, in Erfahrung zu bringen, ob es nicht möglich wäre, auch mit Schiefer einige interessante Resultate zu erzielen. Infolge des Entweichens geringer in ihm enthaltener Wasserteilchen verfestigt der Schiefer beim Brennen. Jedoch läßt sich das sehr leicht vermeiden, wenn man den Schiefer entsprechend lange Zeit bei einer konstanten Temperatur von 200° trocknet. Die Spannung des Wasserdampfes ist dabei noch nicht genügend, um den Schiefer zum Bersten zu bringen. Nachher kann man die Hitze ohne jede Schwierigkeit rasch steigern. Hierbei geht die bläulichgraue Farbe durch Oxydation des enthaltenen Eisens in Gelbbraun über. Nachstehend die Zahlen für die Ausdehnung eines Stäbchens von 1 dm Länge

300°	450°	725°	955°
0,19mm	0,40mm	0,59mm	0,70mm

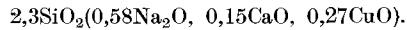
Die Ausdehnung ist eine regelmäßige und nähert sich der des gewöhnlichen Glases. Man könnte somit leicht ein Glas finden, welches sich als Überzug verwenden ließe.

#### Ägyptische Statuetten aus Sandmasse mit blauer Glasur.

Die Grabstatuetten des alten Ägypten haben mit ihrer oft sehr leicht zerbröckelbaren Sandmasse und ihrem grellen, blauen Überzuge seit langem schon die Aufmerksamkeit der Keramiker auf sich gezogen. Vielfache Versuche — zum größten Teile ohne sonderlichen Erfolg — sind gemacht worden, um dieselben zu rekonstruieren. Unter diesen Versuchen sind die bekanntesten die von Salvat, welche in der Manufaktur zu Sèvres ausgeführt wurden. Dieselben finden sich in einer Anmerkung der letzten Ausgabe der Abhandlung von Brongniart, Bd. II, S. 772; hier die Schlußfolgerung dieser Arbeit :

„Es ist wahrscheinlich, daß diese Figürchen so gemacht wurden, daß man sie aus dem natürlichen Sandstein, welcher infolge seines Wassergehaltes noch weich war, ausmeißelte“.

Der Überzug hierfür wäre ein blaues Glas von der Formel :



Es war mir möglich, diese Frage wieder aufzunehmen dank dem Entgegenkommen von de Morgan, welcher mir eine große Anzahl Probestückchen von Statuetten, die von den unter seiner Leitung in Ägypten ausgeführten Ausgrabungen herührten, zur Verfügung stellte. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war in jeder Hinsicht verschieden von dem Salvats.

Pasten : — Hier sind zuerst die Analysen einer Anzahl von Pasten, die so gewählt wurden, daß sie die verschiedenen folgenden Fabrikationssorten darstellten.

1. Saqqarah (Memphis) : Saite. — Weiße sandige Paste von grobem Korn, ziemlich weich, dichter, blauer Überzug von gleichmäßigem Farbenton. Eine der häufigsten Typen.

2. Gournah (Theben) XX. Dynastie. — Grobe Paste, durch Mangan braun gefärbt, mit Natron zusammengefügt, ins Violette spielend.

3. Saqqarah. Saite. — Harte, ziemlich

feine Paste, mittels Natron gebunden, mit Kupfer gefärbt; Glasur dunkelblau.

4. Sa q q a r a h. Ptolemäisch. — Sehr feine und ziemlich weiche Paste, zarter Guß, grüne, sehr dünne Glasur.

Die Analyse eines natürlichen Sandsteines aus Ägypten ist ebenfalls mit angeführt:

	1	2	3	4	Sandstein
Kieseläsäure . . . . .	94,4	92,3	93,9	95,3	93,8
Aluminumoxyd . . . . .	2,4	1,1	1,0	1,6	1,0
Eisenoxyd . . . . .	0,2	0,3	0,13	0,4	0,25
Kalk . . . . .	1,3	0,6	0,7	1,65	0,07
Magnesiumoxyd . . . . .	—	—	—	—	2,7
Manganoxyd . . . . .	—	2,4	—	—	—
Kupferoxyd . . . . .	0,5	0,8	0,84	0,4	—
Natron . . . . .	1,2	2,5	2,4	0,64	—
Wasser . . . . .	—	—	—	—	1,5

