

von dem komplizierten Zusammenwirken der stetigen Ausdehnung der Glasuren mit der bei Steingut stets unetigen Ausdehnung des Scherbens grundlegend gefördert.

Weiterhin seien noch die Arbeiten über verschiedene keramische Spezialmassen erwähnt, wie z. B. über Massen für künstliche Zähne, Bindmassen für Schleifscheiben, Massen für die Hochfrequenztechnik, hochfeuerfeste Massen u. dgl.

Es liegt in der Natur der Sache, daß die Versuchsanstalt als staatliche keramische Prüfstelle sich auch mit Prüfvorrichtungen eingehend beschäftigt. Auch auf diesem Gebiet sind neue Verfahren und Apparaturen aus ihr hervorgegangen. Es seien hier vor allem erwähnt die von R. Rieke schon 1906 konstruierten elektrischen Öfen mit Kohlegrießwiderstandserhitzung, die jetzt ganz allgemein zur Bestimmung der Feuerfestigkeit, der Druckfeuerbeständigkeit und zur Vornahme von Brenn- und Schmelzversuchen angewandt werden; ferner von W. Steger konstruierte Vorrichtungen zur Prüfung der Druckfeuerbeständigkeit, zur Messung der Wärmeausdehnung und der Spannung zwischen Scherben und Glasur und ein von R. Rieke und L. Mauve eingeführter Apparat zur vergleichenden Messung der mechanischen Widerstandsfähigkeit von Geschirren.

Es ist im Rahmen dieses kurzen Überblicks über die Entwicklung und die Tätigkeit der Versuchsanstalt natürlich nicht möglich, aller Arbeiten zu gedenken, die teils veröffentlicht wurden, teils zum Ausbau verschiedener Spezialfabrikationen dienten, die von der Versuchsanstalt betrieben werden, wie z. B. die Herstellung der Seger-Kegel, der elektrischen Kohlegrießöfen, von Öfen mit flammenloser Oberflächenverbrennung nach dem System Schnabel, einiger feuerfester Spezialmassen u. a.

Eine etwas eingehendere Würdigung muß jedoch die Lehrtätigkeit an der Versuchsanstalt finden.

Wenn auch das Haupttätigkeitsfeld der Versuchsanstalt die Erforschung aller keramischen Rohstoffe, Erzeugnisse, Prüfverfahren und Fabrikationsprozesse sowie die technische Förderung und Beratung der Industrie ist, so bestand doch schon zur Zeit ihrer Gründung das Bedürfnis, hier auch Chemiker in dem Spezialgebiet der Keramik auszubilden und ihnen Gelegenheit zu selbständigen keramischen Arbeiten zu geben. Anfänglich standen hierfür nur 1–2 Arbeitsplätze zur Verfügung, doch nahm die Zahl dieser Praktikanten — besonders von 1900 an — derartig zu, daß zeitweise 8–10 Arbeitsplätze benötigt wurden. So hatten bis zum Beginn des Krieges im Jahre 1914 rund 100 Herren aus der Industrie und von Hoch-

schulen diese Gelegenheit zur fachlichen Ausbildung und Weiterbildung benutzt.

Unter der Leitung von Otto N. Witt waren schon vor dem Kriege im Technologischen Institut der Technischen Hochschule Berlin einzelne keramische Arbeiten ausgeführt worden, und er selbst hielt eine Vorlesung über allgemeine Keramik, doch verfügte die Hochschule nicht über ein eigens für keramische Zwecke eingerichtetes Laboratorium. Wits Nachfolger, H. Reisenegger, der selbst der Keramik fernstand, setzte sich nach dem Kriege, gemeinsam mit maßgebenden Vertretern und Organisationen der keramischen Industrie, vor allem der 1919 gegründeten Deutschen Keramischen Gesellschaft, für die Schaffung eines keramischen Hochschulinstituts in Berlin ein, und so wurde die Versuchsanstalt im Jahre 1920 als *Keramisches Unterrichtsinstitut der Technischen Hochschule Berlin* anerkannt und gleichzeitig eine keramische Dozentur geschaffen, die R. Rieke übertragen wurde. Die hierdurch noch erweiterte Betätigung der Versuchsanstalt stellte hohe Anforderungen an die vorhandenen Räumlichkeiten und Einrichtungen, die nur allmählich befriedigt werden konnten; häufig wurden mehr Arbeitsplätze verlangt, als vorhanden waren.

