

neue Behandlung soll einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Die vorstehenden drei Verfahren haben für die Beurteilung der Fruchtbarkeit der Ackerböden insofern eine Bedeutung, als die durch sie angezeigten löslichen Nährstoffe in einer gewissen Beziehung zu den durch die Pflanzen aufgenommenen Mengen Nährstoffe stehen. Wenigstens hat sich für das Kali herausgestellt, daß die durch Dämpfen und Oxydation sich lösenden und für eine 20 cm tiefe Bodenschicht sich berechnenden absoluten Mengen Kali fast gleich sind den Mengen, welche von den Pflanzen aus den Böden aufgenommen werden. Die auf elektrischem Wege gefundenen Werte waren bei *einmaliger* Stromeinwirkung nur wenig höher als bei den beiden anderen Verfahren; durch die *erschöpfende* elektrische Behandlung wurden die doppelten Mengen gelöst. Die *einmalige* elektrische Behandlung scheint daher auch für letzteren Zweck am richtigsten zu sein.

[A. 175.]

## Die Zusammensetzung von Steingutmassen und ihre Beziehungen zu wissenschaftlichen Ergebnissen.

Von Dr. H. Harkort, Driesen (Ostbahn).

(Eingeg. 27.9. 1911.)

Es ist anzunehmen, daß das Interesse, das man der Fabrikation des Steingutes entgegenbringt, kein allzu verbreitetes ist. Dieses Interesse verdient aber ein allgemeines zu werden, weil die merkwürdige Tatsache besteht, daß hier ein Gebiet ist, das sich kaum, und teilweise gar nicht, von moderner wissenschaftlicher Durcharbeitung hat beeinflussen lassen. Bedenkt man, wie weitgehende chemische und allgemein technische Produktionsweisen durchforscht sind, wie dadurch eine Klärung aller Einzelheiten erreicht wurde, und so einmal die Darstellungsweisen vereinfacht und gesichert und ferner Mittel gefunden wurden, den ganzen Gang eines Betriebes zu überwachen, bedenkt man, zu welcher, nur auf diese Weise zu erlangenden Vollkommenheit sowohl rein chemische Techniken, wie z. B. die Fabrikation organischer Farbstoffe, wie auch mehrere wissenschaftliche Gebiete berührende Techniken, etwa die Metallurgie, gelangt sind, so muß es allerdings wundernehmen, in welchem Zustande in dieser Hinsicht die Steingutindustrie sich befindet.

Zur Erklärung dieses Umstandes wären zunächst etwa zwei Fragen aufzuwerfen: Sind die durch die Steingutindustrie geschaffenen Werte derartig unbedeutend, daß eine wissenschaftliche Bearbeitung von vornherein unlohnend erschien? Abgesehen davon, daß in Deutschland ungefähr 40 Betriebe mit einer jährlichen Produktion von vielleicht 30 Mill. Mark bestehen, ist in vielen Fällen nicht nach der praktischen finanziellen Bedeutung gefragt worden. Diese Bedeutung trat vielmehr nach Förderung wissenschaftlicher Resultate zutage. Zudem hat auf diesem Gebiete die wissenschaftliche Arbeit längst begonnen, sie ist nur nicht von der Technik verwertet worden, und so hat es an speziellen Anregungen ihrerseits gefehlt.

Oder sind etwa die Fabrikationsvorgänge derart einfache, daß die Praxis aller Schwierigkeiten bereits Herr geworden ist, daß also, wenn auch die Erklärung der technischen Vorgänge interessant erschien, ein Gewinn für die Fabrikation nicht zu erwarten ist? Hier liegt das Rätselhafte des ganzen Zustandes, denn es gibt wohl nur wenige Betriebe, die nicht dauernd mit technischen Schwierigkeiten zu kämpfen haben, und die Werte, die dadurch verloren gehen, daß einmal gewisse Fehler immer wieder auftreten, also noch nicht prinzipiell geklärt sind und andererseits aus Mangel an allgemeiner Klärung teuere, meist noch mit hohen Transportkosten belastete Rohmaterialien statt solcher verarbeitet werden, die billiger sind und bequemer liegen, sind ganz bedeutend. Es sind dies Rückständigkeiten, die dem Fabrikanten angehen, wir werden aber sehen, daß durch sie auch sehr stark die Qualitätsfrage berührt wird, die also die Allgemeinheit angeht.

