

zwecke eine erhebliche Zunahme erfahren, wozu die Herabsetzung der Frachtsätze für Benzole von Spezialtarif I auf III fördernd beigetragen hat.

[A 120]

# Über Erzeugnisse der keramischen Industrie, insbesondere über Porzellan und Steingut.

Von Professor Dr. C. KIPPENBERGER.

Autoreferat nach einem Vortrage, gehalten vor dem  
Rheinischen Bezirksverein des Vereins deutscher Che-  
miker am 15. Mai 1912 in Bonn<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 20./5. 1912.)

Während „Glas“ als ein homogenes Gemenge verschiedener Silicate in „molekularer Doppelverbindung“ und unkristallisiert bezeichnet werden kann (nur „entglastes“ Glas ist stellenweise kristallinisch), bilden die Produkte der keramischen Industrie im engeren Sinne — darunter Porzellan und Steingut — ein teilweise mechanisches, teilweise molekulares Gemenge von Silikaten mit teilweise kristallinischer Struktur.

Die tonführende Grundstoffmischung der keramischen Erzeugnisse ist nämlich entweder so gebrannt, daß sie

a) nur erhärtet, ohne dabei das innere Gefüge wesentlich zu ändern — viele Tonwaren, insbesondere poröse Tonwaren — oder so, daß

b) ein gewisser Grad der Schmelzung und Verschmelzung eintritt, unter deren Einfluß „Fritten“ und ev. unter teilweisem Krystallinischwerden ein „Zusamemensintern“ die Folge ist — steinige Tonwaren, insbesondere Porzellan und Steinzeug —, oder

c) es nimmt die Schmelzung in dem Maße zu, daß die Masse breiartig wird; es entsteht eine an opakes Glas erinnernde Masse — künstliches Weichporzellan, französisches Porzellan, Frittenporzellan —, oder endlich

d) es bildet sich unter Zersetzung von Bestandteilen des Gemenges und unter Entweichen von Gasen eine poröse Schlacke: gewisse Bausteine, Mühlsteine, künstlicher Bimsstein u. a. m.

Eine jede Tonware, also sowohl die durch Brand nur erhärtete, wie die dadurch gefrittete Ware, kann eine weitere Modifikation erhalten, je nachdem sie einen Überzug, einen tonigen Beguß (engobe) oder einen glasartigen Überzug, Glasur, bekommt, welch letztere entweder durchsichtig die Grundmasse in ihrer eigentümlichen Farbe durchblicken läßt oder undurchsichtig nur die Farbe der Glasur zeigt.

Zu den porösen Tonwaren sind insbesondere zu zählen: Ziegel, Blumentöpfe, Tondüsen, gewisse Schmelzziegel, Drainageröhren, Terrakotten in den verschiedensten Verwendungsfällen, feuerfeste Steine, gewöhnliche Töpfertwaren, ordinäre Fayence, Steingut, feine Fayence, Majolika.

<sup>1)</sup> Der Vortrag wurde durch eine Besichtigung der Steingutfabrik und Kunstmöpferei Franz. Ant. Mehlem (Inhaber: Geh. Kommerzienrat Franz Guilleaume) zu Bonn ergänzt.

Zu den dichten Tonwaren (Steinwaren mit geflossenen Scherben) gehören vornehmlich: Verblendziegel, gebrannte Dachziegel, Pflasterziegel, Steinzeug, Wedgwood-Porzellan, und zwar hartes Feldspatporzellan, wie fast sämtlicher kontinentaler Fabriken, oder auch weiches Knochenporzellan der englischen Fabriken.

„Wedgwood“ des 18. Jahrhunderts ist die vom Engländer W e d g w o o d hergestellte „Earthenware“, welche dem mit Henri deux bezeichneten französischen Steingut des 16. Jahrhunderts folgte. Heute ist Wedgwoodware in England wie in Deutschland unter Verbesserung der Herstellungsart zum guten „Steinzeug“ geworden.