Nach dem Tode von H. Hecht übernahm W. Steger von der Versuchsanstalt dessen Vorlesungen über keramische Technik neben seiner Vorlesung über Wärmewirtschaft in der Keramik, so daß nunmehr auch an keramischen Spezialvorlesungen den Studierenden mehr geboten wird als an andern Hochschulen.

Von 1920 an arbeiteten 102 Studierende und Gastteilnehmer, darunter 29 Ausländer, in der Versuchsanstalt, von denen 38 ihre Diplomarbeit und 22 ihre Dr.-Ing. Dissertation hier ausführten.

Die Versuchsanstalt hat durch ihre vielseitigen Forschungen auf technisch-wissenschaftlichem Gebiet, durch ihre Lehrtätigkeit sowie durch die Beratung der Industrie in den 60 Jahren ihres Bestehens zur Genüge bewiesen, daß ihre Gründung nicht nur einem dringenden Bedürfnis der damaligen Zeit entsprach, sondern daß gerade auch die heutige Zeit eines derartigen Instituts bedarf. Ihre Aufgaben sind nicht geringer geworden, und es bedarf keines besonderen Hinweises, daß sie gerade bei der Erforschung deutscher Rohstoffe und ihrer weitest gehenden Verwendung in unserer Industrie maßgeblich beteiligt ist, wie z. B. auch die Veröffentlichungen über Porzellane aus deutschen Kaolinen, über die Verwertung deutscher Serpentine zu feuerfesten Erzeugnissen u. a. beweisen. [A. 26.]

Ein italienisches Goldlusterrezept vom Ende des 14. Jahrhunderts

Von Dr. W. GANZENMÜLLER, Tübingen

Eingeg. 6. April 1938

Bereits Bode hat in seinem Werk „Die Anfänge der Majolikamalerei in Toskana“¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Bemalung der Fayence mit Goldluster in Italien nicht erst von Meister *Giorgio Andreoli* in Gubbio eingeführt worden ist, sondern daß sich in Florenz eine Reihe von Scherben mit feinem Goldluster gefunden hat, die sich von den spanisch-maurischen in der Form der Gefäße und in Glasur und Dekoration nicht unwesentlich unterscheiden. Zur Bestätigung der Tatsache, daß es sich hier um florentinische Erzeugnisse handle, bedürfe es allerdings noch gründlicher Vergleichung solcher Stücke mit zweifellos spanischer Ware. „Würde dadurch die Entstehung lustrierter Ware in Toskana wirklich festgestellt werden

können, so bliebe immer noch die Möglichkeit, daß spanische Töpfer sie in Florenz hergestellt hätten.“

Die Entscheidung der Frage, ob schon im 14. Jahrhundert Majolika mit Goldluster in Florenz hergestellt wurde oder ob *Giorgio Andreoli* diese Erfindung ein Jahrhundert später selbständig gemacht hat, kann aber auch auf einem anderen Weg als dem kunstgeschichtlicher Vergleichung gesucht werden. Man kann die gleichzeitigen Rezeptsammlungen daraufhin durchsehen, ob sich nicht Vorschriften für die Herstellung von Goldluster darin finden, und wenn ja, untersuchen, wie diese sich zu den maurischen verhalten. In der Tat finden wir einige wenige Rezepte dieser Art. Das älteste steht in einem von *Milanesi* herausgegebenen Traktat, der hauptsächlich Glassätze enthält und lautet folgendermaßen:

¹⁾ W. Bode: Die Anfänge der Majolikamalerei in Toskana, 1911, S. 22.

A fare le invetriature delle scodelle di maiolica.

