

## Neue Untersuchungen über Porzellan.

Nach Vorträgen auf der 6. Hauptversammlung der deutschen keramischen Gesellschaft, Coburg, 16.—18. September 1925, berichtet von

E. ERWIN URBSCHAT, Berlin.

(Eingeg. 9. Dez. 1925.)

Die Chemie des Siliciums und besonders ihre Übertragung auf die chemische Technik gehört zu den jüngsten Zweigen der angewandten Naturwissenschaften. Trotzdem die Silicatindustrie mit der Herstellung von Tonwaren und Glaserzeugnissen sicher zu den ältesten Beätigungen menschlichen Gewerbes gehört, sind erst wenige Jahrzehnte vergangen, seit S e g e r (1839—1893) seine grundlegenden Arbeiten veröffentlichte und damit den Anstoß gab, die Verarbeitung der Steine und Erden von werkmeisterlicher Empirie freizumachen und wissenschaftlicher Forschung zuzuführen.

Das Porzellan, als das edelste Erzeugnis der keramischen Industrie, hat naturgemäß in erster Linie dazu gereizt, Arbeiten zwecks eines Einblickes in sein Wesen, seine Zusammensetzung und seine Bildungsvorgänge im Hochfeuer des Brennofens auszuführen. Von größter Bedeutung für den Fortschritt der gesamten Technik sind diese Untersuchungen aber geworden, seit das Porzellan über seine Verwendung als Luxus- und häuslicher Gebrauchsgegenstand hinausgewachsen ist und zum wertvollsten Isoliermaterial der Elektrotechnik wurde, denn es ist eine bekannte Tatsache, daß die Weiterentwicklung der elektrotechnischen Industrie in hohem Maße von dem Fortschritt der Isoliertechnik abhängig ist.

Wenn man auch, trotz einer stets wachsenden Zahl schöner Forschungsergebnisse, noch weit davon entfernt ist, die Vorgänge der Porzellanentstehung restlos wissenschaftlich zu klären und zu beherrschen, so sind gerade in letzter Zeit einige Arbeiten der Öffentlichkeit übergeben worden, die wesentliche Beiträge zur besseren Kenntnis der Porzellanerzeugung bedeuten. Da diese Untersuchungen sich vom Rohstoff bis zum verzierten Fertigfabrikat erstrecken und auch das wichtigste Hilfsgerät bei der Herstellung behandeln, geben sie ein ausgezeichnetes Bild des derzeitigen Standes der Porzellanwissenschaft und ihrer Arbeitsgebiete. Es sei demzufolge gestattet, auf die Ergebnisse dieser Arbeiten etwas näher einzugehen.

Den hauptsächlichsten Rohstoff, die Tone, hat Prof. Dr. K e p p e l e r, Hannover, zum Gegenstand seiner neuesten Forschungen gemacht („Die Erweichung der Tone“). Er geht dabei von allgemeinen Gesetzmäßigkeiten aus, die für das Erstarren und Schmelzen von Gemengen bestehen. Er erläutert den einfachsten Fall, das Schmelzen und Erstarren eines aus zwei Körpern bestehenden Systems und zeigt mit Hilfe eines Versuches, daß auch ein vorher umgeschmolzenes, verhältnismäßig grobes Gemisch bei allmählicher Anwärmung bei der Temperatur des Eutektikums erweicht. Je nach der Zusammensetzung des Gemisches bildet sich eine bestimmte Menge Eutektikum, das geschmolzen ist und in dem der umgeschmolzene überschüssige Bestandteil sich verteilt. Es wird dann auf Grund der so gewonnenen Grundlage das System Tonerde-Kieselsäure erläutert, und zwar zunächst in der älteren Form, bei der Sillimanit die zwischen Tonerde und Kieselsäure existenzfähige Verbindung ist.