Das Vorhandensein von fast sphärischen Luftkugelchen in diesen Pasten genügt, um zu beweisen, daß die Gegenstände ursprünglich mit Wasser angemacht worden sind. Man hat übrigens in Ägypten einige Überreste von Formen aus gebranntem Ton gefunden, welche dazu gedient haben mußten, diese Statuetten zu modellieren. Aber man kann einen viel treffenderen Beweis von dem Unterschied zwischen dem natürlichen Sandstein und den Massen dieser Statuetten geben, indem man dünne Plättchen mit dem Polarisationsmikroskop betrachtet.

Die Statuettenmasse setzt sich aus eckigen und sehr feinen Sandkörnchen zusammen, Eigenschaften, die der Quarz des Sandes und des natürlichen Sandsteines niemals aufweist. Der verwendete Sand mußte also sehr fein zerrieben worden sein, was dazu beitrug, die Plastizität der Massen zu erhöhen, welche, wie ihr geringer Aluminiumgehalt beweist, sehr arm an Ton waren.

Es ist uns gelungen, Pasten von ähnlicher Zusammensetzung zu reproduzieren, welche sich ziemlich gutgießen ließen und nach dem Brennen eine viel größere Härte aufwiesen, als die der ägyptischen Tonwaren. Man braucht hierfür die folgende Mischung:

Plastischer Ton . . . . .	10
Geribelter Sand . . . . .	30
Sand von Fontainebleau . . . . .	60
Sie hat einen Aluminiumgehalt von 3%, also ein wenig mehr als die ägyptischen Massen. Zum Anrühren sind 13% Wasser nötig.	

G l a s u r. — Die von S a l v é t a t angegebene Komposition gibt einen glasigen Überzug, welcher, je nach der Dicke, von sehr blassem Blau bis zu Schwarzblau variiert. Das Charakteristische der ägyptischen Glasur besteht dagegen darin, daß sie trotz der unumgänglichen Variation der Dicke, eine absolute Gleichmäßigkeit des Farbtones zeigt. Diese Überzüge sind nicht durchsichtig, sondern nur durchscheinend. Es sind gefärbte dem Porzellan ähnliche Massen, die verwendet werden; sie haben eine nur oberflächliche Glasur erhalten. Die mikroskopische Untersuchung eines transversalen Schnittes zeigt sogleich ihre Zusammensetzung. Sie bestehen aus quarzigen Sandkörnchen, deren Zwischenräume durch blaues Kupferglas ausgefüllt sind.

Gleiche Gewichtsteile von fein gemahlenem Quarzsand und blauem Glas von der Zusammen-

setzung  $4\text{SiO}_2, 0,33\text{CuO}, 0,67\text{Na}_2\text{O}$  geben eine ganz ähnliche Glasur.

Die Schönheit der blauen Färbung hängt vornehmlich von dem Verhältnis zwischen Kupfermenge und Siliciummenge ab. Sowie man den Kupfergehalt erhöht, geht die Färbung rasch in Grün über. Es tritt hier dieselbe Erscheinung auf, die man bei Kupferchlorürlösungen beobachten kann, welche, je nach der Konzentration, blau bis grün aussehen.

Der bei  $1000^\circ$  gebrannte Überzug ist gänzlich matt. Man glasiert ihn durch Bestreichen mit einer Lösung von Natriumcarbonat und kurzes Erhitzen auf  $800^\circ$ , den Schmelzpunkt dieses Salzes. Zu langes Erhitzen oder zu hohe Temperatur lassen die Glasur wieder verschwinden, und zwar sowohl bei den ägyptischen Statuetten, als auch bei ihren Reproduktionen.