Prendi el vassello di terra secco che vuoi dipignere, secondo fanno quelli di Maiolica: prima danno al vassello che vogliono depignere per suo fondamento il cofollo, che si fa il piombo bene macinato, e questo meteno per tempera a fondamento degli altri colori, che senza esso non fonderebbono nè sariano lucenti si bene. Al colore che pare oro pigliano orpimento macinato e uno poco d'ariento fine limato sottile; e ragiona che a una uncia di orpimento mette(re) dr. uno d'ariento fine, e torre dell'acqua entrovi dell sopradetto cofollo e stemperare il detto orpimento e ariento fine sotilmente macinato insieme con tutte queste cose, e con un penello depignere in su il vaso quelli lavori vi vuoi. Et a mettere l'azuro, non bisogna mettere se non el saffaro che fa el vetro azzuro, e per lo somigliante ogni altro colore, come si fa qui tra noi; e metti in fornace: e penso verrà fatto, secondo Benedetto di Baldassare Ubriachi, cittadino fiorentino³⁾.

Die Glasuren der Majolikaschüsseln zu machen.

Nimm das trockne irdene Gefäß, das du bemalen willst, wie die von Majolika es machen: zuerst geben sie dem Gefäß, das sie bemalen wollen, auf seinem Grund die Glasur, die das fein verkleinerte Blei gibt, und diese legen sie in der (richtigen) Mischung als Grund für die anderen Farben, die ohne sie nicht schmelzen würden und nicht so leuchtend wären. Zu der Farbe, die Gold scheint, nehmen sie Auripigment und ein wenig feines Silber klein gefeilt; und rechne, daß man auf eine Unze Auripigment ein Drachme feines Silber nimmt und daß man Wasser unter die Glasur mischt und das erwähnte Auripigment und fein gemahlene Feinsilber mit all diesen Dingen zusammen vermischt und mit einem Pinsel auf das Gefäß malt, was man will. Und um Azur anzubringen, braucht man nur Zaffer zu nehmen, der das Glas blau macht, und ebenso alle anderen Farben, wie man es hier bei uns macht; und tu es in den Ofen: und ich denke, es wird werden, nach Benedetto di Baldassare Ubriachi, einem Florentiner Bürger.

Der hier genannte *Benedetto* war ein unehelicher Sohn des *Baldassare*, der durch Privileg vom Jahr 1389 legalisiert wurde³⁾. Durch diesen Nachweis ist die Verlegung unseres Rezepts ans Ende des 14. Jahrhunderts gesichert. Der Verfasser des ganzen Traktats, wie *Milanesi* meint, ist *Benedetto* freilich nicht, das beweist gerade die Art, wie er als Quelle für ein bestimmtes Rezept angeführt wird. Ähnliche Hinweise auf den Urheber finden sich auch in anderen Vorschriften unseres Traktats.

Ein weiteres Rezept findet sich in einer von *Merrifield* herausgegebenen Handschrift des 15. Jahrhunderts, ist aber nach der Herausgeberin ein Zusatz „und daher vielleicht später niedergeschrieben“⁴⁾.

A fare colore doro per pignare vase de terra primo vitriate.

Recipe argento puro calcinato et abruciato cum alume de arsenico sulphoro parte tre de calcina guace de ova parte una tutta cum chiara d'ova mesticca cum sugo de celidonia e distempera cum gomarrabico et pigne luase innante che se cocano.

Goldfarbe zu machen zum Bemalen glasierter irdener Gefäße.

Nimm reines, mit „Alaun“ calciniertes und erhitztes Silber, Arsenik-Schwefel drei Teile, Kalk von Eierschalen einen Teil, in Eiweiß eingetaucht, vermisch es mit Schöllkrautsaft und rühr es mit Gummi arabicum an und bemal damit die Gefäße, ehe sie gebrannt werden.

Schließlich gibt *Piccolpasso* in seiner Schrift über die Töpferkunst die beiden folgenden Rezepte für Majolika-rot (Rosso da maiolica):

| | A | B |
|-----------------------------------------|---|---------|
| Terra rossa (roter Ocker) | 3 | 6 Unzen |
| Bolo arminto (eisenhaltiger Ton) | 1 | 0 Unzen |
| Ferretto di Spagna (Kupfersulfür) | 2 | 3 Unzen |
| Cinabrio (Zinnober) | 0 | 3 Unzen |

³⁾ G. *Milanesi*, Dell'Arte del vetro per musalco tre trattatelli dei secoli XIV e XV in: Scelta di curiosità letterarie Bologna 1864. Tratt. II, 40.

