

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 181—184

Aufsatzteil

24. Juli 1917

Blei- und borfreie Steingutglasuren und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure als grundlegende Forderung ihrer technischen Brauchbarkeit.

Von Dr. Ing. HERMANN HARKORT, Vordamm (Ostbahn).

(Eingeg. 8./6. 1917.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich an Hand eingehender Versuche und Erfahrungen den Nachweis erbracht, daß bei jedem technischen Steingutgläserbrand mit einer Einwirkung von H_2SO_4 auf die Glasurbestandteile während des Brandes zu rechnen ist. Es wurde damals die Fortführung der Versuche zur Klärung mancher widersprüchsvoller Ergebnisse mit bleifreien Glasuren von mir in Aussicht gestellt. Dabei hat sich denn nun tatsächlich gezeigt, was damals nur Vermutung war, daß dieser Vorgang der Schwefelsäureeinwirkung von geradezu grundlegender Bedeutung ist, und daß die konsequente Durchführung dieser gewonnenen Einsicht die Aufklärung dafür gibt, daß die vielen Arbeiten über bleifreie Glasuren auf Grund günstiger Laboratoriumsversuche zu keinen entsprechenden Erfolgen im Großbetrieb führten.

Zunächst möchte ich erweiternd wiederholen, wie die fragliche Schwefelsäureeinwirkung zustande kommt, und welche Wirkungen sie ausüben kann. Zu Beginn eines jeden technischen Glasurbrandes, bei dem die das Brenngut enthaltenden Kapseln mit dem aus schwefelhaltigem Brennmaterial herrührenden Feuergasen in direkte Beührung kommt, schlägt sich schwefelsäurehaltiges Wasser nieder, und vor allem der poröse Geschirrscherben saugt sich damit voll. Beim Fortschreiten des Brandes verdampft das Wasser, die Schwefelsäurelösung konzentriert sich immer weitgehender und wandert gleichzeitig aus dem Innern des Scherbens an die Oberfläche, also gerade in die Glasurschicht, die die Glasurmaterialien in feiner Zerteilung enthält.

Es liegen also die günstigsten Bedingungen für einen Angriff von konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme vor, und widersteht ihr eines der Glasurmaterialien, vor allem die Fritte, nicht, so bilden sich Sulfate, freie Kieselsäure, Tonerde und Borsäure. Im äußersten Falle kann diese Zersetzung so weit vor sich gehen, daß die Fritte vollständig zerlegt wird, daß also der Prozeß der Frittung rückgängig gemacht wird. Dem Glasurbrand fällt dann nicht nur die erschwerte Aufgabe zu, die Glasur aus den isolierten Oxyden von neuem zu bilden, er muß auch zunächst für die Zersetzung der Sulfate sorgen, und wenn man bedenkt, welche Temperaturen dazu für die in Frage kommenden Alkalien und Erdalkalien erforderlich sind, so wird es klar, daß er bis zu einer technisch unmöglichen Höhe geführt werden müßte selbst in Fällen, in denen die Glasurzusammensetzung an sich einen niederen Glattbrand erwarten läßt. Man kann also die Sache so formulieren: Nicht nur die Zusammensetzung einer Glasur an sich ist ausschlaggebend für die Erzielung gläserner blanker Glasurflächen, sondern vor allem auch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure und nicht nur ihre Widerstandsfähigkeit, sondern auch diejenige ihrer Fritte. Eine Glasur in ihrer Gesamtzusammensetzung kann dieser Forderung entsprechen, ihre Unterteilung in Fritte und Versatz aber so vorgenommen sein, daß die erstere dennoch von Schwefelsäure zersetzt wird.