#### A n t i k e s B l a u.

Die Alten erzeugten mit Kupfer einen blauen Stoff, den man gewöhnlich in Kugelchen von der Größe eines Taubeneies antrifft. Proben dieses Stoffes von gleichem Aussehen sind in Ägypten bei Suse, in Italien und in Frankreich gefunden worden.

Ich hatte eine Anzahl ägyptischer Erzeugnisse zu analysieren. Die Formeln, welche sich aus den Analysen ergaben, sind, abgesehen von  $1-2\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , die folgenden:

1. Dunkelblaue Kugel  $3,1\text{SiO}_2(0,48\text{CuO}, 0,46\text{CaO}, 0,06\text{Na}_2\text{O})$
2. Blaßblaue Kugel  $2,04\text{SiO}_2(0,42\text{CuO}, 0,51\text{CaO}, 0,07\text{Na}_2\text{O})$
3. Künstl. Lapis, intensiv blau . . .  $2,5\text{SiO}_2(0,36\text{CuO}, 0,54\text{CaO}, 0,10\text{Na}_2\text{O})$
4. Vase, schmutzig blaugrün . . .  $3\text{SiO}_2(0,42\text{CuO}, 0,50\text{CaO}, 0,07\text{Na}_2\text{O})$

Das mit dem Polarisationsmikroskop untersuchte Blaßblau Nr. 2 weist keinen Quarz auf, während die anderen Proben solchen enthalten, was die Formel des Herrn Fouqué bestätigt.

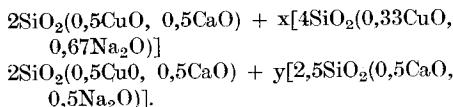
E i n f l u ß d e r T e m p e r a t u r. — Wenn man irgend einen dieser ägyptischen Gegenstände auf höhere Temperatur erhitzt, kann man konstatieren, daß er anfangs nur sehr geringe Veränderungen in der Intensität seiner blauen Farbe erfährt. Bei einer gewissen Temperatur erst tritt Grünfärbung und bald darauf auch Schwarzfärbung unter gleichzeitigem mehr oder weniger vollständigem Schmelzen ein. Diese Veränderungen gehen je nach der Zusammensetzung des Blaus bei  $900$  und  $1100^\circ$  vor sich.

Das Blau Nr. 1 begann sich bei  $1000^\circ$  zu schwärzen, Nr. 2 und 3 hatten bei  $1050^\circ$  die Farbe noch nicht gewechselt.

Diesem so veränderten Blau kann man, wenn es bei einer etwas niedrigeren Temperatur wieder gebrannt wird, seinen ursprünglichen Farbenton wiedergeben, und zwar sehr rasch — in weniger als einer halben Stunde —, wenn man die grüne Farbe nicht überschritten hat, viel langsamer und vielleicht unvollständig, wenn man bis zu Schwarzfärbung erhitzt hat.

V e r s u c h e d e r W i e d e r h e r s t e l l u n g. Siliciumoxyd, Kalk und Kupferoxyd können sich allein nicht verbinden, weil die Schmelztemperatur dieser Mischung höher ist als diejenige, bei welcher die blaue Verbindung zerstört wird. Ein Schmelzmittel ist also unerlässlich; man verwendet am besten Natriumcarbonat.

Die Komposition eines Kupferblaues ergibt sich aus der einen oder anderen der folgenden Formeln:



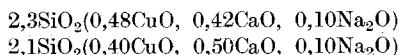
Die erste Zusammensetzung gibt dunkles Blau — künstlichen Lapis; die zweite helles Blau. Es bleibt nur noch übrig  $x$  und  $y$  festzustellen, um die der Wiederherstellung des Blaus theoretisch entsprechende Mischung zu erhalten. Diese Koeffizienten hängen von der Quantität des Schmelzmittels ab. Die Analyse ägyptischer Erzeugnisse zeigt, daß dieses Verhältnis zwischen 0,05 bis zu 0,1 für ein Äquivalent der gesamten Oxyde schwankt.