Werden, wie Endell es getan hat, mit diesem Schmelzdiagramm die Kegelschmelzpunkte der Segerkegel verglichen, so zeigt sich, daß die Grenze fest-flüssig, bei der das gesamte Gemenge geschmolzen ist und also eine geringere Zähigkeit als die noch Festes enthaltenen Flüsse haben dürfte, niedriger liegt, als die Temperatur, bei der der entsprechende Segerkegel fällt. Da nun der Zähigkeitsgrad, der dem „Fallen“ der Segerkegel entspricht, recht hoch ist und schon eintritt, ehe das gesamte Gemenge flüssig geworden ist, enthält die ältere Darstellung einen Widerspruch. Durch B o w e n - G r e i g erfährt das System  $Al_2O_3 - SiO_2$  eine nicht unwesentliche Berichtigung. Der Sillimanit ist in den künstlichen Schmelzen anscheinend nicht beständig, vielmehr erscheint als einzige existenzfähige Verbindung zwischen Tonerde und Kieselsäure der Mullit mit der Zusammensetzung  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ , entsprechend 71,8 %  $Al_2O_3$  und 28,2 %  $SiO_2$ . Es besteht in dem System nur ein Eutektikum, und zwar zwischen  $SiO_2$  und Mullit, enthaltend 5,5 % Tonerde und 94,5 % Kieselsäure. Die eutektische Temperatur liegt bei  $1545 \pm 5^\circ$ . Zwischen Mullit und Tonerde besteht kein Eutektikum. Der Mullit zersetzt sich beim Schmelzen ( $1810^\circ$ ) in eine kieselsäure- und tonerdehaltige Schmelze und feste kristallisierte Tonerde, das ist Korund. Trägt man nun neben dem Kurvenzug, der nach B o w e n und G r e i g die Grenze fest-flüssig für die Tonerde-Kieselsäure-Gemische darstellt, auch die Segerkegel-Schmelzpunkte in das Diagramm ein, so zeigt sich, daß diese zwischen Eutektikum und jener Grenzkurve liegen, wie dies theoretisch zu erwarten ist. K e p p e l e r sieht in diesem Umstande einen der Punkte, die Anlaß geben, das Schmelzdiagramm von B o w e n und G r e i g für das richtigere und damit auch die Existenz des Mullits für zutreffend anzusehen.

Für die Übertragung dieser Gesetzmäßigkeiten auf das Verhalten der natürlichen Tone ist aber zu berücksichtigen, daß sie ja nicht reine Tonerde-Kieselsäure-Gemische sind, sondern stets Beimengungen, vor allem Flußmittel, enthalten. Die Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete sind nicht so eingehend, daß auch in diesen Punkten die Verhältnisse genau klargelegt werden können. Immerhin deutet aber das bis jetzt vorliegende Material darauf hin, daß in den Drei- und Mehrkörper-systemen ganz wesentliche Herabsetzung der Schmelztemperaturen gegenüber dem Eutektikum Tonerde-Kieselsäure stattfindet. 1 % Kalk im Ton entspricht unter Umständen 10 % eines Eutektikums, das bei  $1345^\circ$  schmilzt. Es gibt Eutektika mit Alkalien, die bei  $1000^\circ$  und niedriger schmelzen. Es werden sich also schon von  $1000^\circ$  an, vielleicht darunter, bestimmt aber von  $1200^\circ$  an wachsende Mengen von flüssigem Eutektikum in den Ton ausbilden, die die überaus fein verteilten Ton-Teilchen benetzen. Diese benetzende Flüssigkeit besitzt Oberflächenspannung und zieht die benetzten Teile zusammen, so das Dichtbrennen der Tone hervorbringend. In dem Maße, wie die Temperatur steigt, wird die Menge der Flüssigkeit auf Kosten des Festen vergrößert. Man erhält also bei Tonmassen, die im Feuer stehen, ähnliche Übergänge des Zustandes wie beim grünen Ton durch steigenden Wassergehalt: von Massen für das Trockenpressen über plastisch verformbare Massen schließlich zu den Gießschlickern. So zeigt sich, daß der Ton auf Grund seines zusammengesetzten Charakters die ihn kennzeichnende allmähliche Erweichung zeigen muß,

im Gegensatz zum Silicastein, der höher erhitzt werden kann, aber dann rasch zusammensinkt.