⁴⁾ *Milanesi*, Vorrede S. XI.

⁵⁾ *Merrifield*: Original Treatises on the art of painting (1849) I, Nr. 322.

Zu dem Versatz B kommt noch ein carlinocalciniertes Silber, das Ganze wird mit „rotem“ Essig angemacht und damit das Gefäß bemalt⁵⁾.

Daß die Italiener tatsächlich die maurische Technik der Lusterherstellung sich angeeignet haben, geht deutlich aus einem Vergleich der italienischen Rezepte mit einem noch erhaltenen maurischen hervor. Dieses wurde 1785 auf amtliche Anforderung von dem Alkalden von Manises, dem alten Mittelpunkt spanisch-maurischer Keramik, nach Madrid geschickt. Nach dem Schrüh- und dem Glasurbrand werden die Gefäße mit einer Masse bemalt, die aus folgenden Stoffen besteht:

| | |
|----------------|-----------------------|
| Kupfer | 3 Unzen |
| Silber | 1 Peseta |
| Schwefel | 3 Unzen |
| Ocker | 12 Unzen |
| Essig | 1 azumbre (= 2 Liter) |

Man legt zunächst etwas gemahlene Schwefel und zwei Kupferstückchen auf einen Metallöffel, dazwischen eine Peseta und bedeckt wieder mit Schwefel und Kupfer. Dann hält man den Löffel so lange über das Feuer, bis der Schwefel ganz verbrannt ist. Nach dem Erkalten mahlt man die Masse sorgfältig, mischt ihr Ocker bei und den Abfall, der sich beim Waschen der fertig gebrannten Lusterware bildet, und brennt den so entstandenen Teig 6 Stunden lang im Ofen während des Schrühbrandes. Die gebrannte Masse zerstoßt man im Mörser und mahlt sie einige Stunden lang mit Essig in einer Handmühle⁶⁾.

*Franchet*⁷⁾ gibt folgende Unrechnung für die spanisch-maurische und die italienischen Vorschriften:

| | span.-maurisch | italienisch |
|--------------------|----------------|-------------|
| | | a b |
| Roter Ocker | 71,98 | 66,67 49,49 |
| Silbersulfid | 1,15 | — 1,03 |
| Kupfersulfür | 26,87 | 33,33 24,74 |
| Zinnober | — | — 24,74 |

Die Silber- und Kupfermengen des maurischen und des italienischen Rezepts entsprechen sich also, nur ist ein Teil des Ockers durch Zinnober ersetzt. Die Vorschrift B bei *Piccolpasso* läßt sich daher ohne weiteres auf die spanisch-maurische zurückführen.

Anders steht es mit den von *Milanesi* und von *Merrifield* mitgeteilten Rezepten. Beide verwenden Schwefelarsen (Auripigment), was auf das maurisch-spanische Rezept nicht zurückgehen kann. Wohl aber wissen wir auf Grund neuester Forschungen⁸⁾, daß die persische Fayencetechnik in ihrer besten Zeit Schwefelarsen für Metall-Luster verwendet hat. Das im Jahre 1301 von einem gewissen *Abdallah al Qasani* verfaßte Buch über Edelsteine und Spezereien enthält in seinem Schlußkapitel eine genaue Beschreibung der persischen Fayencetechnik. Hierin heißt es:

„Glasur von zwei Feuern. Gelben und roten Arsenik 1½ Man, Silber- oder Goldmarkasit 1 Man, gelben Vitriol aus Tabas ein Batman, verbranntes Kupfer ¼ zu Teig gerührt wird zerstoßen. Ein Viertel davon wird mit 6 Dirham von reinem verbrannten und zerkleinerten Silber auf einem Reibstein zweimal 24 Stunden zerrieben, bis es äußerst fein geworden ist. Dann löst man mit etwas Traubensirup (oder Essig) auf und bemalt damit die Werkstücke und setzt sie nochmals in einen zweiten, dafür hergerichteten Brennofen und gibt dreimal 24 Stunden Feuer mit schwachem Rauch, damit sie die „Farbe von zwei Feuern“ annehmen. Und wenn sie kalt geworden sind, nimmt man sie heraus und reibt sie mit feuchter Erde ab, dann kommt eine Färbung wie Gold heraus. Andere Leute fügen dieser Glasur gewisse Zuschläge, wie Mennige und Grünspan, bei, doch tut an Stelle alles dessen einfacher Blutstein mit verbranntem Silber den gleichen Dienst“⁹⁾.