Es seien nun zunächst die Eigenschaften des Hauptrohmaterials, der Tone, erwähnt, dann die Erfordernisse, die der Gang der Fabrikation an die aus sie kombinierte Masse stellt, und endlich die Ansprüche genannt, die an das fertige Fabrikat gestellt werden, um im einzelnen das Verhältnis der Praxis zu den wissenschaftlichen Resultaten darzulegen. Man muß von vornherein annehmen, daß die Tone vom Gesichtspunkte eines gleichmäßigen Betriebes und allgemein anwendbarer Regeln ihrer Verarbeitung aus erhebliche Schwierigkeiten bereiten, da einmal unendliche Variationen in bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften, je nach der örtlichen Lage der Tonlager vorhanden sind, und ferner in einem gegebenen Lager die Tone sich mit den Schichten ändern. Ist es daher gelungen, mit gegebenen Tonen brauchbare Massekompositionen herzustellen, so wäre die erste Erfordernis, eine Kontrolle über diese Tone auszuüben, die in Form der chemischen, der rationalen und der Schlämmanalyse als längst bewährte Methoden auf der Hand liegt. Von 40 Betrieben werden vielleicht 5 eine Kontrolle in irgendeiner Weise ausüben, und die Betriebsleiter der übrigen werden kaum wissen, was eine rationale Analyse ist. Daraus folgt, daß bei einer eingetreteten Änderung eines Tones die entstehenden Fehler erst im Laufe der Fabrikation oder gar erst am Fertigfabrikat entdeckt werden, wenn also bereits längere Zeit die fehlerhafte Masse hergestellt und verarbeitet wurde, und daß in den meisten Fällen die eigentliche Ursache nicht erkannt, sondern oft monatlang wahllos geändert wird, um endlich zu dem früheren Zustand zurückzukehren, ohne aber dabei über die eigentliche Ursache des Übels ins Klare gekommen zu sein. Noch bedenklicher gestaltet sich die Situation, wenn es sich um Herstellung von Massen aus bisher nicht verwandten Tonen handelt. Nicht die chemische und physikalische Natur der Tone wird studiert, die einzigen Direktiven bilden roh ausgeführte Brennproben und geheimnisvolle Rezepte, und wenn schließlich meist zufällig, nur nicht auf dem Wege systematischen, vernünftigen Vorgehens und unter Berücksichtigung allgemein gültiger Regeln, anscheinend brauchbare Massekompositionen gewonnen sind, und diese dann in den Betrieb aufgenommen werden, so stellen sich unter Umständen

erst nach Monaten Mängel ein, die die ganze Fabrikation dieser Monate entwertet, worauf noch später eingegangen werden soll, und die nun eine Fabrikationsperiode wildesten Herumsuchens im Gefolge hat, wenn man nicht möglichst bald zum früheren Material zurückkehrt. Das schließt natürlich nicht aus, daß, wie es tatsächlich der Fall ist, viele Betriebe durch lange Erfahrung zu einigermaßen einwandfreien Massezusammensetzungen gelangt sind, macht es aber ganz erklärlich, daß das Heil dieser Betriebe einzig und allzín darin besteht, krampfhaft beim Alten zu verharren. Das Geheimnis der Steingutfabrikation besteht daher heute noch darin, möglichst wenig zu ändern, und es geht dem Betriebe gut, der einen Betriebsleiter sein eigen nennt, dessen Achtung vor dem Bestehenden größer ist, als der Drang nach Neuerungen, also einer Eigenschaft, die, wenn sie sinnvoll waltet, sonst nicht unerwünscht ist.

Das Verhängnisvolle dieser Arbeitsweisen wird noch klarer, wenn man sich die Anforderungen ver gegenwärtigt, die der Betrieb an die zur Verarbeitung gelangende Steingutmasse stellt. Zunächst muß diese in Filterpressen auspreßbar, und die Preßdauer möglichst kurz sein; dann muß sie andererseits so plastisch sein, daß das Formen auch größerer Stücke keine Schwierigkeiten und Fehler verursacht. Ferner muß die Masse sich für den Gießprozeß eignen, sie muß widerstandsfähig gegen die Erhitzung und Abküllung der Brände und ferner geeignet sein für die zur Anwendung gelangenden Techniken der Unterglasurdekoration, d. h. der roh gebrannte Scherben muß eine gewisse Saugfähigkeit aufweisen, was auch der Vorgang des Glasierens erfordert. Dazu kommen dann die Ansprüche, die der Verbraucher an das Fabrikat stellt, und die sich auf die Reinheit und Weiße des Scherbens, möglichst große Festigkeit desselben und schließlich auf ein risseffreies Haften der Glasur beziehen.

Um diesen Forderungen gerecht zu werden, ist es im allgemeinen notwendig, eine Steingutmasse aus mindestens zwei Tonmaterialien zusammenzusetzen, von denen das eine ein plastisches, dichtbrennendes, aber natürlich feuerfestes, das andere ein weißbrennendes, weniger plastisches und schwach sinterndes kaolinartiges ist. Das erste Material soll die zur Formung notwendige Bildsamkeit und genügende Festigkeit bringen, während das zweite die Plastizität bis zur Preßbarkeit aufhebt und dem Scherben Saugfähigkeit und Weiße verleiht, Wirkungen, die in der Regel noch durch Quarzzugabe verstärkt werden. Durch diese Mischung wird auch die den einzelnen Komponenten meistens nicht eigene Eigenschaft erzielt, die Brände zu bestehen, d. h. also einerseits nicht zu deformieren und zu reißen, andererseits speziell in Verbindung mit der Glasur nicht zu zerplatzen oder anzureißen. Da die tonigen Materialien immer individuelle Eigenschaften aufweisen, so muß das Mischungsverhältnis allerdings von Fall zu Fall variieren. Es kann aber unmöglich genügen, von diesen Materialien lediglich Brennproben herzustellen. Aus den Ergebnissen der chemischen und rationalen Analyse wird man von vornherein die Grenzen des Mischungsverhältnisses bestimmen können, denn ein gewisser Gehalt an Tonsubstanz muß immer vorhanden sein, und die Beimengungen von Oxyden