Als Beweis dafür, daß der geschilderte Vorgang tatsächlich stattfindet, möchte ich zunächst folgenden Versuch mitteilen: Es wurde auf Steingutscherben in der Weise des üblichen Glasierens und in der dafür üblichen Schichtdicke eine Kreideschicht aufgetragen. Nach dem Brand fand sich auf dem Scherben eine leicht ablösbare Schicht vor, die analysiert wurde. Im Falle des Brandes an der Feuereintrittsstelle bei S. K. 5a wurden in der Schicht gefunden 19% $CaSO_4$ und eine Gesamtmenge von 66,4% CaO . Es verbleibt ein unbestimmter Rest von 22,5%, der CO_2 zugesprochen wurde,

die aus unzersetztem $CaCO_3$ stammt. Insgesamt setzt sich also die Schicht zusammen aus

19% $CaSO_4$,
51% $CaCO_3$,
30% CaO .

Beim Brand in der Ofenmitte bei SK 2a bestand sie dagegen aus:

10% $CaSO_4$,
65,5% $CaCO_3$,
24,5% CaO .

Also Schwefelsäure ist tatsächlich in erheblicher Menge aufgetreten und hat das Carbonat in Sulfat umgesetzt und zwar an der Feuereintrittsstelle im größeren Maße als in der Ofenmitte. Sodann geht aus diesem Resultat auch die Tatsache hervor, daß die beim Brände stattfindenden kräftigen Reduktionsperioden keineswegs in der Lage sind, das in solchem Umfange gebildete Sulfat vollständig zu zerstören. Diese Tatsache wurde noch bekräftigt durch die Analyse einer $CaSO_4$ -Schicht, die in gleicher Weise an der Feuerung auf einem Scherben gebrannt wurde. In ihr fanden sich nach dem Brände noch 95% $CaSO_4$ vor.

Ist nun das Auftreten von Schwefelsäure in der Glasurschicht erwiesen, und ist eine Zersetzung der letzteren von verhängnisvollen Folgen für die technische Brauchbarkeit, so muß es zunächst darauf ankommen, die Angreifbarkeit als Funktion des chemischen Aufbaues zu erfassen. Diese Frage könnte rein praktisch an den Ergebnissen im Brände studiert werden. In dieser Hinsicht bediente ich mich eines bereits früher angewandten Kunstgriffes außer dem Studium der Ergebnisse mit den betreffenden Glasuren als Glasurschicht. Dieselben wurden immer gleichzeitig auch als Block erschmolzen. Infolge der weit geringeren Oberfläche, die die kompakte Masse eines in ein Gefäß gefüllten Glasurpulvers der eindringenden Schwefelsäure darbietet, werden deren Wirkungen nicht so tiefgreifend sein, ihre eigentlichen Eigenschaften werden ungestört zur Offenbarung gelangen. Es kann allgemein gesagt werden: Liefert Glasuren als Block und als Schicht erschmolzen bei gleicher Brenntemperatur gläserne, klare Produkte, so sind diese dem Schwefelsäureangriff nicht zugänglich. Sie sind das aber wohl, wenn die Schicht noch nicht blank, der Block aber bereits klar ist.

Da aber derartige Beobachtungen noch keinen quantitativen Aufschluß über die Zersetzungsfähigkeit einer Glasur geben, und zudem eine Kontrolle und Bestätigung der rein empirisch gewonnenen Resultate wünschenswert schien, so wurden in folgender Weise die Vorgänge während des Brandes im Laboratorium zwecks quantitativer Ermittlungen reproduziert. Etwa 1 g feingepulverte Glasur oder Fritte wird mit einer Mischung von 50 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gekocht, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird auf 200 ccm verdünnt, in einen 500 ccm Kolben filtriert und schwefelsäurefrei gewaschen. Im Filtrat wird nach sorgfältigem Abrauchen aller freien Schwefelsäure die in Form von Sulfaten vorhandene Schwefelsäure bestimmt. Diese Sulfate röhren natürlich von dem Angriff der Schwefelsäure auf die Glasur her und sind ihrer Menge nach ohne weiteres ein Maß für die Intensität dieses Angriffes. Da die untersuchten Glasuren meistens einen hohen Gehalt an K_2O aufweisen, ist das Ergebnis der Sulfatbestimmung auf K_2O umgerechnet, um auf diese Weise am ehesten einen Überblick zu gewinnen, welche prozentualen Mengen der Glasur gelöst wurden, wobei dann zu berücksichtigen wäre, daß es sich dabei nicht nur um K_2O , sondern auch unter Umständen um Na_2O und vor allem um CaO handeln kann.