Im einzelnen zeigt die Betrachtung, daß mit der Annäherung an die Schmelztemperatur des eigentlichen Eutektikums zwischen Tonerde-Kieselsäure, also gegen 1500°, ein kritischer Zustand erreicht wird, der z. B. bei Glashäfen deutlich in Erscheinung tritt. Der im Feuer über 1200° sich mehr und mehr ausbildende plastische Zustand des Tones erklärt auch, warum mit Quarz gemagerte Massen trotz der großen Ausdehnung des Quarzes den Ton nicht sprengen. Die bessere Standfestigkeit von Schamottemassen mit mittlerem Korn erklärt sich aus der größeren inneren Reibung. Aus den gleichen Ursachen sind ja feinkeramische Massen im grünen Zustand plastischer als grobe Schamottemassen. Die gegebenen Darlegungen lassen aber auch erkennen, daß der Versuch, das allmähliche mit steigender Temperatur wachsende Erweichen der Tone zu beseitigen, aussichtslos sein dürfte. —

Für die Eigenschaften des fertigen Porzellans ist naturgemäß die Zusammensetzung seiner Masse von ausschlaggebender Bedeutung. Wenn diese in der Hauptsache auch nur aus Tonbestandteilen, Quarz und Feldspat, zusammengesetzt ist, so spielt für das Endergebnis nicht nur das Mischungsverhältnis dieser Stoffe, sondern auch ihre geeignete Auswahl eine bedeutsame Rolle. Schließlich ist auch die Art der fabrikatorischen Aufbereitung nicht ohne wesentlichen Einfluß. Als Standardmischung nimmt man gewöhnlich ein Verhältnis von 50 Tonsubstanz (ein von Seeger in die Silicatchemie eingeführter Begriff) 25 Quarz und 25 Feldspat an. Durch gegenseitige Verschiebung dieser Zahlen lassen sich indessen, mit Rücksicht auf den späteren Verwendungszweck des Porzellans, weitgehende Steigerungen bestimmter Eigenschaften erreichen. Nicht minder wichtig ist die Auswahl der Rohstoffe, denn man hat es hier nicht mit reinen Chemikalien, sondern mit natürlichen Mineralien zu tun, die nach Art und Lagerstätte jeweils verschiedene Zusammensetzungen und Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise sind Ton und Kaolin in chemischem Sinne niemals rein, sondern als geologische Umwandlungsprodukte des Feldspates immer mehr oder weniger mit Quarz-Feldspat-Resten und anderen Trümmern des Urgesteins durchsetzt. Ebenso gibt der erreichte Zustand der geologischen Umwandlung und die Art ihrer Durchführung dem Rohstoff und seinem Lager sicher ein bestimmtes Gepräge. Auch bei Feldspat und Quarz weisen die einzelnen Lagerstätten Unterschiede im vorliegenden Sinne auf, wobei bei letzterem noch die verschiedenen möglichen Einführungsformen der Kieselsäure (Quarzit, Geyserit, Quarzsand u. a.) zu berücksichtigen sind.

Mit diesen Erscheinungen, die bisher verhältnismäßig nur in geringerem Umfange zum Gegenstande wissenschaftlicher Forschungen gemacht sind, beschäftigen sich die neuesten Untersuchungen von Dr. H. Hirsch, Leiter des Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie, Berlin. Seine Arbeit („Die Wirkung verschiedener Formen von Kieselsäure in Porzellanmassen“) mit ihren schönen Ergebnissen, die den bisher am wenigsten beachteten Porzellanrohstoff, den Quarz, behandelt, dürfte diesem ganzen Fragenkomplex neue Anregung und Richtung geben.

Die Arbeit galt vorzugsweise der Durchforschung der Frage, inwieweit sich Quarz in Porzellanmassen durch andere Formen der Kieselsäure ersetzen läßt, und ob andere Quarzrohstoffe etwa günstiger sind.

Der Untersuchung wurde nur eine einzige Porzellanmasse zugrunde gelegt aus

50 Teilen Tonsubstanz  
20 „ Feldspat  
30 „ Quarz.

Die Masse ist absichtlich kieselsäurereich.