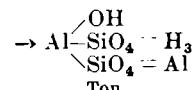
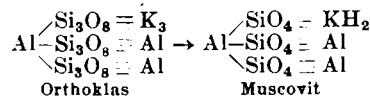
Das französische Weichporzellan — Frittenporzellan — enthält nur wenig Ton; es ist in Hauptsache ein Alkalikalkglas. —

Käufliches Biskuitporzellan ist wohl weder als dichte, noch als poröse Ware zu bezeichnen; es bildet den Übergang vom porösen zum dichten Scherben. Überhaupt ist eine scharfe Grenze nicht immer zu ziehen. Beispielsweise werden Terrakotten hier und da mit Feldspat gefrittet; ihre Masse wird dadurch wetterbeständig. Andererseits gibt es Erzeugnisse, die als poröse Waren geradezu typisch sind, wie die Drainageröhren, die bekanntlich zur Boden- und Baugrundentwässerung dienen und die feuerfesten künstlichen Steine, deren Porosität den Ausgleich der Temperaturdifferenzen, auch das schlechte Wärmeleitungsvermögen bedingt. Die Wertbestimmung solcher feuerfester Steine stützt sich aber nicht allein hierauf; es kommt vielmehr auch die Widerstandsfähigkeit gegenüber alkalischer Flugasche, in der Metallindustrie auch die Widerstandsfähigkeit gegenüber Metalloxyden in Frage.

„Hydrokerame“, Alcaraza des Südens sind stets unglasierte, in Ägypten zumeist nur aus Nil-schlamm geformte, ganz schwach gebrannte Ton-flaschen, deren Wasserfüllung durch die Verdun-stung der durchsickernden Feuchtigkeit gekühlt wird.

Der eigentliche Grundstoff, aus dem die Erzeugnisse der keramischen Industrie hergestellt werden, ist Aluminiumhydrosilikat, d. i. Ton in wechselnden Qualitätsverhältnissen.

Da nämlich Ton mit ziemlicher Sicherheit als ein Zersetzungspunkt der Kali- und Natronfeldspate (Leucit, Albit, Orthoklas) oder der Glimmerarten bezeichnet werden kann:



$$\text{bezw. } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot \text{Alk}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O} \\ = x\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \underbrace{x\text{SiO}_2 \cdot \text{Alk}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}}_{\text{wasserlöslich}},$$

so ist der natürlich vorkommende Ton mehr oder weniger von wasserlöslichen Alkalisilicaten, nicht aber von unlöslichem Quarz ausgewaschen, auch gelegentlich mehr oder weniger von aus Alkalipoly-silicat durch Hydrolyse abgeschiedener, unter be-

stimmt Temperaturverhältnissen ev. aber schon durch Kohlensäure verdrängter und dadurch zur Abscheidung gelangter Kieselsäure begleitet. Es gibt außerdem Mineralien, die neben Aluminiumoxyd und Kieselsäure in sehr wechselnden Mengen Oxyde von Calcium, Eisen, Kupfer, Mangan, Zink, wahrscheinlich auch anderer Metalle enthalten; bei ihrer Zersetzung entstehen dementsprechend mehr oder weniger mit Kalk, Eisenverbindungen, u. a. m. vermengte Tone.

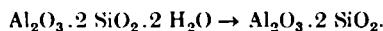
Selbstverständlich bewirken die verschiedenen Vorgänge in der Natur auch die Entstehung verschiedenartig verunreinigter Tone.

**Roesner** und **Weinschenk** nehmen postvulkane, pneumolytische und pneumahydrotogene Ursachen für den Prozeß der Tonbildung an.

Kaolin (Kaolinit) ist der reinste Ton; er findet sich auf primärer Tonstätte, oder er ist von ihr durch Wasserströme auf eine sekundäre Lagerstätte hingeschlämmt worden. Der calciumcarbonatreiche Mergel und auch andere, fremde Bestandteile in hohen Mengen enthaltende Tone, wie Rötelsonne, Letten, Salzton, Alaunton, Walkton, sind für die Herstellung des Porzellans, auch gewöhnlicher Ton- und Töpferwaren im allgemeinen ungeeignet. Als mittlere Qualitätstone können die Kalk, Sand und Eisenverbindungen enthaltenden Töpfertone, Ziegelton, Ton für ordinäre Fayence, Lehm oder Löß bezeichnet werden.

Der Ton charakterisiert sich u. a. durch seine Eigenschaft, reichliche Mengen von Wasser (bis zu 70%) aufzunehmen. Hierbei ist er knet- und formbar und als nasser Ton nicht klebend. Der „fette“ Ton nimmt schwierig Wasser auf, hält es aber zum Unterschied gegenüber „magerem“ Ton um so fester. Fett ist nach Rohland der kolloidstoffreiche Ton; magerer Ton enthält amorphe und krystalloide Körper in entsprechend hohen Mengenverhältnissen.