Die Mengen PbO und BaO , die unter Umständen ebenfalls der Glasur durch H_2SO_4 entzogen wurden, werden bei dieser Bestimmung nicht gefaßt. Vielmehr verbleiben sie als unlösliche Sulfate mit den unangegriffenen Glasurteilen im Rückstand. Aus ihm wird im Falle von Bleiglasuren $PbSO_4$ durch essigsäures Ammon herausgelöst und als $PbSO_4$ in bekannter Weise quantitativ bestimmt. Um ferner etwa entstandenes $BaSO_4$ nachzuweisen, wird der Rückstand mit

¹⁾ Angew. Chem. 28, I, 422 ff. [1915].

Carbonatgemisch aufgeschlossen (vierfache Menge). Es vollzieht sich folgende Reaktion:



Durch Behandeln mit Wasser und Filtration ist also nun im Filtrat die in der Glasur entstandene Menge H_2SO_4 quantitativ zu bestimmen.

Tatsächlich ergaben nun die Resultate dieses Laboratoriumsverfahrens eine ganz vorzügliche Übereinstimmung mit dem Verhalten der Glasuren im Brände, und es zeigte sich, wie außerordentlich fruchtbar die geschilderte Betrachtungsweise für das ganze Gebiet der Steingutglasuren ist. Im folgenden behandle ich nun den Zusammenhang von Angreifbarkeit und Zusammensetzung der verschiedenen Kategorien von Steingutglasuren, um gleichzeitig für sie im einzelnen die Natur der Zersetzung und ihre Folgen auf das Brennresultat aufzuzeigen.

Dabei möchte ich vorausschickend bemerken, daß der von Seeger zuerst behandelte Fall der hauchartigen Ausscheidungen von Sulfaten selbst auf der Glasuroberfläche als nebensächlich außer Betracht bleiben kann. Salzartige Beläge, in denen Schwefelsäure nachzuweisen war, wurden nur gelegentlich auf Glasurblöcken gefunden, niemals auf Glasurschichten. Es scheint, daß bei diesen im allgemeinen im technischen Brände die geringen Mengen Sulfate durch Reduktionswirkungen zerstört werden.

Bedeutsam ist nur die von mir zuerst festgestellte Zersetzung der Glasur durch Schwefelsäure und die Bildung von Sulfaten aus Bestandteilen der Glasur, wobei es dann nicht so sehr darauf ankommt, daß die Sulfate wieder zersetzt werden, als daß die Glasur aus den isolierten Materialien zurückgebildet, oder diese von dem unzersetzen Glasurrest wieder in Lösung gebracht wird.

Im Fall der blei- und borhaltigen Glasuren habe ich bereits früher nachgewiesen, daß bei Zersetzung aus den vorhandenen Boraten und Borosilicaten Borsäure frei wird, die dann verdampft, ehe die unangegriffenen Glasurteile zur Rückbildung der Borate schmelzen. Diese Verdampfung findet vor allem in der Nähe unglasierter Teile, also der Brennstützen und Kapselwandungen statt. Der Fehler des Erblindens und des Geraubtwerdens stellt sich ein, der gewisse Glasuren ganz unbrauchbar machen kann, zum mindesten aber nicht ganz zu beseitigen ist, indem es beim Glattbrennen von Steingut bisher immer erforderlich ist, die Kapselwandung zu glasieren, um so die Borsäureverluste einzudämmen. Ich möchte hier auf die Glasur G_1 meiner früheren Arbeit verweisen von der Formel:

