

nun, daß diese Erscheinung zu einem erheblichen Teile damit zusammenhängt, daß man der Ausgestaltung des technologischen Unterrichts in dem Sinne, wie es die Fachgruppe für den technologischen Unterricht des Vereins und hervorragende Männer der Rechts- und Staatswissenschaften gefordert haben, auch in vielen führenden Kreisen der Chemiker noch nicht jenes notwendige Interesse entgegengebracht hat, das gerade hier am Platze ist. Ferdinand Fischer hat übrigens in seinen zahlreichen verdienstvollen Schriften über den technischen Unterricht auf den deutschen Universitäten und Hochschulen mehrfach darauf hingewiesen, daß der Chemiker auch über seinen Beruf hinaussehen müsse, um jene soziale Stellung in Staat und Gesellschaft zu erringen, die ihm nach seinen Leistungen durchaus gebühre<sup>2)</sup>. Daraus folgt aber mit Notwendigkeit, daß die Chemiker unbeschadet aller Bestrebungen, die in erster Linie auf die Ausgestaltung des reinen Fachunterrichts für die jungen Chemiker hinausgehen, sich der Tatsache immer mehr bewußt werden müssen, daß die chemische Technik nicht losgelöst von allen übrigen Einrichtungen der deutschen Volkswirtschaft betrachtet werden kann.

Das dürften im einzelnen keineswegs gänzlich neue Gedanken sein. Wenn man jedoch bedenkt, daß diese Bestrebungen zu wiederholten Malen durchzudringen versucht haben, ohne daß ihnen ein voller Erfolg beschieden gewesen ist, so wird man es dem Vf. nicht verargen, daß er in der Jetzzeit, wo die Erfahrungen des Krieges doch auch auf geistigem Gebiete manche Vorurteile mit fortgerissen haben, auf diese Bestrebungen von neuem aufmerksam machen möchte.

Gutta cavat lapidem.

[A. 67.]

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

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

(Schluß von S. 182)

Bei den borfreien und bleihaltigen Glasuren ist vor allem zunächst einmal die Gefahr der Zersetzung der Borate beseitigt. Aber auch selbst dann ist noch ein Angriff durch Schwefelsäure möglich. Ich komme nun zum erstenmal zu analytischen Resultaten eines Schwefelsäureangriffs einer Glasur. Es handelt sich um die Glasur W<sub>37</sub> von der Formel:

0,20 CaO	mit der Fritte 0,43 Na <sub>2</sub> O
0,32 PbO 2,39 SiO <sub>2</sub>	0,22 CaO 2,30 SiO <sub>2</sub>
0,39 Na <sub>2</sub> O 0,23 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25 PbO 0,10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,09 K <sub>2</sub> O	0,10 K <sub>2</sub> O

Sie befriedigte hinsichtlich ihrer Schmelzbarkeit und gab überhaupt im Kleinen gute Resultate. Ihre Einführung in den Großbetrieb scheiterte aber daran, daß außer ungenügender Glasurrißsicherheit die Ware zum großen Teil matte Beläge und Ausscheidungen aufwies, besonders in der Nähe der Feuerung. Diese Glasur wurde nun wie oben geschildert mit Schwefelsäure behandelt. Es waren 6% K<sub>2</sub>O und ferner 5,4% PbO herausgelöst. Die Glasur W<sub>48</sub> mit der Fritte

0,20 CaO	0,40 PbO
0,18 K <sub>2</sub> O 2,25 SiO <sub>2</sub>	

0,22 Na<sub>2</sub>O 0,18 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, also gesteigertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, erwies sich schon als wesentlich besser. Sie gab an Schwefelsäure 5% K<sub>2</sub>O und 4,3% PbO ab. Durch weitere Veränderung in dieser Richtung wurde schließlich eine Glasur erzielt, aus der Schwefelsäure nur 2,8% K<sub>2</sub>O und 0,4% PbO herauslöste. In voller Übereinstimmung mit den Analysenresultaten erwies sich diese borfreie Glasur als hervorragend brauchbar im Großbetrieb, indem sie nun seit bereits nahezu einem Jahre ausschließlich verwendet wird. Der Fehler des

<sup>2)</sup> Vgl. besonders F. Fischer, „Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands. — Das Chemiker-Examen“, Braunschweig 1897, 116 Seiten, siehe besonders S. 100, ferner auch derselbe „Chemische Technologie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands“, Braunschweig 1898. — „Technologie für Chemiker und Juristen an den preußischen Universitäten“, Leipzig 1903.