Bei der Porzellan- und Steingut- bzw. Steinzeugherstellung wird das Aluminiumhydrasilicat von molekular gebundenem Wasser befreit:



Die Masse wird also beim Brennen „schwinden“. Dem wirkt der Masse zugesetzter Quarz entgegen, während gleichfalls zugesetzter Feldspat — ev. mit Kreide oder Gips — als Flußmittel dient. Auch Schamottemehl (gebrannter feuerfester Ton) wird beigemischt. Dementsprechend können als Ausgangsmaterialien ebensogut Gemenge benutzt werden wie Pegmatit, Phonolith, Pechstein, auch reine Sorten von Kieselschiefer (Kieselsäure mit Kalk und Tonerde), je in den zu berechnenden Mengen. Es ist bei den Tonmaterialien nicht etwa die „allgemeine chemische Analyse“ allein maßgebend, vielmehr entscheidet die „rationelle Analyse“; sie gibt u. a. auch ein praktisch verwendbares Bild über die Mengenverhältnisse von plastischen zu unplastischen Bestandteilen.

Die Rohmaterialien werden auf Kollergängen in Kugeltrommelmühlen, deren Kugeln aus Feuersteinen bestehen, und deren Wände mit einem harten Gestein oder mit Porzellanplatten ausgekleidet sein müssen, zerkleinert. Man kann auch zwischen Walzenpaaren zerquetschen. Es folgt alsdann das Sieben. Insbesondere der Kaolin bzw. Ton wird außerdem in wässriger Suspension systematisch ge-

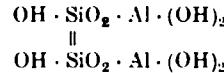
schlämmt. Dabei können gewisse Verunreinigungen entfernt werden.

Als ein Fortschritt ist die elektromagnetische Entfernung von Eisenverunreinigungen zu bezeichnen; sie vollzieht sich mit gute m Erfolge in der in Wasser verteilten Masse, der Milch.

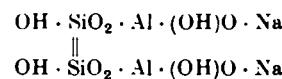
Die entsprechend dem Gewichtes an festen Substanzen berechnete wässrige „Milch“ wird mit naß vermahlemem Feldspat, Quarz u. a. zur eigentlichen Porzellanmilch gemischt, und diese dann fast überall in Filterpressen vom größeren Teil des Wassers befreit; nur selten dienen Absatzbassins zur Trennung von Satz und Wasser. Die Satzmasse wird auch in den Steingutwerken zumeist wie beschrieben vermischt; im übrigen aber kann das Reinigen und Mischen auch so erfolgen, daß die Tonsubstanz kurz geschlämmt, die Zusätze aber entweder trocken untermischt oder, mit Wasser durchtränkt, eingesumpft und dann in Tonschneidern unterkneter werden.

Den Porzellan- bzw. Steingutsatz schichtet man auf und läßt ihn in Kammern „faulen“. Denn es hat sich gezeigt, daß die Plastizität des Tones in dieser Mischung bei wochenlangem Lagern zunimmt (ebenso wie z. B. beim Ziegelton während des Auswinters oder des Aussommerns). Es gibt freilich auch einige wenige Tonsorten, die ohne „Faulprozeß“ in der Masse sofort verarbeitet werden können. Manche nehmen beim Faulprozeß Bakterien bzw. Enzymwirkungen an; Rohland z. B. erachtet die Zersetzung organischer Bestandteile des Tones unter Bildung von Säuren für möglich, so daß beim „Faulen“ zufolge der Wasserstoffionenkonzentration eine höhere Plastizität erreicht werde. Dementsprechend wird auch angenommen, daß die Töne als Kolloide beim Verwittern ihrer Muttergesteine entstehen (K. Arndt). Das steht wohl in Einklang mit der Natur der Allophanoide, die nach H. Stremme Tonerde und Kieselsäure als Gelgemenge enthalten. Andere deuten das „Faulen“ so, daß die lamellenartige Struktur der Tonteilchen durch eine gewisse Wassermengenzufuhr eine Molekularattraktion zuläßt, unter deren Einfluß ein Verfilzen der Masse erfolgt. Wieder andere erklären die Veränderung durch langsame Einwirkung des Feldspates und hierbei entstehende Hydrolyserungsprodukte. Man kann hier wohl der Kaolinsäure  $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und deren Salze gedenken.

W. Pukall gibt hierzu die Formeln:



und z. B.



Die Formel nach Zulkowski unterscheidet sich nur durch das Fehlen der doppelten Bindung am Silicium.

Unwillkürlich wird man an die Formelbilder des Diaspors,  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ , des Bauxit,  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$ , und des Hydrargillit,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , erinnert, die dann in Verbindung mit Polykieselsäuren gebracht werden können.