0,52	CaO				
0,10	Na ₂ O	2,13	SiO ₂		
0,08	K ₂ O	0,36	B ₂ O ₃	mit den Fritten	
0,30	PbO	0,21	Al ₂ O ₃		
0,53	CaO	1,44	SiO ₂	0,48	CaO 1,46 SiO ₂
0,40	PbO	0,34	B ₂ O ₃	und 0,40	PbO 0,40 B ₂ O ₃
0,07	K ₂ O	0,07	Al ₂ O ₃	0,12	K ₂ O 0,12 Al ₂ O ₃

Diese Glasur zeigte selbst bei hohem Glattbrand bis zu SK 5a auf Wandplatten aufgeschmolzen erblindete matte Ränder. Die Verdampfung der Borsäure ist an dieser Stelle so weit vorgeschritten, daß der Rest nicht mehr imstande ist, blank zu werden. Dagegen zeigt die Glasur W_4 von der nahezu gleichen Endzusammensetzung diesen Fehler in keinem Falle, sie ist eine vorzügliche Gebrauchsglasur. Die Erklärung liegt darin, daß ihre Fritte von der Formel

0,07	CaO				
0,03	Na ₂ O	4,10	SiO ₂		
0,26	K ₂ O	0,90	B ₂ O ₃		
0,64	PbO	0,26	Al ₂ O ₃		

wesentlich widerstandsfähiger ist. Mit der Säurestufe nehmen die Glasuren an Widerstandsfähigkeit zu, und damit ist der Weg gewiesen, um diesem häufig sehr störenden Fehler abzuhelfen. Analytisch wurde der Grad der Widerstandsfähigkeit an diesen Glasuren nicht verfolgt²⁾.

Auch die bleifreien aber borhaltigen Glasuren will ich hier nur kurz streifen. Bis vor kurzer Zeit bewegten sich die zahlreichen Versuche, das Bleioxyd aus Steingutglasuren zu entfernen, in dieser Richtung: Die durch den Ausfall an Bleioxyd bedingte Erhöhung des Schmelzpunktes sollte zum Teil durch vermehrten Borsäurezusatz, zum Teil durch Verminderung der SiO₂ und des Al₂O₃ ausgeglichen werden. Beide Maßregeln müssen aber vom Standpunkt der Schwefel-

²⁾ Inzwischen wurden diese Prüfungen nachgeholt. Die Glasur G_1 gab an Schwefelsäure 26,2 % K₂O und 16,9 % PbO, die Fritte W_4 aber nur 0,2 % K₂O und 0,3 % PbO ab, eine nachträgliche vorzügliche Bestätigung der angenommenen Verschiedenheit der Angreifbarkeit beider Glasuren.