Ich habe das größte Verhältnis, welches sowohl die Reaktion, wie die Versuche zu beschleunigen imstande war, angenommen.

$$0,67 \frac{x}{1+x} = 0,1 \text{ somit } x = 0,175$$

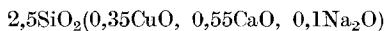
$$0,5 \frac{y}{1+y} = 0,1 \text{ somit } y = 0,25.$$

Für die Zusammensetzung der beiden Massen ergeben sich dann die Formeln:



Diese theoretischen Formeln setzen voraus, daß alle Reaktionen glatt vor sich gehen; aber die ungleichmäßige Verteilung und die geringe Feinheit der Bestandteile stehen diesem entgegen. Es ist unerlässlich, daß kein unverbundenes Kupferoxyd zurückbleibt, denn seine schwarze Farbe würde die blaue verdecken. Farblose Elemente, wie Silicium und Calcium, rufen diesen Übelstand nicht hervor. Deshalb habe ich auch immer einen Überschuß von Kieselsäure, gewöhnlich 2,5 Äquivalente, angewandt und oft den Calciumgehalt auf Kosten des Kupfers erhöht.

Die am häufigsten angewandte Formel war die folgende, die gleichzeitig die des künstlichen ägyptischen Lapis ist:



Die Erhöhung der Menge des Siliciums beschleunigt die Beendigung der Reaktion, die Erhöhung der Calciummenge, auf Kosten des Kupfers, erhöht die Temperatur, bei welcher die blaue Färbung verschwindet.

Die durch obige Formel gegebene Mischung wollen wir, der Kürze wegen, mit dem Buchstaben A bezeichnen. In dieser Mischung war das verwendete Siliciumoxyd im Kugelmörser sehr fein zerstoßener Quarzsand.

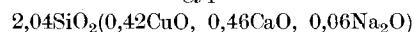
Man kann, um zu der gleichen Zusammensetzung zu gelangen, von sehr verschiedenen Rohstoffen ausgehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit variiert je nach der Art der gewählten Grundstoffe; besonders wichtig ist die Auswahl dieses oder jenes Materials für die praktische Anwendung. Um eine plastische Masse zu erhalten, mit welcher man Gegenstände, wie unsere ägyptische Probevase Nr. 4, formen kann, muß man Calciumhydrat anwenden und das Natrium in einer unlösbarren Verbindung, z. B. als Glas, einführen. Um dagegen das-

selbe Gemisch als Deckmasse gebrauchen zu können, sind andere Bedingungen erforderlich. Bei der Darstellung des blauen Farbstoffes hat man nur auf richtige Zusammensetzung, Feinheit und Gleichmäßigkeit der Masse zu achten.

Die Mischung A aus Kieselsäure, kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kupfer beginnt bei 900° blau zu werden und gibt bei 1000° ein schönes Blau, das nicht ganz so intensiv als ägyptischer Lapis ist und sich bei 1050° infolge Ungleichmäßigkeit der Mischung stellenweise schwärzt. Man kann bis zur gleichförmigen Grünfärbung erhitzen, bei 900° geht die Farbe rasch wieder in Blau über. Bei weiterer Temperatursteigerung gelangt man zu gänzlicher Schwärzung, bei 1000° kehrt das Blau, allerdings sehr langsam, zurück.

Keiner dieser Versuche hat ein so tiefes Blau, wie das des ägyptischen Lapis ergeben. Eine neue Reihe von Versuchen wurde nun aufgenommen, bei welchen dem ägyptischen Blau Nr. 2 blaues oder weißes Glas, zugefügt wurde und eine Mischung von analoger Zusammensetzung zur Verwendung kam. Blau und Glas wurden im Verhältnis von 1 : 1 vermischt.

#### 1. Versuch. — Ägyptisches Blau Nr. 2.



Blau Glas.



Der Satz sintert bei 900° zusammen, ohne vorher zu schmelzen; bei 1000° schmilzt er zu einem schwarzen Glas, bei 900° kehrt die blaue Farbe wieder.

#### 2. Versuch. — Analoge Mischung in Masse. 2,7SiO<sub>2</sub>(0,47CuO, 0,33CaO, 0,20Na<sub>2</sub>O).

Bei 1000° schmilzt diese Komposition zu einem schmutziggrünen Glase.