Während des „Faulens“ können bei unreinen Tonen weitgehende chemische Reaktionen stattfin-

den. So entsteht z. B. aus Gips unter Vermittlung der Enzyme gewisser Bakterien Calciumsulfid, das sich dann mit der Kohlensäure der Luft umsetzt. Ist Eisenoxyd vorhanden, so schwärzt sich die Masse unter Eisensulfidbildung, ein Vorgang, der bei Ziegeltonen beobachtet worden ist.

Die Verarbeitung der versteiften „gefaulten“ Satzmasse an der Drehscheibe erfolgt heute in gut eingerichteten Fabriken nicht mehr mit Menschenkraftleistung allein; vielmehr wird hierbei mit maschinellem Antrieb der Drehscheiben und Anpassen der „Schwarze“ an Gipsformen gearbeitet, wobei das „Formen“ nurmehr die richtige Verteilung der Schwarze an den Wandungen der Gipsformen unter zweckentsprechender Benutzung eines naß gehaltenen Schwammes bedeutet. Man könnte den Former heute als „Anlegetipper“ bezeichnen. Die Verwendung von Pressen verschiedenster Art zum Formbau des Satzes und die Benutzung des Bossiergriffels zum Modellieren sind bekannt. Mehr Interesse ist dem „Gießverfahren“ zuzuwenden, das durchgeführt werden kann unter Verteilung von Satz in viel Wasser und mit zeitlicher Unterbrechung öfters erfolgendem Einguß dieser Milch in Gipsformen, worauf der Gips das Wasser aufsaugt und den Satz als Schlammb an den Wandungen beläßt bzw. anhäuft. Beim sog. „Sodaguß“ wird die durch den Chemikalienzusatz mit verhältnismäßig nur wenig Wasser breiig-flüssig gehaltene Satzmasse auch zum Formen großer Prachtstücke benutzt.

Die auf die eine oder die andere Weise geformten Massen werden zunächst langsam getrocknet. Als dann erst erfolgt der Brand. Zum Schutze gegen Flugstaub und Rauchgase, auch um die direkte Flammenwirkung zu verhindern, dienen Schamottekapseln. Porzellan wird vorerst bis zu 700—900° erhitzt (Verglühbrand) und dann bei Temperaturen bis zu 1700° gebrannt (Glattbrand). Die Kegel nach Seger, das sind Mischungen von Zettitzer Kaolin mit Feldspat, Marmor, Quarz, zu denen in den niederen Nummern noch Eisenoxyd, auch Borsäure kommen, hingegen die höchsten Nummern nur aus Kaolin und Quarz hergestellt sind, lassen die Temperaturen in den Brennöfen erkennen. Doch kommt hierbei nicht nur die Temperatur in Frage, sondern es spielt auch die Zeitdauer der Einwirkung dieser Temperatur auf das Gemenge eine Rolle. Beim Erhitzen der Satzmasse entweicht zunächst das von ihr trotz Trocknens mechanisch noch zurückgehaltene Wasser. Bei etwa 500° beginnt der Quarz sich auszudehnen, damit dem alsbald beginnenden Schwinden der Masse (Aluminumsilicat → Aluminiumsilicat; bei etwa 800°, doch manchmal schon bei 300° in schwachem Maße beginnend) entgegenwirkend. Auch Carbonate beginnen sich unter Kohlendioxydentbindung zu zersetzen. Gegen 1200° erweicht der Feldspat und nimmt langsam Quarz und Aluminiumsilicat teilweise in sich auf unter Bildung gemischter Silicate und sich dann mit dem Rest der Masse gewissermaßen verkittend; dann noch einige Hundert Hitzegrade mehr (1370 bis 1400°), und es droht das Gerüst einzustürzen, denn plötzlich schießt hier, da und dort der Sillimanit,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , also ein molekulares Umlagerungsprodukt des hydratwasserfreien Tones, in Krystallnadeln hervor (Witt-Zoellner). Das ist das Gerüst des „gut gebrannten“ Porzellans.

Eine bei niederen Temperaturen hergestellte Ware hat die Verkittung als Hauptmerkmal des Gerüsts (Broggiart, Seger u. a.). Genau wie Porzellan wird auch Steingut zweimal gebrannt, doch mit dem Unterschiede, daß für Steingut der erste Brand bei der stärksten Hitze, der zweite Brand mit schwächerem Feuer stattfindet. Man umgeht dabei aber vielfach die Benutzung von Schutzkapseln.