Im einzelnen wurde mit drei verschiedenen Versatzerien gearbeitet, einer Kaolin-Ton-Reihe, einer Kaolinreihe und einer gemischten Reihe. Innerhalb jeder der drei Reihen wurden verschiedenartige Quarzrohstoffe verwendet, nordischer Gangquarz, Bergkristall, Flint, Geyserit, zwei Sorten Quarzsand, der sandige Schlammrückstand vom Halleschen Kaolin und Schliffsand. Außerdem wurden auch teilweise Flußmittelzusätze benutzt.

Sämtliche Versatzstoffe wurden einzeln chemisch untersucht und außerdem im rohen und gebrannten Zustand auf ihr spezifisches Gewicht und auf ihr Kleingefüge unter dem Mikroskop geprüft. Beim Brennen verhalten sich die einzelnen Quarzrohstoffe ganz verschieden. Besondere Unterschiede sind vorhanden in bezug auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. Einzelne Rohstoffe, wie Quarz, Sand und Schlammrückstand aus Halleschem Kaolin, neigen im Feuer zum Zerspringen, andere zerspringen nicht, aber trüben sich beim Brennen; so vor allem Flint, Schliffsand und Geyserit.

Die keramisch-technischen Prüfungen umfassen Zugfestigkeitsbestimmung, Kugeldruckproben, Schlagbiegeversuch und Prüfung auf elektrische Durchschlagsfestigkeit. Selbstverständlich wurde an den einzelnen Massen die Schwindung, Porosität, das spezifische Gewicht und das Raumgewicht sowie der Kegelschmelzpunkt ermittelt. Weiterhin wurde die thermische Ausdehnung nach einem neuen im Tonindustrielaboratorium ausgebildeten kathetometrischen Verfahren bestimmt. Für die Transparenzmessungen diente ein Lummer-Brodhunsches Photometer. Schließlich wurden von allen laboratoriumsmäßig erzeugten Massen Dünnenschliffe angefertigt. Vergleichend wurden Färbung der erbrannten Porzellanen, das Aussehen des Bruches und die Wasseraufnahmefähigkeit durchgeprüft. Von den Ergebnissen der Arbeit soll in ganz knapper Form folgendes hervorgehoben werden:

Die Massen der Kaolin-Tonreihe mit Quarzsand zeigen verhältnismäßig geringe Schwindung, diejenigen der reinen Kaolinreihe dagegen durchweg höhere Schwindung. Geyserit veranlaßt unter gleichen Bedingungen in der reinen Kaolinmasse eine geringere Schwindung als die anderen Quarzstoffe. Was die Transparenz anbetrifft, so ergibt sich tatsächlich für den Gangquarz in der Kaolinreihe eine wesentlich günstigere Transparenz, als für alle anderen Vergleichsstoffe. Dem Gangquarz am nächsten kommt der Bergkristall. Flint und Quarzsand stehen etwa auf halber Höhe wie der nordische Gangquarz. Auf ein Drittel der relativen Transparenz geht die Masse mit Schlammrückstand aus Halleschem Kaolin zurück. Auch in der Kaolin-Ton-Reihe ist Gangquarz wieder am günstigsten. Vorgebrannter Flint erweist sich besser als der nicht vorgebrannte. Unterschiede zwischen den beiden Sandsorten sind deutlich. Bemerkenswert erscheint, daß Zinkoxydzusatz eine Transparenzsteigerung herbeiführt. Bei den gemischten Massen führt Pegmatit zum günstigsten Transparenzwert.

