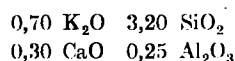
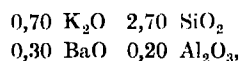


gegen Schwefelsäure, so muß man befürchten, daß eine solche auch für diese besteht, wozu nicht nur die niedrige Säuerungsstufe, sondern vor allem der hohe Gehalt an BaO Veranlassung gibt. Die von mir angestellte Nachprüfung dieser Glasur bestätigte diese Befürchtung vollauf. Selbst bei S. K. 6a wird nur eine vollkommen ungeschmolzene poröse Schicht erzielt. Die Schwefelsäurebehandlung ergab die Bildung von 12% K_2O 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 n⁹⁾ diesem letzteren bereits Rechnung getragen ist. Derselbe verzichtet von vornherein darauf, Glasuren mit niedrigem SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalt zu versuchen, weil basische Glasuren viel empfindlicher gegen die Einwirkung der stets in den Ofengasen enthaltenen SO_2 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_{121} von der Formel:



die aus denselben Gründen wie W_{130} (s. o.) einen Rückschritt gegen W_{95} 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_{121} eine ungeschmolzene Schicht selbst bei S. K. 6a. Durch Schwefelsäurebehandlung gingen 18% K_2O als Sulfat in Lösung. Von diesen 18% wurden 7% als Al_2O_3 nachgewiesen als interessanter Beweis dafür, daß tatsächlich nicht nur die Basen aus dem Glasurverband herausgeholt, sondern ganze Glasurteile zersetzt werden. Meine Glasur W_{121} ergab nur 12% K_2O 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 Vorbehalts 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 Kapseln 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_2 - und Al_2O_3 -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.

⁹⁾ 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 geeignet sind.

1. In blei- und borhaltigen Glasuren werden die Borate und Borsilicate um so mehr zersetzt, je geringer die Säurestufe und der Al_2O_3 -Gehalt; Borsäure verdampft, und es entstehen Matschichten.

2. In bleifreien, borhaltigen Glasuren verdampft ebenfalls die Borsäure, was um so schwerwiegender ist, als damit das einzig flußbildende 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 Zersetzungsprodukte wieder zur Glasurbildung heranzuziehen, so daß bisher mit Glasuren von mittleren Säurestufen mit etwa 2,2 Äqu. SiO_2 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-Verein¹⁾

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.

¹⁾ 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.