Ein Ersatz des Kalifeldspats durch Natronfeldspat erhöht die Auflösungsfähigkeit der Grundmasse insbesondere der Tonsubstanz (A. S. Watts). An Stelle des Feldspatsteingutes wird nicht selten Kalksteingut erzeugt; hierbei dient Calciumcarbonat als Flußmittel. Die frittende Wirkung wird schon bei niederen Temperaturen als bei Feldspat erzielt; die Ware ist dann aber weniger widerstandsfähig. Insbesondere läßt sich Hartsteingut durch Stahl nicht ritzen, während für Kalksteingut dies zutrifft.

Gelegentlich fällt dem Keramiker die Aufgabe zu, zwei oder mehrere sich ganz oder teilweise umgebende Porzellankörper im Feuer zu vereinigen; das ist z. B. bei der Fabrikation der Isolatoren für Telegraphenleitungen der Fall. Im allgemeinen bedient man sich hierbei der Stanzverfahren. Man kommt aber auch zum Ziele, wenn man das Schwindungsvermögen der Porzellanmasse geschickt benutzt. Statt nämlich den äußeren verglühten Körper auf den inneren bereits glatt gebrannten Teil aufzubrennen, kann man einen Brand sparen, wenn man die einzelnen Teile aus verschiedenartigen Massen von ungleichem Schwindungsvermögen formt. Besitzt dann die Masse, aus welcher der äußere Körper erzeugt ist, eine größere Schwindung als die Masse des von ihm umgebenen Teiles, so zieht sich der äußere Teil im Feuer stärker zusammen. Er legt sich also dicht an den inneren an und sitzt auf ihm dauernd fest.

In analoger Weise werden in der Türkei, auch in Ägypten schon seit Jahrzehnten Pfeifen und Zigaretten spitzen mit Feinmetalleinlage (Silberblecheinlage) hergestellt. Das ausgestochene Metallblech wird in die zu verzierende Fläche eingedrückt, und die Schwindung des Tones bei schwachem Brände genügt, um es dauernd festzuhalten.

In der beschriebenen Art gebrannt, würden alle diese Waren porös sein (Biskuitware); sie saugen also Flüssigkeit auf. Viele der Waren, vornehmlich Porzellan und Steingut, müssen daher mit einer „Glasur“ versehen werden. Die einfachste Glasur erreicht man dadurch, daß man Kochsalz in den Ofen wirft und das Feuer mit grünem Holz speist. Es entweicht Wasserdampf, und das gleichzeitig verdampfende Kochsalz dissoziert; so entstehen auf der Biskuitware natronhaltige, also feldspatartige Glasuren, während Chlorwasserstoff sich verflüchtigt. Diese primitive Art des Glasierens hat heute in der Feinkeramik nur noch eine untergeordnete Bedeutung. Zu Porzellan und guten Steingutwaren dienen durchsichtige, schwer schmelzbare Glasuren mit wechselndem Erdalkalizusatz. Daher wird die Ware zumeist vor dem Glattbrand (also vor dem zweiten Brand) mit einer Milch, bestehend aus Wasser, Feldspat, Quarz, Ton, Kreide bzw. Marmor, Magnesit leicht und schnell getränkt. Es genügt ein einmaliges Eintauchen der Ware in diese Milch. Zum Zwecke der Erzeugung von Dekorationen dient manchmal eine Glasur, deren Verglasungs-

temperatur unterhalb der Glattbrandtemperatur liegt; dann erfolgt das Aufbringen der Glasurmilch erst nach dem Glattbrand der Ware, worauf abermaliges, also drittes Brennen, und zwar bei niederer Temperatur (z. B. 600—900°) stattfindet.

Wollastonit,  $\text{SiO}_3\text{Ca}$ , ist ein in der Glasur vorgefundener kristalliner Bestandteil (J. W. Meller). Steingutware hat meistens Bleiglasur. Saure Gläser haben hohen Schmelzpunkt und verursachen daher Schwierigkeiten beim Brennen; mit steigendem Bleioxydgehalt fällt der Schmelzpunkt; das ist für die Steingutherstellung wichtig. Daher schreibt aber auch das Gesetz, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, vom 25./6. 1887 in § 1 Ziffer 3 vor, daß EB-, Trink- und Kochgeschirr, auch Flüssigkeitsmaße während halbstündiger Kochens mit 4%iger Essigsäure von der Innenglasur aus kein Blei abgeben dürfen, ansonst diese Ware für den menschlichen Gebrauch untauglich ist. Das Bleioxyd als Flußmittel in den farbig eingesetzten Glasuren des Steingutes mit Erfolg zu ersetzen, ist bisher nicht gelungen. Häufig erfolgt ein Borsäurezusatz zur Glasurmasse. Gibt man Zinnoxyd hinzu, so wird die Glasur trübe, auch un durchsichtig (Emaillesfarbe).