Innerhalb der Festigkeitsprüfung ergab die Kugeldruckprobe die zuverlässigsten Werte. Als besonders günstig zeigen sich die Massen mit Flint und Sand. Flußmittelzusätze drücken die Kugeldruckfestigkeit. Besonders beachtlich ist, daß der Gesamtrückstand des Halleschen Kaolins günstiger ist, als die größeren oder feineren

Anteile allein. Bei der Schlagbiegefestigkeit ergibt der Kaolinrückstand jeweils die Höchstwerte. In Übereinstimmung mit den anderen Prüfungen ergibt die Zugfestigkeitsprüfung in bezug auf die mechanischen Eigenschaften wieder die Überlegenheit des gebrannten über den rohen Flint und des reinen Gangquarzes über die Sande. Günstig verhielt sich hier der Schliffsand. Bei der elektrischen Durchschlagsfestigkeit versagte der rohe Flint. Gebrannter Flint und Sand und Kaolinrückstand übertreffen in der Kaolin-Ton- und Kaolinreihe den Quarz. Die gemischten Massen erscheinen bei dieser Prüfung besonders hochwertig. Die Wärmeausdehnungswerte liegen alle hoch, was mit dem Kieselsäuregehalt zusammenhängen dürfte. Geringe Ausdehnung zeigen Massen mit Schliffsand und vorgebranntem Flint.

Zusammenfassend zeigt sich, daß kristalliner Quarz nur bezüglich der Transparenz bevorzugt ist. Für mechanische und elektrische Eigenschaften sind Flint, Quarzsand und Kaolinschlämmrückstand verschiedentlich besser.

Die mikroskopische Überprüfung der erbrannten Porzellanmassen ergab ein außerordentlich vielseitiges Material. Vergleichsweise wurden auch über 30 Industrieporzellane mikroskopisch untersucht. Die mikroskopische Untersuchung läßt sich in folgende Einzelbeobachtungen teilen: Auflösung der Quarzteilchen, Bildung von Glashöfen um die aufgelösten oder in Auflösung begriffenen Quarzteile, Neubildungen von Kristallen.

Die Versuchsporzellane zeigten durchweg kleinere Quarzkörper als die Industrieporzellane, was zweifelsfrei mit der besseren Aufbereitung und dem guten Brand der Laboratoriumsmassen zusammenhängt. Der Grad der Quarzauflösung zeigt beträchtliche Unterschiede. In der Kaolingruppe blieb durchweg viel Quarz ungelöst. Auch Flint löste sich hier nicht vollkommen. Als gut gelöst erwies sich der Quarz bei den Massen der Kaolin-Ton-Reihe, ferner bei der Mehrzahl der mit Kaolinrückstand gefertigten Kaolin-Ton-Massen und den gemischten Massen. Die Zugabe von Flußmitteln veranlaßte vollkommenere Lösung. Auffällig schlecht war der Quarz gelöst in der Kaolin-Ton-Reihe mit Sand und der gemischten Masse mit Halleschem Kaolinrückstand. Starke Hofbildung ist bei den Flintmassen zu beobachten, sowie bei der Sandmasse der Kaolin-Ton-Reihe und bei der gemischten Reihe. Sämtliche Laboratoriumsmassen zeigten starke Neubildungen in Nadelform, und zwar in größerem Umfange als die Industrieporzellane. Besonders stark war die Nadelentwicklung bei Quarz- und Flintmassen. Beträchtlich zurück trat sie bei den Massen mit Kaolinrückstand und Sand. Über die Beziehung zwischen Kleingefüge und Transparenz läßt sich sagen, daß hohe Transparenz oft mit viel ungelöstem Quarz zusammenfällt. Als Regel kann diese Beobachtung aber nicht gelten, da bei der Masse mit der höchsten Transparenz verhältnismäßig nur wenig Quarz ungelöst war. In der gemischten Reihe fand sich die beste Transparenz bei einer Pegmatitmasse, wo der Quarz fast vollständig gelöst war. Die glasigen Höfe waren bei beiden hochtransparenten Massen besonders stark ausgebildet. Sicher dagegen erscheint ein Zusammenhang zwischen Transparenz und Menge der neugebildeten Nadeln. Die mechanischen Eigenschaften der Massen waren mit den optischen Feststellungen nicht in Verbindung zu bringen.