Geraubtwerdens ist tatsächlich vollkommen verschwunden als Folge der nachgewiesenen Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure, und zwar so vollkommen, daß sie dauernd in allen Teilen des Ofens in unglasierten Kapseln gebrannt werden kann, ein erneuter Beweis für die Richtigkeit der dargelegten Auffassung bezüglich der Borsäureverdampfung. Mit einer borhaltigen Glasur ist das nicht möglich. Sie hat sich so durchaus bewährt, daß man niemals wieder zur Borsäure in Glasuren zurückzukehren braucht. Ich bemerke noch, daß der Glattbrand in der früheren Höhe von SK 1a — 6a beibehalten wurde. Auf Grund dieser borfreien Glasur wurden auch farbige Glasuren hergestellt. Die besondere Empfindlichkeit derartiger Glasuren im Industrieofenbrand ist bekannt. Die färbenden Oxyde nehmen natürlich auch an der Umsetzung in Sulfate teil. Mit dem Fortfall der Borsäure verschwinden aber diese Störungen, und man erhält wesentlich betriebssichere farbige Glasuren, die an Glanz nichts eingebüßt haben. Zur Beurteilung der Glasurrißsicherheit dieser Glasur im Vergleich zu einer borhaltigen, betriebssicheren Glasur gebe ich die Ergebnisse der Abschreckung wieder, wobei die beiden Proben in der gleichen Kapsel gebrannt wurden und zwar auf Scherben von gleicher Masse und gleichem Rohbrand. Für einen letzteren von S. K. 1a und bei einem Glattbrand von S. K. 1a wurden die beiden Glasuren erst bei einer Abschreckungstemperatur von 200° rissig, für einen Glattbrand bei S. K. 6a trat Rissigkeit noch nicht bei 230° auf. Auch die Farben sind befriedigend unter dieser Glasur entwickelt, von denen nur einzelne in bezug auf ihren CaO-Gehalt geringfügig geändert werden mußten.

Ich komme nun dazu, die von anderer Seite vorliegenden Vorschläge von dem gleichen Gesichtspunkte einer Kritik zu unterziehen. Es handelt sich um diejenigen von Berdel<sup>5)</sup> und Pukall<sup>6)</sup>, und von beiden ist zu sagen, daß ihre borfreien Glasuren für den Großbetrieb geeignet sein können, es aber nicht notwendigerweise sein müssen. Sie sind es unter der Bedingung, daß die Unterteilung in Fritte und Versatz, über welche die Autoren keinerlei Angaben machen, so stattfindet, daß die Fritte hinreichend widerstandsfähig gegen Schwefelsäure ist. Von vornherein zweifelhaft erscheint das bei den für einen Glattbrand von 07—01 von Berdel aufgestellten Typus, da vor allem der geringe Gehalt von 0,05—0,07 Äquivalenten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es unmöglich macht, dieser Forderung Genüge zu leisten. Aber selbst bei der für eine Brenntemperatur von S. K. 1—4 angegebenen Grenzformel muß diese Möglichkeit auf solche Zusammensetzungen beschränkt werden, die die obere Grenze der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Gehalt erreichen. Somit ist anzunehmen, daß praktisch noch umfangreiche Versuche notwendig sein würden, um aus den Berdelschen Angaben das technisch Brauchbare herauszuarbeiten.