usw. werden Schlüsse auf das Verhalten im Feuer zulassen. Ebenso werden danach auch die notwendigen Zugaben an Sand, Kreide oder Feldspat zu beurteilen sein. Diese komplizieren die Situation weiterhin, und zwar kommen dabei nicht nur ihre chemische, sondern auch ihre physikalische Natur vor allem also ihre Feinheitsgrade in Betracht. Es ist hier darauf hinzuweisen, daß beim Steingutscherben nicht, wie etwa beim Porzellan, weitgehende Schmelzerscheinungen und damit chemische Umsetzungen stattfinden, und man es daher nicht mit einem mehr oder weniger einheitlichen Gebilde zu tun hat, sondern daß chemische Reaktionen sich nur auf der Oberfläche der Teilchen vollziehen, und ein kompliziertes heterogenes Ganze entsteht. Das Porzellan erhält seine Festigkeit fast ausschließlich durch den zum Schmelzen gebrachten Feldspat, das Steingut zum großen Teil durch die Annäherung der Tonteilchen. Die physikalische Beschaffenheit der Tonteilchen und der zugesetzten unplastischen Materialien wird also für das Endprodukt, dessen Verhalten im Feuer und seine Festigkeit maßgebend sein. Von Wichtigkeit sind in dieser Hinsicht die Arbeiten von B e r d e l<sup>1)</sup>), der die Feuerwirkung auf die einzelnen Materialien studierte. Auch die ursprüngliche Beschaffenheit der Tone wird hier mitsprechen, und man beginnt jetzt, dieselben in dieser Hinsicht zu betrachten durch Bestimmung der in ihnen enthaltenen kolloidalen Substanzen, der chemischen Natur dieser Kolloide und der Abhängigkeit der Plastizität von der Gel- oder Solform der Kolloide. Von diesen Untersuchungen sind weitgehende Klärungen zu erwarten. Eine Behandlung der Tone auf Grund dieser Ergebnisse zur Modifizierung ihrer speziellen Eigenschaften wird allerdings in noch weiterer Ferne liegen als die jetzt nur verlangte richtige Verwendung der Tone im Originalzustande.

In einem Punkte ist die kolloidchemische Behandlungsweise noch besonders bedeutungsvoll, nämlich bei der jetzt in jedem Betriebe in großem Umfange zur Anwendung gelangenden Soda-Gießverfahren. Hierfür müssen Tone verwandt werden, die eine hinreichende Verflüssigung durch Sodazusatz ermöglichen, so daß die von der Gipsform der Masse bis zum Festwerden zu entziehenden Wassermenge möglichst gering ist. Es ist bekannt, daß für jeden Ton mit zunehmendem Soda-Gehalt ein Maximum der Verflüssigung existiert. Beim Überschreiten der diesem Maximum entsprechenden Soda-Menge tritt wieder eine Versteifung ein, so daß es für die Bereitung des Gießschlickers wichtig ist, das Maximum zu kennen. S i m o n i s<sup>2)</sup> hat eine einfache Bestimmungsmethode ausgearbeitet, trotzdem werden allgemeine Prüfungen an den einzelnen Tonen in dieser Hinsicht nicht gemacht, sondern einer beliebigen Masse anderweitig angewandte Soda-Mengen zugesetzt. Der Vorgang der Verflüssigung wird jetzt so gedeutet, daß die Zugabe von Soda — allgemein sind alle Alkalialze brauchbar, deren Säureion mit zwei- und dreiwertigen Basen unlösliche Niederschläge gibt — eine teilweise Über-

<sup>1)</sup> Sprechsaal 1904, Nr. 2 u. f., H. E. A s h l e y, Sprechsaal 1910, 105 u. 109, ebenda 1911, 35 u. 439 (Ref.).

<sup>2)</sup> Sprechsaal 1905, Nr. 31.

führung der Gele in die Solform herbeiführt. Störungen dieser Wirkung können durch die in den Tonen enthaltenen löslichen Salze entstehen, die sich mit Soda umsetzen und Aussalzen verursachen; ein Studium nach dieser Richtung hin wird eine Erklärung dafür bringen, daß manche Tone, die im übrigen für Steingutmassen durchaus geeignet sind, der Verflüssigung kaum zugänglich sind und unter Umständen in einfacher Weise eine Abhilfe ermöglichen.

Bestimmungen der Festigkeit am Fertigfabrikat, speziell die Abhängigkeit derselben von der Zusammensetzung und der Struktur des Scherbens fehlen ganz. Heute wird die Festigkeit nach dem Klang beurteilt, den ein Stück beim Anschlagen gibt, oder der Verkäufer ersteigt vor den Augen des Kunden einen für diesen Zweck erprobten umgestülpten Teller, um die Festigkeit des Materials zu demonstrieren. Dicke des Scherbens, Form des Prüfungsstückes sind Faktoren, die einer Berücksichtigung unwert erscheinen. Bedenkt man, zu welcher Vollkommenheit in der Metallindustrie, oder, noch näher liegend, in der Baumaterialienindustrie, die Festigkeitsprüfungen gelangt, zu welcher Bedeutung hier die wissenschaftlichen Untersuchungen sowohl für den Produzenten wie auch für den Abnehmer geworden sind, so muß allerdings dieser Zustand als fast mittelalterlich bezeichnet werden. Selbst in einem Falle, in welchem der Betrieb unter dem Mangel an derartigen, wenn auch ganz einfach gehaltenen Festigkeitsuntersuchungen leidet, werden solche prinzipiell vermieden. Es betrifft das die zur Herstellung der Brennkapseln dienende Masse, die meist auch nach bestimmten Rezepten hergestellt wird, so daß, da niemals eine prinzipielle Klärung vorgenommen wird, dauernd Änderungen an der Zusammensetzung notwendig sind.