Färbungen erfolgen durch Beimengung kleiner Mengen Metalloxyde; Kupferoxyd färbt grün bis blau, Chromoxyd grün, Kobaltoxyd blau, Uranoxyd gelb, Eisenoxyd mit viel Alkali grünlichgelb, mit viel Blei gelb, Manganoxyd violett bis braun. In der Glasur sind also Doppelsilicate, wie  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$ ,  $\text{CoO}$ , in homogener Verteilung vorhanden. Die lüstergartig schwarze Glasur der italo-gricchischen Töpfwaren erfolgte unter Mitbenutzung staubfeinen metallischen Eisens (A. Verneuil).

Es leuchtet ein, daß in jedem Falle die Mischung der Glasur derart gewählt sein muß, daß beim Brand eine annähernd gleiche Ausdehnung in der Glasur wie in der Grundmasse eintritt. (Böttger 1709.)

Man kann auch die Porzellanmasse als solche mit Farbstoffkörpern vermischen und erhält dieser Art „gefärbte Scherben“, die zumeist unglasiert bleiben. Oder man engobiert, d. h. man überzieht die Grundmasse als Scherben mit einer farbigen, tonigen Schicht, häufig erfolgt dann noch ein durchsichtiger Glasüberzug (Pâte-sur-pâte-Malerei; Schlickerdekor). Verschieden davon sind die Glasuren, bei denen ein ineinanderfließen verschiedenartig gefärbter Glasuren angestrebt wird. Diese Erörterungen über Glasurfärbung führen zur Beschreibung der eigentlichen Porzellan malerei.

Die Porzellanmalerei läßt die Farben entweder unter oder über der Glasur auftragen. In ersterer Durchführung benutzte Farben müssen das Glattbrennen des Porzellankörpers, also auch das Scharfeuer des Porzellanofens aushalten. Zu solchen Unterglasurfarben dienen Silicate und Oxyde. Es färben Verbindungen des Chroms grün, des Eisens gelb bis rot und braun, des Mangans braun, des Kobalts blau; Titanoxyd färbt gelb, Iridiumoxyd, Uranoxyd und Platin grau bis schwarz, Goldpurpur ( $\text{Au}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ ) rosa, Pink, durch Glühen von Zinnoxyd, Marmor, Sand, Borax und Kaliumbichromat gewonnen, färbt rot. Die mit Dicköl (eingedicktes Terpentinöl) angereibten Farben werden auf die verglühten, manchmal auch schon auf die geformten, an der Luft getrockneten Waren aufgetragen. Der

poröse Scherben saugt die Flüssigkeit schnell auf und die Farbstoffsicht lagert sich — meist als unansehnliches, mattes Bild — fest an; eine Korrektur der Malerei ist kaum möglich. Im Brand kommen die Farben zum leichten Schmelzflusse; sie werden dadurch gewissermaßen aufgehellt und geben dann das bleibende Bild. Es können auch mit Fettstoff versetzte Farben bequem solcher Art angebracht werden, daß man sie unter Benutzung von Schablonen auf Papier durch Walzendruck aufschichtet und sie dann der Ware einfach aufdrückt, worauf das Papier, wenn es befeuchtet wurde, abnehmbar ist; es bleibt also nur die Farbstoffsicht an der Ware haften. Eine Unterglasurmalerei ist vornehmlich in den letzten Jahrzehnten zur prächtigen Dekoration ausgebildet worden. Hierbei kommen u. a. aber auch Lösungen von Metallsalzen in Alkohol, Wasser oder Glycerin in Anwendung; erleichtert wird dabei die Malerei durch Eingravieren der Zeichnung in den Scherben. Man brach wohl in Kopenhagen zuerst mit dem Dogma des Empirestils, um schließlich, nachdem man die Erfolge der japanischen Kunst studiert, und sich dabei die Natur zum Muster genommen hatte, auch die Rokoko- und Renaissanceformen zu verlassen.

Wesentlich gefördert wurden diese Arbeitsleistungen durch die Unterstützung hervorragender Künstler, wie Gottfred Rohde, Jenny Mayer, Liisberg, Thomsen, Ingeborg Plockross, Dahl Jensen u. a. Auch in Deutschland viel bekannt sind die prächtig modellierten Kinder- und Tierfiguren von Ingeborg Plockross.