In noch größerem Maße gilt das von den Pukallschen Glasuren. Ich habe mich leider nicht der Mühe unterzogen können, die in so großer Zahl gegebenen Versätze auf die Segerformel umzurechnen. Es ist hier das so bewährte Verf. verlassen worden, durch systematische Änderungen des Formelbildes Gesetzmäßigkeiten in den Eigenschaften der Glasuren sichtbar werden zu lassen, ein Verf., das gerade wieder in diesem Falle den Zusammenhang von Beständigkeit gegen Schwefelsäure und äquivalenter Zusammensetzung aufdeckt. An den in der Pukallschen Arbeit angeführten ausgerechneten Glasuren ist festzustellen, daß sich wohl solche darunter finden werden, die hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit genügen würden. Voraussetzung wäre aber, daß sie nicht aus den Fritten zusammengesetzt werden, die Pukall für seine Untersuchungen gewählt hat. Sowohl die Fritte 1, die nur Bleioxyd als Base enthält, wie vor allem aber auch die bleioxydärmeren mit ihrer von Berdel korrigierten Formel:

0,50 Na <sub>2</sub> O	1,0 SiO <sub>2</sub>
0,50 PbO	0,075 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

lassen vermuten, daß sie hoffnungslos der Zersetzung durch Schwefelsäure anheimfallen. Hätte Pukall seine Versuche im Steingutfen ausgeführt, so würde er wahrscheinlich statt der „überraschenden Erfolge“ noch viel überraschendere Mißerfolge erlebt haben, indem nicht eine betriebsbrauchbare Glasur entstanden wäre. Er hätte dann ohne weiteres die Ansicht fallen lassen müssen, daß Steingutglasuren Mischungen aus Glasuren für Iridenwaren und Steinzeugglasuren darstellen. Gerade weil die Fritte für eine brauchbare Steingutglasur einzigartige Eigenschaften aufweisen muß, stellen diese

<sup>5)</sup> Keram. Rundschau 24, 313 [1916].

<sup>6)</sup> Sprechsaal 45, 17 [1917].

eine ganz besondere Kategoric dar. — Ich möchte hier noch auf den Umstand hinweisen, daß B e r d e l bei seiner Nachprüfung mit gewissen P u k a l l s c h e n Versätzen bei wesentlich höheren Temperaturen als den von letzterem angegebenen, keine blanken Glasuren erzielte. Also auch hier wieder eine merkwürdige Verschiedenheit der Resultate, die nicht aufgeklärt ist. Sollte auch hier wieder Schwefelsäure im Spiel sein, obwohl ja beide Forscher diese Pukallschen Glasuren nicht im Industrieofen brannten, sondern B e r d e l wahrscheinlich in der Gasmuffel, Pukall in der wohl mit Kohle beheizten Scharffeuermuffel? Am erstaunlichsten zeigt sich aber ein solcher Widerspruch in den Brennergebnissen, wenn ich meine eigenen Resultate mit Steingutspat, der nach den Angaben der Gold- und Silberscheideanstalt versetzt war, angebe. Selbst bei Temperaturen bis zu S. K. 6a lieferten diese Versätze vollkommen ungeschmolzene Schichten, im Gegensatz zu allen bisher bekannt gewordenen Erfolgen mit diesem Material, im Gegensatz vor allem auch zu den Angaben von B e r d e l.

Zuletzt komme ich zu dem wichtigsten der heutigen Glasurprobleme, zu den bor- und bleifreien Steingutglasuren. Die von mir gewonnenen Resultate führe ich im folgenden an, um zu zeigen, in welch hervorragendem Maße bei der Lösung dieses Problems die Forderung der Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure mitspricht. Ich möchte voraus bemerken, daß meine grundlegenden Gesichtspunkte für die Zusammensetzung solcher Glasuren sich auf der Linie derjenigen bewegen, die T o s t m a n n<sup>7)</sup> in seiner kürzlich über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeit in so klarer Form dargelegt hat. Es muß immer wieder gesagt werden, daß es sich nicht um das Auffinden neuartiger Zusätze, etwa um eine Art Blei- oder Borsäureersatz handelt, vielmehr kann es nur auf ein Abwegen der Mengenverhältnisse der bisher angewandten Glasurmaterialien ankommen, vor allem einerseits der Alkalien und Erdalkalien untereinander und andererseits der Basensumme gegenüber  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zunächst führe ich einen Versuch an, durch möglichst niedrige Säurestufe ein relativ frühzeitiges Erschmelzen zur Glasur herbeizuführen.