Um festzustellen, welcher Natur die beobachteten Kristallnadeln sind, wurden diese mit Flußsäure isoliert und chemisch untersucht. Hierbei ergab sich:

Nadeln: Mullit:  $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$

Tonerde	73,2 %	72 %
Eisenoxyd	27,1 %	28 %

Die Analyse erweist also das Vorliegen von Mullit. Bestätigt wurde dieser Befund durch die Ermittlung der Brechungsexponenten im monochromatischen Natriumlicht.

Durch weitere Versuche soll die Frage geklärt werden, ob sich im Porzellan nur Mullit bildet oder ob auch eine vorübergehende Bildung von Sillimanit möglich und nachzuweisen ist. —

Fleckenfreiheit und reinweiße Farbe gehören zu den Eigenschaften, die den Verkaufswert des Porzellans in hohem Maße mit beeinflussen. Da nun aber sämtliche Rohstoffe immer Verunreinigungen, vorzugsweise in Form von Eisenverbindungen, enthalten und ferner durch den Herstellungsgang leicht unerwünschte Beimischungen, die zu Fleckenbildung führen, in die Porzellanmasse gelangen können, geht von jeher das Bestreben dahin, einmal die nicht zu vermeidenden Verunreinigungen der Rohstoffe in ihrer Auswirkung auf die Färbung unwirksam zu machen (beispielsweise durch geeignete Feuerführung während des Brandes), sodann durch entsprechende Maßnahmen und Einrichtungen im Fabrikationsgange fleckenbildenden Zusätzen vorzubeugen oder sie zu beseitigen. Zu willkürlichen Verunreinigungen gehören in erster Linie Bestandteile des der Massenaufbereitung dienenden Wassers, metallische Abreibungen von Transmissionen und Lagern, Rostbildungen aus Rohren und sonstigen maschinellen Eisen Teilen u. dgl. Alle diese fabrikationspraktischen Eigentümlichkeiten, die die Rentabilität der Porzellanherstellung wesentlich beeinflussen, hat Prof. Dr. Hackeloer-Koebinghoff (Köppelsdorf) zur Zeit eingehend untersucht und unter Beigabe geeigneter Beseitigungsmaßnahmen mitgeteilt („Die Verunreinigungen des gebrannten Porzellans“). Unter Zugrundelegung seiner langjährigen betriebstechnischen Erfahrungen weist er an Demonstrationsobjekten eingehend die verschiedenen Quellen dieser Fabrikationsfehler nach. Er geht dabei zunächst von den Verunreinigungen der für die Porzellanmassen verwendeten Rohstoffe, wie Kaoline, Sande, Feldspate oder Pegmatite usw. aus. Weiterhin behandelt er die Beschaffenheit des zur Massenbereitung und in den Betrieben verwendeten Wassers, welches in vielen Fällen den Fabrikbrunnen oder anderen kleineren Wasserquellen entnommen wird. Sehr interessant wird über die Verunreinigung der Porzellanmassen bei sehr langem Lagern durch Einwirkung von Fadenalgen berichtet, welche in ihre Zellen durch Eisen verunreinigtes Alkali aufnehmen und so die Porzellanmassen verunreinigen. Endlich werden die Fehlerquellen behandelt, welche durch Einschluß von Kohlenstoff, infolge mangelhafter physikalischer Eigenschaften der Massen (in erster Linie ungenügender Mahlfeinheit) und unsachgemäßer Führung der Feuergase beim Brennen des Porzellans verursacht werden. —

Der Verzierung des weißen Porzellans durch Farben hat die wissenschaftliche Forschung schon von jeher besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Es kommen hierfür einmal farbige Glasuren, sodann Dekorationen unter und über der Glasur in Frage. Da sämtliche Porzellanfarben einer erheblichen Temperatur widerstehen müssen, bewegt sich ihre Auswahl in verhältnismäßig engen Grenzen, so daß es stets das Bestreben ist, diese Farbenpalette zu erweitern. Außerdem werden die Farben in ihrer Wirkung durch geringe Verunreinigungen wesentlich beeinflußt, und endlich muß berücksichtigt werden, daß durch den Brennvorgang eine erhebliche Wandlung in den Tönungen eintritt. Es wird demgemäß verständlich sein, daß das Studium der Zusammensetzung keramischer Farben, ihrer Anwendungsweise und ihres

Verhaltens im Feuer zu den wichtigen Aufgaben der Porzellanwissenschaft gehört.