Es bleibt noch eine Forderung zu besprechen, die nach einem rissefreien Haften der Glasur. Diese Forderung ist für die Steingutindustrie von ausschlaggebender Bedeutung geworden, da eine glasurrisse Ware heute nicht die Hälfte ihres eigentlichen Wertes behält, also ein Betrieb, der unter diesem Fehler leidet, fast unmöglich ist. Man sollte annehmen, daß wenigstens in diesem Punkte die Praxis jede ihr von der Wissenschaft gebotene Hilfe benutzt hätte. Das ist nicht der Fall, es herrscht auch in diesem Punkte das Rezeptwesen fast unumschränkt.

Ich muß zunächst auf die Definition der Eigenschaft „glasurrißfrei“ hinweisen, an der es durchaus fehlt. Allerdings hat bereits Seeger angegeben, daß die Glasurrißbildung sofort, wie auch erst nach Verlauf von Tagen, Monaten, ja Jahren eintreten kann, eine Tatsache, die immer wieder in der Praxis beobachtet wird. Dieser Umstand ist aber seitdem ungenügend berücksichtigt worden, indem bei Angaben über das Verhalten von Glasuren nicht mitgeteilt wird, wie lange das Material beobachtet wurde, wie lange also auf ein glasurrißfreies Verhalten zu rechnen ist. Und gerade diese Frage ist für die Praxis von eigentlicher Wichtigkeit. Treten Glasurrisse gleich auf, so ist das Übel im Anfang zu bekämpfen. Tritt der Fehler aber erst nach Monaten auf, so ist während dieser ganzen Zeit die fehlerhafte Ware fabriziert worden: die Fabrikation

von Monaten ist entwertet. Bei vorzunehmenden Änderungen fehlt es an Prüfungsmethoden, die feststellen, ob die vorgenommenen Maßregeln zu dem gewünschten Erfolg führen, was sich wiederum erst nach Monaten herausstellt. Es wird gelegentlich eine Prüfung in roher Weise dadurch vorgenommen, daß man Proben auf dem Schamottedeckel des Kohlenbeschickungsloches eines Brennofens erhitzt und sie dann in Wasser abschreckt. Diese durch ihre vollständig unregelmäßigen Versuchsbedingungen wertlose Methode habe ich dadurch zu einem zuverlässigen Prüfungsverfahren gemacht, daß ich die Erhitzung in einem kleinen elektrisch, also möglichst gleichmäßig erhitzten Trockenkasten vornehme und unter langsamer Steigerung der Temperatur die Prüfungsstücke von 10 zu 10° abschrecke. Es ließe sich einwenden, daß ein solches Verfahren nicht den tatsächlichen Beanspruchungen, die das Gut im Gebrauch erleidet, entspricht, denn der Übergang von hohen zu niedrigen Temperaturen ist ein derartig schroffer, daß die Glasur allein die durch die Temperaturerniedrigung hervorgerufene Zusammenziehung erleidet. Es ist aber klar, daß, je geringer die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Masse und Glasur ist, und eine je größere Elastizität die Glasur aufweist, die letzte um so länger standhält. Beide Faktoren sind aber bei der Gebrauchbeanspruchung in gleichem Sinne wirksam. Es wird bei dieser Prüfung die Belastung in stärkerem Maße ausgeübt, die beim Gebrauch viel häufiger, aber weniger stark in die Erscheinung tritt. Die Resultate werden daher sicher einen Vergleich verschiedener Materialien ermöglichen, und es hat sich auch aus einer mehr als einjährigen Beobachtung ergeben, daß, je höheren Temperaturen die Stücke standhalten, um so länger auch die in der Herstellung gleich behandelten Stücke den gewöhnlichen Temperaturschwankungen widerstehen, daß also über eine gewisse Abschreckungstemperatur hinaus bis jetzt keine Rissbildung eingetreten ist, und daß eine gewisse Temperaturwiderstandsfähigkeit für ein einwandfreies Verhalten zu fixieren ist. Es wurde auch auf diese Weise festgestellt, daß zwischen Glasurrißbildung und Glasurrißsicherheit ein steter Übergang stattfindet, und daß in dieser Hinsicht Nuancierungen innerhalb eines Temperaturintervalls von mindestens 100° möglich sind. So bietet das Verfahren einmal eine einfache Betriebskontrolle, die unter Umständen sogar der Abnehmer ausführen kann, und ermöglicht andererseits eine systematische Untersuchung über die Beziehung der Zusammensetzung von Masse und Glasuren zur Rissbildung, da bisher monate-, jahrelanges Beobachten nötig war, um die bestehenden Unterschiede in dem Gebiete der anfänglichen Glasurrißlosigkeit festzulegen.