	0,30 CaO	
W <sub>56</sub>	von der Formel 0,50 Na <sub>2</sub> O	1,40 SiO <sub>2</sub>
	0,20 K <sub>2</sub> O	0,25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
mit der Fritte	0,30 CaO	
	0,50 Na <sub>2</sub> O	1,30 SiO <sub>2</sub>
	0,20 K <sub>2</sub> O	0,20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Charakteristisch für diese Glasur war das Brennergebnis: Bei S. K. 1a poröse ungeschmolzene Glasurschicht, gleichzeitig als Block eine glasige geschmolzene Masse mit abkratzbarer Salzschicht, in der sich Sulfate nachweisen lassen: Also ganz verschiedenes Verhalten als Schicht und als Block. Das läßt auf eine weitgehende Zersetzung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schließen. Das Resultat der Schwefelsäurebehandlung bestätigt das vollauf: Es wurden 31% und 28,7% K<sub>2</sub>O (zwei Kontrollanalysen) herausgelöst, wobei natürlich zu bemerken ist, daß die Glasur eine solche Menge K<sub>2</sub>O gar nicht enthält, daß also selbstverständlich auch die anderen Oxyde teilweise aus ihrer Silicatbindung herausgeholzt wurden. Die Bestimmung der Anteile der einzelnen in Sulfate übergegangenen Oxyde würde zu weit führen, es kommt hier ja nur darauf an, einen vergleichbaren Einblick in den Umfang der Zersetzung zu erhalten.

Augenscheinlich ist die niedrige Säuerungsstufe und der geringe Gehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Veranlassung zur Angreifbarkeit. Aber selbst bei weit höherem SiO<sub>2</sub>-Gehalt würde dieses nicht besser, wenn man zum Ausgleich nur Alkalioxyd als Basen einführt. Das zeigt die Glasur W<sub>111</sub> von der Formel:

2,30 SiO <sub>2</sub>	
1,0 K <sub>2</sub> O	0,30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

die im Block bei S. K. 1a blank geflossen, als Glasur nur in Form einer Mattschicht erhalten wurde. Es zeigte sich denn auch, daß 28,2% K<sub>2</sub>O von den vorhandenen 36% durch Schwefelsäure herausgelöst worden sind, so daß man hier den Fall vorliegen hätte, daß die Fritte durch den Glattebrand nahezu vollständig in ihre Bestandteile zerlegt wird. Da ist es dann nicht verwunderlich, daß die Rückbildung zur Glasur solche Schwierigkeiten bereitet. Interessant ist es dabei, zu erwähnen, daß durch Wasserbehandlung allein bereits rund 16% K<sub>2</sub>O in Lösung gingen.

<sup>7)</sup> Keram. Rundschau 25, 114a [1917].

Die weiteren Bemühungen richteten sich darauf, BaO in die Glasur einzuführen. Man muß sich von vornherein darüber klar sein, daß man damit ein Material hinzubringt, daß bei Angriffsfähigkeit der Glasur ein recht beständiges Sulfat bildet, daß es also sehr darauf ankommt, die Fritten widerstandsfähig zu gestalten. Ich führe zuerst die Glasur W<sub>78</sub> an:

0,60 BaO	
0,20 K <sub>2</sub> O	2,10 SiO <sub>2</sub>
0,10 CaO	0,25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,10 ZnO	

Aus ihr werden 12,5% K<sub>2</sub>O und nicht weniger als 23,5% von den vorhandenen 33% BaO herausgeholt. Dementsprechend natürl. ich eine vollkommen zersetzte ungeschmolzene Glasurschicht. Aus der Glasur W<sub>78</sub> von der Formel:

0,40 BaO	
0,20 K <sub>2</sub> O	2,10 SiO <sub>2</sub>
0,30 CaO	0,25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,10 ZnO	

waren nur noch 8,3% K<sub>2</sub>O und 8% BaO herausgelöst, und mit der weiteren Verminderung des BaO in der Glasur W<sub>65</sub> von der Formel:

0,30 BaO	
0,40 K <sub>2</sub> O	2,10 SiO <sub>2</sub>
0,20 Na <sub>2</sub> O	0,25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,10 CaO	

wurde die Löslichkeit noch mehr heruntergedrückt, in dem zwar noch 8% K<sub>2</sub>O, aber nur 4,5% BaO von 18% gelöst wurden. Diese Glasur W<sub>65</sub> stellt nun das vorläufig erreichte günstigste Resultat dar, indem sie bereits bei S. K. 01a eine blanke Oberfläche gibt. Allerdings nicht ganz zuverlässig, und das Auftreten von salzartigen Abscheidungen auf der Oberfläche der als Block geschmolzenen Glasur weist darauf hin, daß auch sie noch nicht hinreichend widerstandsfähig ist.