Dient das Färben und Bemalen von Porzellan bei Kunst- und Gebrauchsgegenständen auch nur der Erreichung bestimmter künstlerischer Wirkung und damit der Werthebung des Stückes, so hat bei technischem Porzellan die Farbe eine besondere praktische Bedeutung. Beispielsweise werden Porzellanfreileitungsisolatoren für Überlandstrecken vielfach mit einer gefärbten Glasur versehen, die dem Isolierkörper eine Art Schutzfärbung (meist grün oder braun) verleihen sollen. Denn immer noch werden Fälle bekannt, bei denen Porzellanisolatoren durch Gewehrschüsse, die teils zufällig, teils aus Boswilligkeit abgegeben werden, zerstört werden, womit dann gewöhnlich eine längere Stilllegung des betreffenden Versorgungsgebietes verbunden ist. Rauher noch scheinen die Sitten in dieser Hinsicht im „wilden Westen“ zu sein, denn in den amerikanischen Abnahmebedingungen für Hochspannungsisolatoren sind sogar Prüfvorschriften für Schußfestigkeit enthalten, so daß die Porzellanfabriken dort teilweise mit besonderen Schießständen ausgerüstet sind. Allgemein bekannt dürften die farbigen Isolatoren für Hausinstallation sein (Wandschalter und andere) wobei bemerkt sei, daß die dort meist bevorzugte schwarze Tönung mit zu den schwierigsten keramischen Farben überhaupt gehört.

Dem Studium der keramischen Farben hat sich in letzter Zeit besonders die Staatliche Porzellanmanufaktur Meißen und ihr Chemiker Dr. W. Funk eingehend gewidmet. Letzterer teilt einiges über „Muffelfarben“ mit, das sind diejenigen Farbkörper, die auf das fertige, glasierte und gebrannte Porzellan aufgetragen werden und in einem neuen (Muffel-) Brände zur Entwicklung kommen. Unter Betonung der engen Beziehungen zwischen der Industrie feinkeramischer Waren und der keramischen Farbenfabrikation versucht er an Hand verschiedener Beispiele aus der Praxis nachzuweisen, daß die Industrie keramischer Farben auch heute noch von manchen Verbrauchern hinsichtlich ihrer Arbeitsmethoden und ihrer Erzeugnisse nicht mit dem richtigen Verständnis beurteilt wird. Er erörtert dann, welche Ansprüche an die Beschaffenheit keramischer Aufglasurfarben man mindestens stellen muß und welche man höchstens stellen darf, wobei er seine Ausführungen durch zahlreiche Betriebsproben belegt. Vor allem wird untersucht, warum die keramischen Aufglasurfarben im Vergleich zu den Anilinfarben gleicher Stellung im Farbkreise in vielen Fällen hinsichtlich ihres Farbtones weniger rein und klar sein können. Eine wesentliche Rolle spielen hierbei gewisse Zusätze, die die Farbgläser trüben, deren Anwesenheit aber aus verschiedenen Gründen notwendig ist. Zum Schluß wird die Herstellung der roten, besonders der sogenannten Goldpurpurfarben besprochen und vor allem betont, daß die deutsche feinkeramische Industrie nicht nötig habe, keramische Farben aus dem Auslande zu beziehen, da die deutsche Fabrikation den ausländischen Farben durchaus gleichwertige Erzeugnisse liefere und, soweit dies nötig erscheine und verlangt werde, sich gewiß auch noch weiter als bisher besonderen Wünschen der deutschen Feinkeramik anpassen werde. —

Zum Schluß sei es gestattet, noch kurz auf eine neue Arbeit hinzuweisen, die sich zwar nicht mit dem Porzellan selbst, indessen mit den wichtigsten und unentbehrlichsten Hilfsgeräten bei der Porzellanherstellung, den Brennkapseln, beschäftigt. Dem Wesen des Porzellans nach lassen sich die brennfertigen Stücke nicht einfach in den Ofen setzen, einmal wegen der dann zu geringen Raumausnutzung desselben, sodann kann man sie infolge der im Feuer erweichenden Glasur nicht, wie beispielsweise