Was ist nun an wissenschaftlichen Ergebnissen über diese Frage bekannt? Seeger<sup>3)</sup> hat zuerst ein Erklärung für das Auftreten von Glasurrisen und andererseits das Abplatzen der Glasur dahingehend gegeben, daß Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten von Masse und Glasur die Ursache seien. Er hat auch die allgemeinen Gesichtspunkte gegeben, die für die Änderungen der Ausdehnungskoeffizienten sowohl bei Massen und Glasur —

<sup>3)</sup> Seeger, Ges. Schriften, S. 441 u. 467.

suren maßgebend sind, aber es haftet ihnen der Mangel zu weitgehender Verallgemeinerung an, und es fehlen ferner absolute, in Zahlen ausdrückbare Beziehungen der Zusammensetzung von Masse und Glasur zu der Größe der Ausdehnungskoeffizienten und damit bei Änderungen die Größe des Einflusses der einzelnen Faktoren. Es ist damit die Kenntnis des Grundes der Fehler in die Technik eingedrungen, aber sie hat die mit dieser wichtigen Vorkenntnis zu gewinnenden Einzelkenntnis sich nicht zu verschaffen vermocht und macht nun die Wissenschaft für ihren eigenen Fehler verantwortlich, indem sie dieses Vorwissen als zwecklos, ja verwirrend hinstellt. Und doch sind weitere wichtigere Resultate gefördert worden.

Nach der Seeger'schen Ansicht muß von vornherein als die gründlichste Lösung der Frage die Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten betrachtet werden, der einzige Weg, um auch zunächst einmal den Wert dieser Ansicht prinzipiell zu entscheiden. Schon Winckelmann und Schott<sup>4)</sup> haben die Beziehungen von chemischer Zusammensetzung und Ausdehnungskoeffizient studiert und gefunden, daß für Borsäure und tonerdehaltige Gläser, die nicht allzusehr von der Normalformel abweichen (molekulares Verhältnis von Basen zu Säure 1 : 3), der Ausdehnungskoeffizient sich additiv aus dem Gewichtsverhältnis der Oxyde berechnen läßt. Die aufgestellte Formel lautet:

$$3a \text{ (kubischer Ausdehnungskoeffizient)} = A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + \dots 10^{-7}$$

wobei  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  die Gewichtsverhältnisse der in dem Glase enthaltenen Oxyde in Prozenten und  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  die Einzelkonstanten bedeuten. Dieses Resultat ist an sich bemerkenswert, da man es in den geschmolzenen Gläsern sicher nicht mehr mit den einzelnen, sondern mit komplexen Verbindungen zu tun hat. Mayer und Havaş<sup>5)</sup> haben an selbst hergestellten Gläsern die Gültigkeit dieser Beziehung ebenfalls festgestellt und konnten sie auf Emails ausdehnen. Die für Steingut in Frage kommenden Glasuren weichen wegen ihres geringeren Säuregehaltes etwas von der Normalformel ab; es ist aber nicht anzunehmen, daß diese Abweichung die Beziehung gänzlich ändert, und wird es daher möglich sein, mit Hilfe der oben angeführten Formel die ungefährten Werte für die Ausdehnungskoeffizienten zu gewinnen, wenn auch eingehendere Resultate hierüber wünschenswert erscheinen.

Auch an Massen sind Bestimmungen des Ausdehnungskoeffizienten vorgenommen. Damaur<sup>6)</sup> hat nach der Methode von Fizeau an Porzellan und Steingutmassen, wie auch an den entsprechenden Glasuren derartige Messungen gemacht und ausnahmslos gefunden, daß bei praktisch erprobten gut übereinstimmenden Massen und Glasuren die Werte der Ausdehnungskoeffizienten sich sehr nähern, so daß also die Annahmen von Seeger experimentell bestätigt sind und eine sichere Grundlage für die Behandlung der Frage bilden. Da, wie oben gezeigt, die Glasuren einer Berechnung und Vorausbestimmung in dieser Hinsicht zugänglich

sind, so bleibt als unsicherer Faktor die Masse übrig, d. h. die Abhängigkeit ihres Ausdehnungskoeffizienten von der Zusammensetzung derselben. Damaur hat nur wenige Steingutmassen untersucht und nur solche, die ihm zufällig zur Verfügung standen. Er hat daher Gesetzmäßigkeiten nicht feststellen können, sondern nur im allgemeinen bestätigt gefunden, daß mit steigendem Kieselsäuregehalt der Ausdehnungskoeffizient gesteigert wird. Er hat dann aber seine Messungen noch auf eine Untersuchung des Einflusses der Brenntemperaturen auf den Ausdehnungskoeffizienten ausgedehnt. Die beistehende Tabelle gibt die betreffenden Resultate wieder.

Lineare Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha \cdot 10^{-8}$ ) verschiedener Massen bei verschiedenen Brenntemperaturen.

	A	B	C	D	E	F	G
beim Rohbrand	455	521	526	528	646	657	904
bei 1500° im							
Seegerofen	374	391	329	—	512	—	887

geschmolzen

berechnet. 733 676 712 732 620 708 629.

Die letzte Zahlenreihe ist beigefügt und gibt an, welchen Ausdehnungskoeffizienten die betreffenden Massen annehmen würden, wenn die Erhitzung bis zum Schmelzpunkt getrieben würde, wobei allerdings zu betonen ist, daß eine Berechtigung der Anwendung der zur Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten dienenden Formel durch ein experimentelles Ergebnis nicht gegeben ist. Jedenfalls stehen diese Werte in keiner Beziehung zu denjenigen der eingeschmolzenen Massen, und da sie ein Ausdruck für die Zusammensetzung der Massen nach chemischen Gesichtspunkten sind, so müssen letztere für die Größe der Ausdehnungskoeffizienten in den Hintergrund treten gegenüber der physikalischen Natur dieser Massen.

