

Fortschritte der Keramik seit 1926

Von Dipl.-Ing. Dr. phil. W. FUNK

M e i ß e n

Sein mehr als achtzig Jahren ist die Frage nach der Natur der Tone (1, 3) Gegenstand der Untersuchung und damit hat sich auch die Forschung in der Berichtszeit besonders eingehend beschäftigt*. Die Schwierigkeiten waren groß, weil die Tone aus überaus feinen Teilchen bestehen, zu deren genauer Untersuchung die früher benutzten Verfahren nicht ausreichten; inzwischen sind aber die Verfahren mechanischer, physikalischer, chemischer und petrographischer Art mehr und mehr verfeinert und erweitert worden. In Anlehnung an bodenkundliche und petrographische Forschungen ging die Keramik daran, immer tiefer in das Wesen der Tone einzudringen. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse kommen auch den praktischen Bedürfnissen zugute, denn die Zusammensetzung der Tone nach Art und Korngröße ihrer mineralischen Bestandteile und ihre hiermit im Zusammenhang stehenden Eigenschaften beeinflussen sowohl das Verhalten beim Verarbeiten im rohen Zustand als auch beim Brennen, und die Industrie stellt in bezug auf die Auswahl ihrer Rohstoffe heute weit höhere Ansprüche als früher. In mühevoller Kleinarbeit hat die Tonforschung im letzten Jahrzehnt den Weg ausfindig gemacht, der ihr ermöglichen wird, für die keramische Praxis eine systematische Einteilung der Tone nach bestimmten Typen aufzubauen.

Die Tone enthalten überwiegend mikroskopisch nachweisbare Bestandteile, deren Korngröße allerdings sehr mannigfaltig sein und in dem gleichen Ton zwischen 100 und 0,01 μ schwanken kann, außerdem aber auch submikroskopische Teilchen, zu deren Nachweis die Röntgenanalyse in Form des Pulververfahrens vorläufig das sicherste Mittel ist. Die genaue Untersuchung der mikroskopisch feststellbaren Teilchen wird erst dadurch möglich, daß man die einzelnen Korngrößengruppen eines Tons für sich untersucht. Zu diesem Zwecke mußten geeignete Aufbereitungsverfahren und aufschlußreiche Ermittelungs- und Darstellungsweisen für die Korngrößenverteilung, d. h. die Gehalte der Tone an bestimmten Teilchengrößen ihrer Bestandteile, ausgearbeitet werden.

Die Verfahren zur Ermittlung der Teilchenfeinheit sind in den beiden letzten Jahrzehnten wesentlich verbessert worden (2). Zu den früher neben der Siebung in den meisten keramischen Laboratorien benutzten, als „Schlämmanalyse“ bezeichneten Verfahren von Schöne und Schulze bzw. Schulze-Harkort, die etwas zeitraubend und umständlich sind, traten die genaueren Verfahren der Sedimentationsanalyse, zuerst das Fallrohrverfahren nach Wiegner-Geffner, welches in der Abänderung von R. Lorenz durch die photographische Aufzeichnung der Korngrößenzusammensetzung rasche Vergleiche gestattet und vor allem für wissenschaftliche Arbeiten zu empfehlen ist. Zuverlässige Bestimmungen sind mit diesem Verfahren bis zu etwa 3 μ abwärts möglich, während sich mit den oben erwähnten Schlämmverfahren nur Teilchen im Bereich von etwa 20 μ aufwärts erfassen lassen. Bei den Verfahren der Pipetteanalyse in der Ausführung von A. H. M. Andreasen, H. Lehmann, E. H. Vinther und M. L. Lasson und anderen erfaßt man die Konzentrationsänderungen von Tonsuspensionen durch Absaugen mit der Pipette. Der Meßbereich des Apparates liegt zwischen 0,5 und 60 μ . Ein anderes, genau und schnell arbeitendes Verfahren zur Korngrößenbestimmung durch Ermittlung des spezifischen Gewichts einer wäßrigen Boden- oder Tonaufschwemmung ist das Aräometerverfahren von A. Casagrande, in Amerika auch als „Hydrometerverfahren“ bekannt.

Die mikroskopische Untersuchung der Korngrößengruppen der Tone wird ergänzt und kontrolliert durch die chemische Analyse. Hierbei leistet die Bestimmung der Wasserbindung, des Wasseraustritts bei Temperatursteigerung und seiner Umkehrbarkeit, der Thixotropie und der Oberflächeneigenschaften der Tone gute Dienste, ebenso auch die ihres Basenaustauschvermögens (s. u.).

Auf Grund der neueren Forschungen unterscheidet man heute die Tone im weiteren Sinne, die natürliche Gesteine darstellen und aus Resten der mechanischen Verwitterung,

Inhalt: 1. Ergebnisse der allgemeinen Forschung auf keramischem Gebiet. — 2. Fortschritte in der Rohstoffaufbereitung, Zusammensetzung und Zubereitung der Massen sowie beim Brennen der geformten Erzeugnisse. — 3. Fortschritte und Neuerungen in der Herstellung einzelner keramischer Erzeugnisse. (Hier auch Prüfung der Roh- und Werkstoffe.)

Neubildungen verschiedener Art und biogenen Teilen bestehen, und die Tonminerale im engeren Sinne, d. i. eine Gruppe von Mineralien, die sich vor allem in den feinkörnigen Anteilen der Tone (Teilchendurchmesser < 2 μ) finden, und die zum Teil ausschließlich mineralische Gemengeanteile der Tone, insbes. der technisch wichtigen, d. h. der keramischen Tone sind.