Bei der Aufglasurmalerei ist die Arbeitsweise des Künstlers eine bequemere; er kann in seiner Arbeit Korrekturen anbringen, und er verfügt hier über einen weit größeren Farbenreichtum. Dabei können besondere Effekte durch Aufblasen der Farben mittels Preßluftapparate — an die bekannten Wasserzerstäubungsvorrichtungen erinnernd — oder auf andere Weise erzielt werden. Auch ein Aufdruck — wie bei der Unterglasurmalerei — kann erfolgen. Man hat Farben für volles und für halbes Feuer; für Waren, die in den Muffelöfen gebrannt werden, gibt es besonders leichtflüssige Farben, die schon bei Rotglühhitze schmelzen. Wiederum sind es homogene Silicatgemenge, hergestellt, z. B. aus Metallocyden mit Mennige, Sand, Borsäure oder Borax, also Bleiborosilicatgemische, die mit einem geeigneten Öl angereiht und dann auf die Waren aufgetragen werden. Es gibt verschiedene Arten von Muffelöfen. Eine hier erwähnenswerte Bauart zeigt der Mendheimische Ofen. Er ist kanalförmig. Der mittlere Teil wird von außen auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die in Eisenkästen gesetzten Waren werden an dem einen Ende des Ofens eingeschoben; sie erwärmen sich beim Vorrücken allmählich, bleiben etwa 20 Minuten in dem mittleren heißen Teile und werden schließlich nach Abkühlung am anderen Ende der Muffel entnommen. Auch kontinuierlich wirkende Öfen sind gebaut worden (Faugeron); hierbei werden die Kapseln mit Waren auf kleinen Wagen durch den Ofen der Länge nach hindurchgeführt.

Heute erfolgen die Goldverzierungen auf Porzellan ebenfalls durch Einbrennen. Man verwendet mittels Oxalsäure aus Goldechloridlösung gefälltes

Goldpulver, das mit Fluß, bestehend aus Quecksilberoxyd, bas. Wismutnitrat und geschmolzenem Borax versetzt und mit Dicköl verrieben wird. Auch kann das aus den Schabinen der Goldschläger bereitete Malergold mit Honig verrieben zur Verwendung kommen. Der Brand erfolgt bei etwa 800°; es resultiert eine matte, schmutzige Farbe. Man glättet dann nachträglich unter Zuhilfenahme eines Poliersteines, gelegentlich auch durch Schliff mit feuchtem Quarzsand. Eine Vergoldung, die sofort glänzend aus dem Brände herauskommt, wird unter Benutzung eines organischen Goldpräparates in Schwefelbalsam oder ätherischen Ölen, bei Temperaturen von 350—500° erzielt. Die Dicke der Schicht des Polergoldes beträgt zwischen 0,1—0,01 mm; die des Glanzgoldes ist kaum meßbar. Ähnlich wie Gold wird Silber und Platin auf Porzellan aufgetragen. —

Zurückgreifend auf die eingangs gegebenen allgemeinen Erörterungen muß wiederholt betont werden, daß wir es bei den Erzeugnissen der keramischen Industrie mit Siliciummischungen zum Teil mechanischer und ungleicher Art zu tun haben. Es scheint, daß das, was bei den heute gewählten Hitze-graden (bis zu 1800°) eine kristallinische Struktur annimmt, wissenschaftlich noch nicht in genügendem Umfange untersucht worden ist. Es ergibt sich auch, die Aufgabe zu lösen, die Ursachen des Plastizitätsgrades der Tone in sicherer Weise, als dies bisher geschehen ist, festzustellen. Auch noch andere Einzelfragen, z. B. solche im Sodagießverfahren und solche in der Erzeugung besonderer Effekte bei der Porzellanfärbung wie bei der Porzellanmalerei harren der Beantwortung.