Diese Annahme findet eine Stütze durch die Resultate, die ich mit Zettlitzer Kaolin erhielt. Es ist dieses Material hier vor allem am Platze, um zunächst die Frage an Tonsubstanz in möglichst reinster Form zu studieren, wobei also die Wirkung eines erhöhten Brandes infolge des Fehlens von Beimengungen sich nur als Schwindung, also als Annäherung der kleinsten Teilchen äußern wird. Je höher der Rohbrand, desto feiner ist das sich bildende Rissenetz. Dieselbe Beobachtung wurde an China Clay und an drei weiteren kaolinartigen deutschen Tonen gemacht. Es muß also angenommen werden, daß bei porösen Materialien mit Annäherung der kleinsten Teilchen eine Verringerung des Ausdehnungskoeffizienten eintritt. Wärmezufuhr bewirkt eine Vergrößerung der Entfernung der Mittelstellung der schwingenden Moleküle, und dieser Vergrößerung können die Moleküle um so mehr Folge leisten, je weniger dicht die einzelnen Teilchen gelagert sind.

Betrachten wir nun die Wirkung der Kieselsäure von diesem Standpunkte aus. Der Koeffizient  $X$  in der oben angeführten Gleichung ist im Verhältnis zu anderen Oxyden klein, er beträgt 0,8, der lineare Ausdehnungskoeffizient eines reinen Quarzglases würde sich daraus zu  $26,66 \cdot 10^{-7}$  berechnen. Aus den Messungen von Le Chatelier<sup>7)</sup> an Quarzkristallen ergibt sich andererseits dieser

4) Ann. der Physik u. Chemie [3] 51, 731 (1894).

5) Sprechsaal 1911, 188.

6) Bll. soc. d'encour. 1897, 191.

7) Compt. rend. 1889, 1046.

Wert zu  $217 \cdot 10^{-7}$ . Stellt man hierzu den aus ihrer Zusammensetzung zu berechnenden Wert der Tonsubstanz mit  $91,1 \cdot 10^{-7}$ , so erklärt sich, daß die Kieselsäure den Ausdehnungskoeffizienten in Glasuren erniedrigt, während in gesinterten Massen die umgekehrte Wirkung eintritt.

Bei eingehenderer Betrachtung muß aber diese Erklärung für die außerordentliche intensive Wirkung der Kieselsäure auf den Ausdehnungskoeffizienten als unzureichend erscheinen. Auch hier werden die Einflüsse in physikalischer Beziehung ins Auge zu fassen sein, und man wird da ohne weiteres die Hauptwirkung der Kieselsäure darin zu suchen haben, daß sie einer Annäherung der Teilchen der Tonsubstanz entgegenwirkt, was, wie ausgeführt, einer Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten gleichkommt.

In je feinerer Form diese Kieselsäure eingeführt wird, um so häufiger findet eine Zwischenlagerung zwischen die mit steigender Temperatur sich nähern Tonteilchen statt. Je feiner das Korn der Kieselsäure, desto sicherer wird die Masse in bezug auf Glasurrisse; eine allgemein bekannte Erscheinung, auf die auch schon S e g e r hinwies, und die ich für die verschiedensten Tone bestätigt gefunden habe.

Die hieraus sich ergebenden Folgerungen sowohl für die verschiedenen Tonarten, wie auch für die aus ihnen zusammengesetzten Massen sind von mir in eingehenden Versuchen geprüft worden, die ich jetzt im einzelnen bekannt zu geben nicht in der Lage bin. Ich habe dabei allerdings nicht die Ausdehnungskoeffizienten bestimmt, sondern die bereits mitgeteilte Methode des Abschreckens verwendet, die eine weitgehende Nuancierung des Verhaltens von Massen und Glasuren zueinander ermöglichen. Man gelangt auf diese Weise schneller zu einer Grundlage, da das Versuchsmaterial ein möglichst umfangreiches sein muß. Durch Bestimmung der tatsächlichen Ausdehnungskoeffizienten an einigen Tonen und Tonkompositionen, die nach den gewonnenen Gesichtspunkten gewählt werden müssen, wäre eine Ergänzung möglich. Die Resultate dieser Untersuchungen haben eine Übereinstimmung mit dem Verhalten von Tonen und Tonmischungen, wie es sich aus den oben angeführten Erörterungen voraussehen ließ, ergeben. Es wurden für Steingutmassen ganz bestimmte Grenzen für das Verhältnis von Tonsubstanz zu Kieselsäure gefunden, und zwar sind diese verhältnismäßig eng gezogen dadurch, daß auf der einen Seite zur bequemen Verarbeitung der Masse ein bestimmter Gehalt an Tonsubstanz vorhanden sein muß, auf der anderen aber der Kieselsäuregehalt so groß sein muß, daß der Ausdehnungskoeffizient brauchbare Werte enthält. Die für Massen verwandten Kaoline oder die kaolinartigen Erden nähern sich nach dem Ausschlümmen des Sandes mehr oder weniger der reinen Tonsubstanz, so daß immer ein bedeutender Zusatz an fein genahlem Sande notwendig sein wird. Dieser Zusatz steht aber im Gegensatz zu den Bestrebungen nach einer möglichst festen Masse, und hoch gesteigerte Brenntemperatur, die etwa diesen Bestrebungen dienen könnte, wäre vom Standpunkt der Glasurrißbildung verfehlt, da die dann eintretende Dichtung diese fördert, wie oben ausgeführt.