⁵⁾ *Piccolpasso*: I tre libri dell'arte del vasaio (1548). Hrsg. von G. Vanzolini. Pesaro 1879. S. 36.

⁶⁾ L. *Franchet*, Etude sur les dépôts métalliques obtenus sur les émaux et sur les verres (lustres et reflets métalliques) in: Annales de Chimie et de Physique [8] IX, 40 ff. [1906].

⁷⁾ Ebenda, S. 44.

⁸⁾ H. *Ritter*, J. *Ruska*, F. *Sarre*, R. *Wunderlich*, Orientalische Steinbücher und persische Fayencetechnik. Istanbul Mitt. Heft 3 [1935].

⁹⁾ Ebenda S. 47.

Daß wir kein spanisches Rezept besitzen, das dem des *Benedetto* entspricht, ist wohl nur Zufall. Zweifellos ist die Verwendung von Auripigment auch in Spanien üblich gewesen, wir haben keinen Grund, dem Zeugnis des *Benedetto* zu mißtrauen. Leider enthält unser Rezept ebensowenig eine Vorschrift über die Behandlung des Feuers, wie das maurische von Manises. Und doch lag hier, wie auch *Piccolpasso* bezeugt, ein wesentliches Geheimnis der Kunst⁹⁾. *Franchet* hat es gelöst: Man brannte mit reduzierendem Feuer¹⁰⁾. Während nach *Piccolpasso* die gewöhnlichen Fayencegefäße in Kapseln gebrannt wurden, setzte man die mit Lüster zu versehenden Stücke ohne Kapseln in einen besonderen Ofen, dessen Feuerstelle von zwei sich kreuzenden Bogen überwölbt war. Darauf setzte man ein kreisrundes, mit Löchern versehenes Tongefäß, in das man die Stücke einlegte. Das Anheizen geschah mit Pfählen oder trockenen Weidenzweigen, nach 3 h nahm man Ginster. Die Werkstücke wurden nach dem Brennen in einen Kübel mit Lauge gelegt, mit einem Wolltuch und dann mit Asche, wieder mit Hilfe eines Tuches, abgerieben, wodurch ihre ganze Schönheit zum Vorschein kam.

Bemerkenswerterweise hat diese Behandlung ihre Parallele in dem persischen Rezept. Auch hier ist die Rede von einem zweiten dafür hergerichteten Ofen, dessen (reduzierend wirkender) Rauch ausdrücklich erwähnt wird. Auch hier ist von der Verwendung von Kapseln keine Rede, während für den gewöhnlichen Glasurbrand ausdrücklich vorgeschrieben wird, jedes Stück in einer tönernen Kapsel mit passendem Deckel zu brennen.

Welcher Brennstoffe man sich in Persien und Spanien zur Unterhaltung des reduzierenden Feuers be-

¹⁰⁾ *Franchet*, S. 46 und 53ff.

diente, teilen uns die betreffenden Rezepte nicht mit. Für Spanien dürfen wir annehmen, daß es der von *Piccolpasso* erwähnte Ginster war. Gegen Ende des 14. Jahrhunderts hatte nämlich der Herzog von Berry aus Valencia einen maurischen Töpfer kommen und in Poitiers Fliesen mit Metall-Lüster herstellen lassen. Aus dessen noch vorhandenen Rechnungen geht hervor, daß auch er Ginster zum Brand verwendete¹¹⁾. Ja, der Gebrauch des Ginsters hat sich bis in neueste Zeit gehalten, recht bezeichnend für die Zähigkeit, mit der solche rein empirisch gefundenen Vorschriften in den Kreisen der Handwerker überliefert und bewahrt zu werden pflegen¹²⁾. Der Ginster ist zur Erzeugung einer reduzierenden Flamme deswegen von Vorteil, weil er nach *Franchet* unter reichlicher Rauchentwicklung verbrennt. Unbedingt notwendig ist er aber nicht: wie *Franchet* nachgewiesen hat, können Teer, Petroleum, Öle und unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln auch Leuchtgas ebensogut verwendet werden.