Mauerziegel, einfach übereinander schichten. Schließlich müssen die Kapseln die Ware gegen Verunreinigungen, die bei dem Brennvorgange nicht zu vermeiden sind, schützen. Diese Hilfsgeräte sind demzufolge den verschiedenartigsten thermischen und mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt, so daß nur bestes und hochfeuerfestes Schamottematerial für ihren Aufbau verwendet werden kann. Da nun die zur Schamotte verwendeten Tone auch in den hier zu stellenden Bedingungen je nach ihrer Art und Vorkommen verschiedenartige Eigenschaften aufweisen, war es wichtig, durch systematische Untersuchungen diese Verhältnisse mit Rücksicht auf die Brauchbarkeit für Porzellanbrennkapseln zu klären. Weiter spielt dabei, neben der Auswahl der Tone, auch die Korngröße und Menge der Schamotte, die Aufbereitung der Masse und die Wirkung bestimmter Zusätze eine ausschlaggebende Rolle.

Über alle diese Sonderfragen ist bisher verhältnismäßig wenig gearbeitet worden; es ist demzufolge zu begrüßen, daß sich neuerlich Dr. J. Dornér, Meiningen, in eingehender Weise dieser mühevollen Aufgabe unterzogen hat. Seine Arbeit behandelt die Einführung zweckmäßiger Versätze für Schamottekapseln und gibt Richtlinien für die geeignete Aufbereitung der Masse. Weiter wird auch der richtigen sachgemäßen Herstellung der Kapseln im Fabrikationsgange besondere Aufmerksamkeit geschenkt. —

Zu den wichtigsten Problemen bei der Durchforschung der Vorgänge bei der Porzellanbildung gehört, neben den vorstehend behandelten Gebieten, (Rohstoffe und Zusammensetzung der Masse), auch die Erkenntnis der Erscheinungen im Hochfeuer des Glattofens. Über dieses Gebiet sind ebenfalls in den letzten Jahren verschiedene bemerkenswerte Forschungsarbeiten geleistet worden, so daß man sich schon verhältnismäßig weit an die restlose Klärung dieser Vorgänge herangearbeitet hat. Aus dem physikalischen Gemisch verschiedener Steine und Erden erfolgt im Feuer die chemische Reaktion zu der silicatchemischen Verbindung, die wir als Porzellan mit seinen spezifischen Eigenschaften bezeichnen. Aus diesen Beobachtungen heraus müssen auch die von Zeit zu Zeit auftauchenden Verfahren der „Porzellanherstellung auf kaltem Wege“ als Utopie bezeichnet werden. Es kann sich dabei immer nur um einen Ersatz, nie jedoch um ein echtes Porzellan im silicatchemischen Sinne handeln.

[A. 244.]

## Die Umsetzung von Chlor mit Wasserdampf zu Salzsäure bei Gegenwart von Kohle.

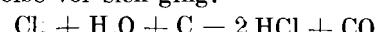
Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und

Dipl.-Ing. RICHARD DOMKE.

Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule  
Breslau.

(Eingeg. 13. Dez. 1925.)

Auf die Umsetzung von Chlor mit Wasserdampf bei Gegenwart von Kohle hat zuerst R. Lorenz<sup>1)</sup> 1895 hingewiesen. Er erhitzte ein Porzellanrohr, das mit grobkörniger Holzkohle oder Koks gefüllt war, auf ganz schwache Rotglut und leitete durch das Rohr ein Gemisch von Chlor und Wasserdampf. Die Gase setzten sich dabei quantitativ zu Salzsäure um, was nach seiner Ansicht in folgender Weise vor sich ging:



A. Naumann und F. G. Mudford<sup>2)</sup> wiederholten die Umsetzung, bestritten aber, daß sich fast aus-

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 10, 74 [1895].

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch. 10, 197 [1897].