Um die Herstellung der Steingutmassen wäre es also schwierig bestellt, denn was auf der einen Seite geschiehe, um sie Glasuren anzupassen, würde sie auf der anderen Seite jeglicher Festigkeit berauben. Da sind nun aber die hochplastischen Tonmaterialien, die sich von den mageren kaolinartigen dadurch unterscheiden, daß die kolloidale Zerteilung der Tonteilchen weiter vorgeschritten ist, und daß sie durch Beimengungen verunreinigt sind. Diese Tone scheinen aber zunächst noch weniger dazu geeignet zu sein, aus den Schwierigkeiten herauszukommen, denn sie werden in noch höherem Maße eine Verdichtung des Scherbens herbeiführen, da eben durch die weitgehendere Zerteilung die die Annäherung hervorruftenden Kräfte größer sind. Tatsächlich ist das Netz der Glasurrisse bei fetten Tonen, die ein der Tonsubstanz entsprechendes Verhältnis von Kieselsäure zu Tonerde besitzen, und die bis zur beginnenden Sinterung gebrannt sind, feiner als bei Kaolinen gleicher Zusammensetzung. Aber es ist ein Moment, das den Dingen eine andere Wendung gibt: Wird einem fetten Tone Kieselsäure in dem als notwendig erkannten Verhältnis zugesetzt, so gewinnt er einen höheren Ausdehnungskoeffizienten -- immer gleiche Brenntemperatur vorausgesetzt -- als unter Zusatz von Kaolin oder gar nur mit solchem hergestellte Massen mit gleichem Kieselsäuregehalt. Trotzdem wird erstere Kombination als die dichtere erkannt. Der Widerspruch ist nur zu lösen durch die Annahme, daß die beigemengten Oxyde in Kontakt mit Tonerde und Kieselsäure Schmelzen bilden -- und das Vorhandensein dieser Oxyde als Gele macht sie besonders reaktionsfähig -- die einen relativ hohen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, was infolge ihres Reichtums an Basen der sich bildenden schmelzenden Verbindungen nach der angeführten Gleichung auch der Fall sein muß. (Die Faktoren X der Basen, speziell der Alkalien besitzen relativ hohe Werte.) Die an jedem Tonmaterial zu beobachtende Wirkung des Brennens, also die eintretenden Wirkungen des Schwindens und der Verdichtung sind daher streng in zwei Vorgänge zu sondern: In die mit steigender Temperatur stetig zunehmende Annäherung der Tonteilchen und in die meist erst mit einer bestimmten Höhe der Temperatur beginnende Reaktion der verunreinigenden Oxyde auf das Grundmaterial unter Bildung von schmelzenden Verbindungen, und zwar sind diese beiden Faktoren von entgegengesetzter Wirkung auf den Ausdehnungskoeffizienten des Brennproduktes. Es läßt sich das kurz vielleicht so ausdrücken: Je größer die Schwindung, desto kleiner der Ausdehnungskoeffizient, je mehr gesintert, desto größer der Ausdehnungskoeffizient. Wenn auch das bisher beobachtete Material ausreicht, um diese Auffassung zu begründen, so sind im einzelnen doch noch eine große Anzahl von Beobachtungen an den verschiedenen Tonsorten und bei möglichst verschiedenen Brenntemperaturen nötig, um sie zu bestätigen. Jedes Tonmaterial wird je nach dem Grade der Feinheit der Tonteilchen und nach der Art und Menge der Verunreinigungen individuelle Eigenschaften besitzen, und die Betrachtung unter diesem neuen Gesichtspunkte wird eine Klärung dieser individuellen Eigenschaften ermöglichen. Die kaolinartigen, nicht oder kaum verunreinigten Tone

werden nur den einen Faktor der zunehmenden Annäherung der kleinsten Teilchen, also mit der Temperatur abnehmenden Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Bei den fetten Tonen kommen beide Faktoren zur Geltung, sie arbeiten einander entgegen, und für den Gesamteffekt wird die Größe eines jeden Faktors maßgebend sein. Der Faktor der Annäherung ist bei diesen besonders wirksam, so daß er ihnen trotz der Wirkung der entstehenden Schmelzen, selbst bei weitgehender Sinterung einen Ausdehnungskoeffizienten verleiht, der geringer ist als der gleich hoch gebrannter Kaoline, und selbst, wenn diese Schmelzwirkung lebhaft einsetzt, der Ausdehnungskoeffizient weiterhin eine Steigerung erfährt. Wird nun dieser Faktor der Annäherung durch Zusatz von Sand geschwächt, so tritt der zweite Faktor mehr und mehr in die Erscheinung, und bei gleichem Zusatz von Sand zu Kaolinen und Tonen — der Sand natürlich in gleich feiner Zerteilung — tritt die Erscheinung ein, daß die fetten Tone einen größeren Ausdehnungskoeffizienten erlangen als die Kaoline, die eben der Wirkung der schmelzenden Beimengungen entbehren. Wie schon gesagt, ist der Faktor der Annäherung ein bedeutender, und so muß immer dieser Quarzzusatz einen gewissen Prozentsatz erlangen, um zu einer hinreichenden Hinderung dieser Annäherung zu gelangen. Ein ideales Tonmaterial würde ein solches sein, das dieses Sandquantum unausschlämmbar, also in feinster, wirksamster Verteilung, und gewisse Mengen möglichst nicht färbender Oxyde enthielte. Ein solches Material stellen die Meißen Steinguttonne dar, die denn auch ein allbeliebtes, fast unentbehrliches Produkt sind. Aber die englische Industrie hat längst bewiesen, daß es auch mit andersartigen Tonen geht, was ohne weiteres aus diesen Darlegungen hervorgeht.