Es ergibt sich somit, daß Fayence mit Goldlüsterglasur in Italien bereits Ende des 14. Jahrhunderts hergestellt worden ist. Das dabei geübte Verfahren (Verwendung von Silber, das zusammen mit Ocker oder Auripigment und Kupfersulfur unter Verwendung von Wasser, Essig, Gummi arabicum oder Traubensirup aufgetragen und in besonderen Öfen mit reduzierender Flamme gebrannt wurde) geht auf das in Persien und im maurischen Spanien geübte zurück. [A. 25.]

¹¹⁾ *Franchet*, S. 55.

¹²⁾ Ebenda S. 54.

¹³⁾ Ebenda S. 56.

Analytisch-technische Untersuchungen

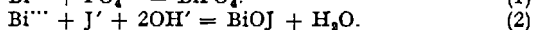
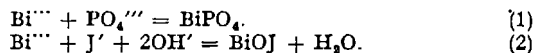
Eine neue titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure

Von Dr. WERNER RATHJE

Aus dem Institut für Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie der Universität Berlin

Eingeg. 25. März 1938

Die neue Methode beruht auf folgendem Reaktionsmechanismus: Die auf Phosphorsäure zu untersuchende saure Lösung wird mit Kaliumjodid versetzt und mit einer Wismutsalzlösung bekannten Gehaltes titriert. Hierbei treten die Wismutionen mit den Phosphationen zu Wismutphosphat zusammen (Gl. 1), das auch in verdünnten starken Säuren schwerlöslich ist. Der erste Überschuß an Wismutionen bildet mit Jodionen weniger schwerlösliches Wismutoxyjodid (Gl. 2), das durch seine rote Farbe den Endpunkt der Titration anzeigt.



Die gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in saurer Lösung ist in der älteren Literatur¹⁾ beschrieben und wurde vor der Ausarbeitung der Phosphorsäurebestimmung mit Ammoniummolybdat häufiger angewendet. Die Methode hat sich aber nicht einführen lassen, da durch den bei der gravimetrischen Bestimmung notwendigen Wismutsalzüberschuß oft die Bildung von schwerlöslichen Salzen verursacht wird, die mit dem Wismutphosphatniederschlag zusammen ausfallen und die Ergebnisse leicht zu hoch werden lassen.

¹⁾ *Chancel*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 50, 416 [1860]; 51, 883 [1860].

Für die Wismutanalyse ist nach *L. Moser*²⁾ das Wismutphosphat die bei weitem beste Wägungs- und Bestimmungsform, da es, wie besonders *L. Rügheimer* u. *E. Rudolfs*³⁾ zeigten, genau der theoretischen Zusammensetzung entspricht. Die Schwerlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure geht aus folgender Tabelle hervor, die von *L. Kürthy* u. *H. Müller*⁴⁾ aufgestellt wurde:

Tabelle 1.
Löslichkeit von Wismutphosphat in Salpetersäure.

| Konzentration der Salpetersäure | Löslichkeit des Wismutphosphates (g Bi in 1000 cm ³) |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 0,4 n | 0,082 |
| 0,8 n | 0,22 |
| 1,2 n | 0,54 |
| 1,6 n | 0,96 |
| 2 n | 1,96 |

Von *J. Harms* u. *G. Jander*⁵⁾ wurde vor kurzem eine Leitfähigkeitstiteration der Phosphorsäure ausgearbeitet, die ebenfalls auf der Schwerlöslichkeit des Wismutphosphates beruht.

²⁾ Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen. Stuttgart 1909, S. 43.

³⁾ *Liebigs Ann. Chem.* 339, 349 [1905].

⁴⁾ *Biochem. Z.* 147, 378 [1924].

⁵⁾ Diese Ztschr. 49, 106 [1936].