Die Erfindung der Kunst, Erzeugnisse der keramischen Industrie herzustellen, stützt sich zweifelsohne auf die Beobachtung der leichten Verarbeitung von plastischem Ton zu Gebrauchsgegenständen verschiedenster Art. Dem „vorsichtigen“ Trocknen an der Luft wird dann bald ein Erhitzen bzw. Brennen der Masse gefolgt sein, woraufhin wegen der Porosität der Ware die Engobe oder die eigentliche Glasurumkleidung sich als notwendig erwies. Und das geschah alles zu Zeiten, da der Mensch es noch nicht verstand, die Energievorräte der Natur zur Erzeugung so hoher Hitze zu verwenden, als ihm dies heute möglich ist. Heute würde man bei Inangriffnahme bzw. beim Ausbau von Beobachtungen, wie die oben angedeuteten, vielleicht sofort darauf ausgehen, den Silicatschmelzfluß herzustellen, um ein amorphes homogenes Gemenge zu erzeugen, eine Aufgabe, die z. B. im sog. Quarzgut angestrebt wird. „Quarzgut“ besteht bekanntlich aus durch elektrische Widerstandserhitzung geschmolzenem bzw. angeschmolzen gewesenem Sand, also im wesentlichen aus Siliciumdioxyd. Man sagt diesem Quarzgut nach, daß es von den Oxyden der Alkalien, der alkalischen Erden, auch der Schwermetalle in der Hitze angreifbar sei, wie das theoretisch gemäß der Natur des Siliciumdioxyds auch vorauszusehen ist. F. Thomas im Institut für Metallurgie in Aachen (Geh. Reg.-Rat Borchers) hat daher das „Siloxyd“ hergestellt<sup>2)</sup>. Das ist eine Verbindung von Zirkonioxyd oder von Sauerstoffverbindungen des Titans mit Siliciumdioxyd, wobei

letzteres in sehr großem Überschusse vorhanden ist. Sind auch die Versuche mit diesen neuen Waren in bezug auf Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien noch nicht abgeschlossen, so scheint es fast, daß in bezug auf thermische und auf mechanische Beanspruchung bemerkenswerte Erfolge erzielt worden sind. Die chemische Einwirkung der zugesetzten Oxyde auf Siliciumdioxyd ist noch un-aufgeklärt.

Porzellan und Steingut, auch viele andere Tonwaren, haben sich seit Jahrhunderten so sehr eingebürgert, daß sie im Alltagsleben des Menschen vielleicht nie mehr, jedenfalls nicht in absehbarer Zeit, durch erschmolzene Silicate ganz verdrängt werden können. [A. 118.]

## Die Korrosion des Bleis durch Kalkmörtel und die desinfizierende Kraft des Kalkhydrates.

Von Dr. WILHELM VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 11.7. 1912.)

Vor kurzem hatte ich Gelegenheit, an Bleiröhren die korrodierende Wirkung des Kalkmörtels kennen zu lernen. Die ungemein tief eindringende Reaktion veranlaßte mich, nach der Ursache dieser auffallenden Erscheinung zu suchen. Die Oberfläche der Bleiröhren war an vielen Stellen tief eingefressen und bedeckt mit basischem Bleicarbonat. Das Rohr war an diesen Stellen auch verhältnismäßig mürbe, wenigstens konnte das 20—30 mm dicke Rohr mit dem Messer dort leicht durchstochen werden.

Es ist ja bekannt, daß Blei bei Gegenwart von Sauerstoff in wässriger Lösung leicht oxydiert wird, und daß bei Vorhandensein von Alkali, Ammoniak oder Kalkwasser die Oxydation noch lebhafter vor sich geht. Arbeiten über diese Vorgänge sind von H. Endemann<sup>1)</sup> Frank Clower<sup>2)</sup> und H. Kluit<sup>3)</sup> veröffentlicht worden. Sie betreffen aber nur die Vorgänge in wässriger oder alkalischer Lösung, und es war nicht von vornherein zu erwarten, daß Kalkhydrat und demgemäß Kalkmörtel solch konstante Reaktionsfähigkeit zeigen würden, in einem Zustande, bei dem von erheblicher Feuchtigkeit keine Rede mehr sein konnte.

Zur Aufklärung der Ursache wurde trockenes Kalkhydrat bzw. an der Luft getrocknetes und demgemäß schon etwas durch Kohlendioxyd abgesättigtes Kalkhydrat während einer längeren Zeit untersucht. Es zeigte sich, daß fast immer größere oder geringere Mengen von Superoxyd nachgewiesen werden konnten mit Jodkaliumstärke. Gab man verd. Salzsäure und Jodkaliumstärkelösung zu dem aus reinem Marmor hergestellten Kalkhydrat, so wurde dies häufig noch vor dem Auflösen blau, indem sich die Jodstärke dort niederschlug. Wasser-

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 19, 890 [1897]. Chem. Zentralbl. 1898, I, 180.

<sup>2)</sup> Chem. News 86, 168. Chem. Zentralbl. 1902, II, 1173.

<sup>3)</sup> Vierteljahrsschrift f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 40, 330. Chem. Zentralbl. 1910, I, 1492.