Bei 900°, besser bei 800°, wieder gebrannt, wird sie dunkelblau und nimmt ein krystallinisches Aussehen an.

Diese beiden blauen Nuancen, die sehr intensiv und von reiner Farbe sind, gleichen vollkommen der des ägyptischen Lapis.

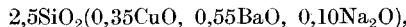
Man möchte meinen, daß eine Masse von so schönem Blau sich zur Herstellung von Ölfarben eignen müßte. Aber die in dieser Richtung gemachten Versuche waren nicht befriedigend, wenigstens nicht bei Benutzung der gewöhnlichen gelben Öle. Man erhält nur ein schmutziges, kein Interesse bietendes Grün. Das kommt daher, daß die Krystalle des blauen Silicates durchsichtig sind, und daß infolgedessen die erhaltene Farbe das Resultat aus der Färbung der Kupfermasse und des Öles ist. Man kann mit farbigen Ölen nur absolut undurchsichtige Farbstoffe verwenden. Hingegen geben diese blauen Stoffe, mit rein weißem Kalk zusammengeknötet, Farben von schönem Ton, die gänzlich unverwüstlich durch atmosphärische Einflüsse sind. Ohne Zweifel gebrauchten die Alten diese Farbe zu ähnlichen Zwecken.

#### Barytblau.

Fouqué hat im Laufe seiner Untersuchungen über antikes Blau angegeben, daß Baryum und Strontium, entgegen aller Voraussicht, nicht gleich dem Kalk ein blaues Silicat gäben. In Wirk-

lichkeit aber bildet sich dieses sehr leicht, sogar leichter als mit Kalk. Der Mißerfolg F o u q u é s ist wohl damit zu erklären, daß er als Schmelzmittel schwefelsaures Natrium verwendete, welches mit dem Blau reagiert.

Unter Verwendung von kohlensaurem Baryum geben Mischungen von sonst gleicher Zusammensetzung, z. B.



ein sehr schönes Blau, welches bei gleichen Temperaturbedingungen lebhafter ist als das mit Kalk erhaltenes. Auch ist ein übermäßiges Brennen ohne jeden Nachteil. Man kann diese Paste bei ungefähr  $1200^{\circ}$  schmelzen und dann gießen, wobei eine kastanienbraune Masse erhalten wird. Durch Wiederbrennen bei  $900^{\circ}$  geht sie im Zeitraum einiger Stunden in eine tiefblaue gefärbte über, während die kalkhaltigen Verbindungen nach einer solchen Überhitzung ihre blaue Färbung kaum wieder regenerieren.

Es ist sogar möglich, den Gebrauch von Alkalien als Schmelzmittel bedeutend herabzusetzen: das Baryum gibt den Mischungen an und für sich eine genügende Schmelzbarkeit. Ferner erlaubt die Möglichkeit, die Masse vollständig zu schmelzen, die Verwendung von gröberen Grundstoffen, statt der gemahlenen Kieselsäure oder des Kieselsäurepräzipitats.

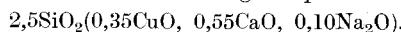
Die Versuche, ein ähnliches Blau durch Ersatz von Calcium, Strontium und Baryum durch Lithium, Magnesium und Zinkoxyd zu erzeugen, sind fehlgeschlagen. Man erhielt nur grünliche, je nach dem Oxyde mehr oder weniger geschmolzene Massen.

Während man mit Kalk nur ein einziges Blau hervorbringen konnte, lassen sich mit Baryum scheinbar drei verschiedene Körper darstellen. Wenn der Barytzusatz geringer oder die Mischung grobkörniger ist, wenn die Temperatur nicht hoch genug war, um vollständige Bindung der vorhandenen Elemente zu erzielen, erhält man keine blaue, sondern eine violette Masse, die auch andere chemische Eigenschaften wie das gewöhnliche Baryumblau  $2\text{SiO}_2(0,5\text{CuO}, 0,5\text{BaO})$  hat: sie wird augenblicklich von schwachen Säuren zerstört.