Die weiteren Untersuchungen vollzogen sich dann unter nochmaliger Erhöhung des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes, um die immerhin noch bedeutende Angreifbarkeit der Glasur W<sub>65</sub> weiter herunterzudrücken. Dieser Zweck wurde zwar erreicht, indem z. B. die Glasur W<sub>130</sub> von der Formel:

0,30 BaO	0,30 BaO
0,40 K <sub>2</sub> O	2,80 SiO <sub>2</sub> mit der Fritte
0,20 Na <sub>2</sub> O	0,25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,10 CaO	0,40 K <sub>2</sub> O 2,70 SiO <sub>2</sub>
	0,20 Na <sub>2</sub> O 0,20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,10 CaO

nur noch 4,1% K<sub>2</sub>O und 2,1% BaO an Schwefelsäure abgab. Aber trotzdem zeigte auch diese Glasur erst bei S. K. 3a einen nahezu blanken Glanz. Ihr Block war zwar glasig geschmolzen, aber im ganzen getrübt, selbst bei S. K. 4a, ein Zeichen, daß die Glasur in sich mit irgend etwas nicht fertig wird. Ergebnisse mit dem Erschmelzen ähnlicher Fritten ohne Versatz und andererseits mit erhöhtem Kaolin bestätigten, daß es sich dabei um Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> handelt. Lösen aber Fritten von derartig hoher Säurestufe naturgemäß nur noch schwer weitere Mengen von SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so ergeben sich daraus weitere Folgerungen für die Zersetzung durch die Schwefelsäure. Je saurer eine Glasur ist, um so mehr SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden im Verhältnis zu den gebildeten Sulfaten bei der Zersetzung isoliert und machen die Wiederauflösung durch die Glasur schwierig. Setzt man also die Glasuren so zusammen, daß sie für Temperaturen von S. K. 1a an sich gerade schmelzbar sind, so verteilt auch da die immernhin sehr verminderte Angreifbarkeit den Erfolg.

Was ist nun auf Grund dieser Ergebnisse über die voraussichtliche technische Brauchbarkeit der neuesten von anderer Seite bekanntgegebenen bor- und bleifreien Glasuren zu sagen?

B e r d e l<sup>8)</sup> schlägt folgende Zusammensetzung vor:

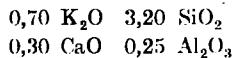
0,20 K <sub>2</sub> O	
0,10 Na <sub>2</sub> O	1,52 SiO <sub>2</sub>
0,10 ZnO	0,16 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,10 MgO	
0,50 BaO	

Vergegenwärtige man sich die Resultate der oben angeführten Glasur W<sub>78</sub> mit ihrer außerordentlich geringen Widerstandsfähigkeit

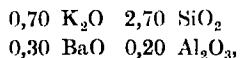
<sup>8)</sup> Sprechsaal 45, 103 [1917].

gegen Schwefelsäure, so muß man befürchten, daß eine solche auch für diese besteht, wozu nicht nur die niedrige Säuerungsstufe, sondern vor allem der hohe Gehalt an BaO Veranlassung gibt. Die von mir angestellte Nachprüfung dieser Glasur bestätigte diese Befürchtung vollauf. Selbst bei S. K. 6a wird nur eine vollkommen ungeschmolzene poröse Schicht erzielt. Die Schwefelsäurebehandlung ergab die Bildung von 12% K<sub>2</sub>O und 33,9% BaO von insgesamt vorhandenen 34,5% als Sulfat. Auch dieses Resultat fügt sich also ganz und gar in den Rahmen der dargestellten Anschauungen.