Es bleibt noch ein Punkt zu betrachten, der durch künstliche Beimengungen das zu erreichen sucht, was die natürlichen, wie oben gezeigt, veranlassen. Diese Zusätze sind Feldspat und Kreide. Sie geschehen allerdings gewöhnlich in der Absicht, die Festigkeit zu erhöhen. Die Wirkungen beider Zusätze unterscheiden sich nun wesentlich. Der Feldspat erhöht die Festigkeit des Scherbens, und bei genügender Erhitzung muß angenommen werden, daß er zum Schmelzen gelangt, was sich auch daraus entnehmen läßt, daß bei solchen Temperaturen eine Deformierung eintritt. Diese ist bei den üblichen Zusätzen von Kreide (bis zu 20%) nicht zu beobachten, die auch eine Erhöhung der Festigkeit bei weitem nicht in dem Maße herbeiführt wie der Feldspat, sondern sie unter Umständen sogar herabmindert, so daß eine Kreidemasse immer eine Weichheit aufweist, die sich mit der Forderung nach einer guten Qualität nicht verträgt. Der nach der Formel von Winkelmann und Schott berechnete lineare Ausdehnungskoeffizient für geschmolzenen Feldspat beträgt  $1010 \cdot 10^{-8}$ , obwohl dieser höher als derjenige der üblichen Steingutmassen ist, so bleibt der Einfluß wegen der relativ geringen Mengen nur gering und tritt erst mit beginnenden Schmelzen in die Erscheinung. Ungeschmolzen wird er dieselbe Rolle wie der Quarz spielen. Obwohl die Kreide nach dem oben Gesagten die Bildung eigentlicher Schmelzen nicht herbeiführt, so verhindert sie selbst bei niedrigen Brenn-

temperaturen die Glasurrißbildung in hohem Maße in der Weise, daß selbst unrichtig zusammengesetzte Massen in dieser Hinsicht Sicherheit erlangen können, was wahrscheinlich weniger eine Frage der Größe der Ausdehnungskoeffizienten, als die der Herbeiführung größerer Reaktionsfähigkeit der Masse mit der Glasur sein wird. Eine geringe Erhöhung des Glattbrandes ist bei Kreidesteingut imstande, die Abschreckungsgrenze wesentlich zu erhöhen, was bei Feldspatsteingut gar nicht oder unmerklich der Fall ist. Daraus erklärt sich denn auch die weit verbreitete Anwendung der Kreide in der deutschen Steingutindustrie. Ihr Zusatz verträgt sich aber nicht mit der Forderung nach Qualität, die mehr und mehr an jede Industrie gestellt wird und gestellt werden muß. Diese erfüllt nur das Feldspatsteingut, das aber eine an sich richtig kombinierte Masse verlangt.

Es ist, wie gezeigt, unter Benutzung der vorliegenden wissenschaftlichen Ergebnisse unter allen Umständen möglich, zu derartigen Massen zu gelangen, auch wenn nicht jahrelange empirische Erfahrungen vorliegen. Eine Weiterentwicklung der Steinguttechnik zur Höhe der meisten anderen Industriezweige wird also von der Verwendung dieser Ergebnisse abhängen.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß die Verhältnisse in anderen Fabrikationsstadien ähnlich liegen, so im Falle der Temperaturerzeugung und Farbenherstellung, daß dadurch bei weitem aber nicht vor allem auch die Qualitätsfrage in dem Maße beeinflußt wird, wie im Falle der Grundlage der Fabrikation der Zusammensetzung der Masse. [A. 173.]

## Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von P. KRAIS, Tübingen.

(Eingeg. 4.11. 1911.)

In den Monaten August, September und Oktober 1911 ist folgendes Neue eingegangen (vgl. diese Z. 24, 1631 [1911]).

### Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Schwefelblau 4 R extra, V extra, BD extra und PR sind neue Schwefelfarben, die ohne Nachbehandlung gefärbt werden und sich durch gute Echtheit, vielseitige Verwendbarkeit und durch Billigkeit auszeichnen.

Schwefelschwartz AWL extra ist wegen seiner Reinheit und Löslichkeit (die Lösung ist ohne Rückstand filtrierbar) besonders für die Apparatenfärberei geeignet.

Walkelb R ist ein neuer einheitlicher Wollfarbstoff, der ohne Nachbehandlung Färbungen gibt, die die mit gewöhnlichen Säurefarben erzeugten an Walk- und Waschechtheit wesentlich übertreffen.

Chrom-Echtbordeaux A und Chrom-Echtviolett R sind neue Farbstoffe für die Wollechtfärberei.

### Badische Anilin- und Soda-fabrik.

Indanthren-Violett B extra i. Teig und RN extra i. Teig sind neue sehr echte Küpfefarbstoffe von schöner Nuance und zeichnen sich