Wenn man schließlich bei der Darstellung des Baryumblaus als Schmelzmittel anstatt der Natronsalze Baryumchlorid verwendet, erhält man einen blauen Körper von ähnlicher Färbung, der aber ein anderes chemisches Verhalten zeigt. Befreit man ihn durch Waschen mit siedendem Wasser von im Überschuß vorhandenem Baryumchlorid, so wird er unbeständig gegen Säuren; ferner enthält er gebundenes Chlor; es ist also ein Chlorsilikat.

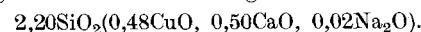
#### Schlußfolgerung.

Um Calciumblau zu erhalten, tut man am besten, von einer Mischung auszugehen, welche folgender Zusammensetzung entspricht:



Das Siliciumoxyd muß sehr fein zermahlener Quarz sein, wie er in der Keramik verwendet wird. Wenn man von natürlichem, nicht zerriebenem Sand ausgeht, muß man die Kieselsäuremenge verdoppeln; man erhält dann einen Körper, welcher, trotz des im Überschuß vorhandenen Siliciumoxyds, doch

noch eine genügend tiefe Färbung aufweist. Will man hingegen präzipitiertes Calciumsilicat verwenden, so kann man fast genau zu der theoretischen Menge von zwei Äquivalenten Kieselsäure für ein Äquivalent Basen herabgehen; zu gleicher Zeit kann die Menge des Kupferoxyds erhöht werden, weil bei der feinen Verteilung die Reaktion sehr erleichtert wird. Die beste Mischung entspricht folgender Zusammensetzung:



Um die beiden Arten Blau von den oben angeführten Zusammensetzungen zu erhalten, muß man die folgenden Mischungen herstellen:

	(1)	(2)
Kieselsäure . . . . .	75	66
Kupferoxyd . . . . .	14	19
Calciumcarbonat . . . . .	28	25
Natriumcarbonat, trocken . . . . .	5	1

Dieses gewöhnliche Calciumblau ist immer ziemlich blaß. Seine Intensität erhöht sich, wenn man es mehrere Male brennt, nachdem man es vorher immer wieder zerrieben hat. Die Erhöhung der Färbung beruht einzig auf der Vergrößerung der Krystalle, sie ist bei dem zerriebenen Pulver der Masse nicht mehr bemerkbar.

Um mit Kalk ein intensives Blau zu erhalten, muß man einen Überschuß von Kupferoxyd in die Mischung geben. Es ist vorzuziehen, dasselbe in zwei Portionen einzuführen, um eine vollständige Bindung zu erwirken, denn im anderen Falle kann das im Überschuß vorhandene Kupferoxyd die ganze Masse schwarz färben. Man geht von dem einen oder anderen angeführten Blau aus und setzt ihm eine wechselnde Menge blauen Glases zu, welches der Formel entspricht:



Man erhält dann durch Brennen einen sehr harten Körper, der dem echten künstlichen Lapis der Ägypter vollständig vergleichbar ist. Doch muß man in diesem Falle bei dem letzten Brand dafür sorgen, daß die günstigste Temperatur von  $900$  bis  $1000^{\circ}$  nicht überschritten wird; denn es ist sehr schwer, die einmal zerstörte blaue Verbindung wieder herzustellen.

Um Barytblau zu erhalten, verwendet man dieselbe Komposition wie für das Calciumblau, wobei es nicht nötig ist, die Temperatur des Brennens zu begrenzen. Es ist im Gegenteil sogar vorzuziehen, die Masse zu schmelzen, um die Reaktion vollkommen werden zu lassen; das Blau kann dann durch ein einstündiges erneutes Brennen bei  $900^{\circ}$  hervorgebracht werden.

#### Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weißem oder gelbem Phosphor.

Der Reichskanzler hat durch Rundschreiben vom 25. Dezember 1906 den Bundesregierungen zur Durchführung des Gesetzes, betreffend Phosphorzündwaren, vom 10. Mai 1903 nachfolgende