Ich darf nun nicht unerwähnt lassen, daß in der neuesten Arbeit von T o s t m a n n<sup>9</sup>) diesem letzteren bereits Rechnung getragen ist. Derselbe verzichtet von vornherein darauf, Glasuren mit niedrigen SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt zu versuchen, weil basische Glasuren viel empfindlicher gegen die Einwirkung der stets in den Ofengasen enthaltenen SO<sub>2</sub> seien, als saure. Und aus dieser vollkommen richtigen Erkenntnis der Sachlage ist er zu einer Glasur von der Formel:



gelangt, die bei S. K. 1a im Segerofen blank ausfließt. Diese nähert sich stark meiner Glasur W<sub>121</sub> von der Formel:



die aus denselben Gründen wie W<sub>130</sub> (s. o.) einen Rückschritt gegen W<sub>55</sub> darstellte. Und tatsächlich ergab die Nachprüfung der T o s t - m a n n schen Glasur im Rundofen ein ähnliches Resultat wie meine Glasur W<sub>121</sub> eine ungeschmolzene Schicht selbst bei S. K. 6a. Durch Schwefelsäurebehandlung gingen 18% K<sub>2</sub>O als Sulfat in Lösung. Von diesen 18% wurden 7% als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachgewiesen als interessanter Beweis dafür, daß tatsächlich nicht nur die Basen aus dem Glasurverband herausgeholt, sondern ganze Glasurteile zerstört werden. Meine Glasur W<sub>121</sub> ergab nur 12% K<sub>2</sub>O und 5,3% BaO und wurde dementsprechend auch etwas früher blank als die T o s t m a n n sche Glasur. T o s t m a n n hat selbst ausdrücklich die Notwendigkeit einer solchen Nachprüfung des Verhaltens im technischen Brand hervorgehoben, und die Berechtigung dieses Vorbehaltens zeigt sich in diesen immer wieder erstaunlichen Verschiedenheiten der Ergebnisse. Ich glaube aber hoffen zu dürfen, diesem Erstaunlichen den Charakter des Rätselhaften genommen und die für den weiteren Fortschritt auf diesem Gebiete so notwendige Erkenntnis angebahnt zu haben.

Zwei mit Steingutspat ausgeführte Versätze lieferten dasselbe negative Ergebnis wie vorher. Es sei noch erwähnt, daß die sämtlichen eigenen und fremden Proben bor- und bleifreier Glasuren in einem Brand und für jede Temperatur in einer Kapsel gebrannt wurden, und daß die Temperaturangaben sich auf diejenigen Segerkegel, die mit in die Kapsel eingesetzt waren, beziehen, und nicht etwa auf diejenigen, mit denen der Ofen abgebrannt war, wie das in den meisten technischen Angaben der Fall ist. Anspruch auf irgendwelche Genauigkeit kann nur meine Art der Temperaturkontrolle haben.

Gerade das Vorstehende zeigt aber, daß es nötig war, diese technischen Anforderungen bekannt zu geben, um weitere nutzlose Arbeiten auf diesem Gebiet zu verhindern, auch wenn das positive Ergebnis zunächst noch kein befriedigendes ist. Die Lösung des Problems ist nicht leichter geworden durch die Forderung der Widerstandsfähigkeit der Glasuren gegen Schwefelsäure, denn leider führen die Maßregeln, die zur Erzielung dieser Widerstandsfähigkeit beitragen könnten, ein niedriger Alkaligehalt und ein hoher SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, zur Verminderung der so bitter notwendigen Schmelzbarkeit. Aber man kann hoffen, daß, wie es so oft bei wissenschaftlichen oder technischen Problemen der Fall ist, die genaue Umschreibung und Präzisierung den Keim zur Lösung in sich trägt. So ist vielleicht die Aufgabe gar nicht von der bisher versuchten Seite zu fassen. Bei der verderblichen Rolle, die die Schwefelsäure spielt, liegt es eigentlich am nächsten, von vornherein ihre Bildung oder ihren Hinzutritt zur Glasur zu verhindern, auf welche Möglichkeit ich hier nur hinweisen möchte.

<sup>9)</sup> Keram. Rundschau 25, 114a [1917].