säureeinwirkung als sehr bedenklich angesehen werden, und das ist auch der Grund, warum so manches gute Versuchsergebnis im Großbetriebe zu Fehlschlägen führte. Ich stellte derartige Glasuren nach den Angaben von Dörfner³⁾ her, dessen Glasuren für Glattbrandtemperaturen von SK 010a—07a geeignet sein sollen. Hier zeigte sich in schlagender Weise der Fall, daß es nicht gelingen will, auch nur annähernd die gleichen Resultate zu erhalten, wie die Angaben des Autors sie erwarten lassen. Die von mir hergestellten Glasuren waren bei Temperaturen von SK 1a—3a noch vollkommen mit matten Belägen bedeckt, deren Lösung von der Mitte der Wandplatte aus erst bei höheren Temperaturen begann, erst bei SK 4a—5a wurden die Oberflächen blank. Das ist um so merkwürdiger, als Dörfner angibt, die guten Resultate im technischen Brände immer wieder erzielt zu haben. Zur Erklärung dieser Verschiedenheit kann vielleicht angenommen werden, daß Dörfner mit einer Kohle von weit geringerem S-Gehalte brannte. Andererseits sind die Verhältnisse in dem von mir geleiteten Betrieb keineswegs besondere. Es wurden alle Proben im Rundofen mit einfacher Rostfeuerung und zwar unter Verwendung von oberschlesischer Kohle gebrannt. Und man muß zweifellos an betriebsbrauchbare Glasuren die Forderung stellen, daß ihr Gelingen nicht an ein bestimmtes Kohlematerial gebunden ist. Die Art der Feuerung garantierte auch eine abwechselnd reduzierende und oxydierende Ofenatmosphäre, die von Dörfner wie auch von Pukall⁴⁾ als Mittel zur Zerstörung der Sulfate angegeben werden. Das kann aber nicht zum Ziel führen, denn durch die Zersetzung der Glasur ist Borsäureverlust eingetreten, die Oxyde, selbst wenn sie aus ihrer Sulfatbindung befreit wurden, werden nur schwer von dem verbleibenden Glasurrest gelöst. Gerade CaO bereitet in dieser Hinsicht große Schwierigkeiten, vor allem wenn PbO fehlt. Letzteres nimmt selbstverständlich auch an der Sulfatbildung teil, ist aber diejenige Base, die sich viel frühzeitiger zersetzt (schon bei SK 05a) und nun imstande ist, auf die ausgeschiedene SiO₂ und Al₂O₃ glasurbildend einzuwirken. Das ist wohl aber auch der Grund für die einzigartige, unersetzliche Wirkung des Bleioxides in Glasuren. Diese tiefgehende Einwirkung des Schwefelsäureangriffes auf bleifreie Glasuren läßt die Annahme zu, daß man wahrscheinlich nur durch gleichzeitiges Fortlassen der Borsäure zu praktisch brauchbaren bleifreien Glasuren gelangen kann, und so ist es vielleicht gerade die Borsäurenot, die dieses alte Problem der Lösung näher bringt.

(Schluß folgt.)

Eine Frage der Ausschließung vom Richteramte im Patenterteilungsverfahren.

Von Geh. Regierungsrat HÜFNER, Berlin.

(Eingeg. 1.6. 1917.)

Nach dem geltenden Patentgesetze ergibt sich im Erteilungsverfahren nicht selten folgende Prozeßfrage:

Die erste Instanz hat eine Anmeldung mangels einer patentfähigen Erfindung zurückgewiesen, die Beschwerdeabteilung erachtet eine solche für vorliegend und beschließt die Bekanntmachung.

Im Einspruchverfahren werden lediglich die Gesichtspunkte geltend gemacht, welche im seinerzeitigen Abweisungsbeschluß der ersten Instanz angeführt waren. Angesichts der Tatfrage, daß der Einspruch keine neuen Gründe gebracht hat, ist die erste Instanz nach der patentamtlichen Rechtsprechung an die von der Beschwerdeabteilung in ihrem Bekanntmachungsbeschluß vertretene Rechtsauffassung gebunden¹⁾, jene wird deshalb auf Patentversagung erkennen. Legt der Einsprechende die Beschwerde ein, so gelangt die Sache an dieselbe Beschwerdeabteilung, welche den Bekanntmachungsbeschluß seinerzeit erlassen hat. Dieser Senat wird aber, sofern vom Beschwerdeführer keine neuen Gründe beigebracht werden können, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bei seiner früheren Auffassung verbleiben, d. h. die Beschwerde abweisen, womit das Patent endgültig erteilt ist.

Dem Einsprechenden bleibt dann, wofern ihn die Erwägungen der Erteilungsbehörde nicht überzeugen, lediglich die Nichtigkeitsklage übrig.

Dieser Patentstreit aber endet dann und wann, insbesondere wenn der springende Punkt der Frage ein reines Werturteil darstellt, von welchem in manchen Fällen das Wort des Dichters gilt: „Wir

³⁾ Sprechsaal 47, 390 [1914].

⁴⁾ Sprechsaal 47, 77 [1914].

¹⁾ Vgl. Entscheidung der Beschwerdeabteilung vom 27./2. 1906 im Patent-, Must.- u. Zeichenw., 12, 181 [1906] und insbesondere vom 31./8. 1915 in M. 46 657 IV/85b.