### Zusammenfassung

Im technischen Steingutglattbrand ist mit der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Glasur zu rechnen. Es wird ein Verf. angegeben, um den Grad der Zersetzung der Glasuren durch Schwefelsäure im Laboratorium quantitativ zu verfolgen. Die so gewonnenen Resultate ergeben eine vollkommene Übereinstimmung mit den im Glattofenbrand auftretenden Glasurfehlern, die auf eine mehr oder minder weitgehende Zersetzung der Glasur zurückzuführen sind.

Es kommt nicht nur darauf an, die gebildeten Sulfate zu zerstören, sondern auch die aus der Silicatbildung isolierten Oxyde wieder zur Glasurbildung heranzuziehen, was um so schwieriger ist, je höher die Zersetzungstemperatur der Sulfate, je größer der Umfang der Zersetzung ist, und je weniger der Glasurrest zur Wiederaufnahme der Oxyde fähig ist, oder je weniger diese zur Glasurbildung unter sich geneigt sind.

1. In blei- und borhaltigen Glasuren werden die Borate und Borosilicate um so mehr zersetzt, je geringer die Säurestufe und der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt; Borsäure verdampft, und es entstehen Mattschichten.

2. In bleifreien, borhaltigen Glasuren verdampft ebenfalls die Borsäure, was um so schwerwiegender ist, als damit das einzige flüssig bildende Oxyd verschwindet, auf dessen Verwendbarkeit gerade diese Glasuren basieren.

3. Borfreie, bleihaltige Glasuren sind ebenfalls nur durch Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure betriebssicher zu gestalten, wofür ein praktisches bewährtes Ergebnis den Beweis erbringt.

4. Blei- und borfreie Steingutglasuren werden bei niedriger Säurestufe in einem solchen Grad zersetzt, daß sie bei normaler Brandhöhe, etwa S. K. 1a, vollkommen porös und ungeschmolzen erscheinen. Mit Verminderung der Angreifbarkeit durch Erhöhung der Säurestufe wächst die Schwierigkeit, die Zersetzungprodukte wieder zur Glasurbildung heranzuziehen, so daß bisher mit Glasuren von mittleren Säurestufen mit etwa 2,2 Äqu. SiO<sub>2</sub> die besten Resultate erzielt wurden, die aber noch nicht die Lösung des Problems darstellen.

Diese Feststellungen geben eine befriedigende Erklärung für die Differenzen in den Ergebnissen verschiedener Forscher untereinander und für das Mißlingen der Verwertung ihrer Angaben durch die Technik. Die kürzlich von wissenschaftlicher Seite gemachten Vorschläge zur Herstellung blei- und borsäurefreier Glasuren wurden technisch nachgeprüft und ihr negatives Ergebnis mit ihrer Angreifbarkeit durch Schwefelsäure in Übereinstimmung gefunden. [A. 64.]

### Der Liebig-Stipendien-Verein<sup>1)</sup>

macht erneut darauf aufmerksam, daß er den Zweck verfolgt, junge Chemiker, welche ihr Studium durch die Promotion abgeschlossen haben, durch Gewährung eines Stipendiums zur Übernahme einer Assistententätigkeit und dadurch zur Vervollständigung ihrer Fachbildung anzuregen. Das Stipendium kann nur erteilt werden an Angehörige des Deutschen Reiches, die als Assistenten an einer deutschen Hochschule angestellt werden sollen oder, falls sie bereits angestellt sind, diese Tätigkeit in der Regel nicht schon länger als 1 Jahr nach der Promotion ausgeübt haben. Es wird im allgemeinen nur auf 1 Jahr gewährt. — Bewerber werden gebeten, die Stipendiengesuche unter Beifügung eines vom Unterzeichneten erhältlichen Fragebogens bis spätestens 1./9. 1917 einzureichen an den Vorsitzenden des Liebig-Stipendien-Vereins, Prof. Dr. Dr.-Ing. C. Duisberg, Geh. Regierungsrat, Leverkusen bei Köln am Rhein.

<sup>1)</sup> In der auf S. 162 des Wirtschaftlichen Teils veröffentlichten Zeichnungsliste ist irrtümlich die Firma Fried. Krupp A.-G., Essen, mit 30 000 M als Zeichner aufgeführt worden. Diese Angabe ist dahin zu berichtigen, daß der genannte Betrag von Herrn Dr. Krupp von Bohlen und Halbach, Essen, gezeichnet worden ist.