Als wesentlichere und genau festgestellte Tonminerale sind folgende zu nennen (1, 3):

Kaolinit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;

Montmorillonit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in H_2O . Bei lufttrocknem Montmorillonit liegt m zwischen 4 und 5. Montmorillonit ist ein weitverbreitetes quellbares Mineral und der hauptsächliche Bestandteil der Bentonite und Bleicherden, Walkerden und Fullerden. In jüngster Zeit ist Montmorillonit auch in zahlreichen anderen Tonen, Mergeln usw. gefunden worden. Bentonit enthält stets mehrere Prozent an FeO , CaO , MgO und Alkalien beigegeben.

Anhangweise erwähnt sei noch der

Halloosit. Er besitzt etwa die Zusammensetzung wie der Kaolinit. Eine ähnliche Rolle wie dem Kaolinit und Montmorillonit kommt dem Halloosit in den Tonen nicht zu.

Sonstige Bestandteile der Tone im engeren Sinne sind die als Verwitterungsreste zu bezeichnenden Mineralien, also vor allem Quarz, Feldspat und Glimmer.

Wertvolle Erkenntnisse sind auf Grund der seit Jahren auf die Erforschung der Sorptionsverbindungen des Bodens angewandten und dann auf die keramisch wichtigen Tone übertragenen elektrochemischen Theorie der Kolloide erhalten worden (3), besonders in bezug auf die Wasserbindungs-fähigkeit in Abhängigkeit von den an der Oberfläche der Tonpartikel adsorbierten Kationen und das Basenaustauschvermögen der Tone. Der Basenaustausch ist eine Reaktion der dissoziationsfähigen Gitteroberflächen der Tonteilchen. Die Basenaustauschfähigkeit der Tone hängt von ihrer Zusammensetzung ab. Der Basenaustausch wird bewirkt durch Zusatz von Elektrolyten bei geeigneter Auswahl und Konzentration.

Die Art und Menge der auf der Oberfläche der kolloiden Tonteilchen austauschfähig gebundenen Ionen beeinflußt wesentlich das Verhalten der Tone bei der Verarbeitung im rohen Zustand. Alle technisch wichtigen Eigenschaften der keramischen Tone, wie Plastizität, Trockenschwindung, Trockenfestigkeit usw., hängen von der Wasserbindungs-fähigkeit der an der Oberfläche der Tonteilchen adsorbierten Kationen ab. Durch Veränderung der Komplexbelegung der Kaoline und Tone ist eine weitgehende Beeinflussung ihrer Fleißbarkeit, Gießfähigkeit, Trockenschwindung, Bruchfestigkeit möglich. Auch die plastischen Eigenschaften der Tone sind von der Summe der adsorbierten Basen und ihrer chemischen Natur abhängig.

So haben die neuen theoretischen Vorstellungen den Nutzen gehabt, daß die in der Praxis in den mit Wasser gemischten Tonen sich abspielenden verwickelten Vorgänge besser erkannt und leichter beherrscht werden können. Bei quantitativer Kenntnis der Komplexbelegung mit Kationen läßt sich z. B. leicht entscheiden, ob gewisse Tone überhaupt gießfähig sind bzw. verbessert werden können. Die Theorie bestätigt ferner die praktisch bereits erkannte Unbrauchbarkeit der Wasserstoffionenkonzentration für die Betriebskontrolle keramischer Gießschlicker. Die Reaktion der Gießschlicker, ausgedrückt in pH-Ziffern, ist also kein allgemeines Kennzeichen für ihre Eignung. Sicherlich wird es für jeden einzelnen Ton eine günstigste pH-Ziffer in bezug auf den Gießvorgang geben, sie wird aber je nach dem Bau der Komplexe bei jedem Ton ganz verschieden liegen. Dagegen ist die Regelung der pH-Ziffer für das wirtschaftliche Schlämmen von Kaolinen und Tonen, d. h. zur Erzielung der höchsten Ausbeute an hochwertigem Schlämigung bei geringstem Aufwand an Betriebsmitteln und Zeit, von Bedeutung. Wie die praktischen Erfahrungen amerikanischer Forscher gezeigt haben, lassen sich auch bei der Verarbeitung von Tonen im plastischen Zustand auf der Ziegelpresse günstigere Ergebnisse in bezug auf die Erhöhung der Bildsamkeit und Formbarkeit, besseres Gefüge der Formlinge,

* Auf das einschlägige Schrifttum kann nur soweit als unbedingt notwendig hingewiesen werden, wobei vorwiegend auf Veröffentlichungen deutscher Verfasser Bezug genommen wird. Aus den angegebenen Quellen wird dann meistens Näheres über andere den gleichen Gegenstand betreffende Arbeiten zu ersehen sein.

größere Dichte und höhere Festigkeit der gebrannten Erzeugnisse dadurch erzielen, daß man durch Zusatz bestimmter Mengen Natriumcarbonat in wässriger Lösung zur Tonmasse ihre pH-Ziffer innerhalb gewisser ziemlich enger Grenzen regelt.

Eine weitere Nutzanwendung der auf diesem Gebiet der Tonforschung gewonnenen Erkenntnisse für die keramische Praxis ist die Einführung von Bentonit in keramische Arbeitsmassen. So ist es gelungen, gewisse in der Steingut- und Steinzeugindustrie benutzte hochfette Tone, die zum Teil nur noch spärlich vorhanden sind, durch geeignete Mischungen von billigem Rohkaolin mit Bentonit zu ersetzen und auf diese Weise hochplastische und gut verarbeitbare Massen mit großer Trockenfestigkeit zu erhalten. Der Bentonit zeichnet sich durch hohen Gehalt an Montmorillonit aus, dessen Gitter so große Dissoziationsfähigkeit besitzt, daß bei gleicher Feinheit die Werte seiner Sorptionskapazität die der keramischen Kaoline und Tone um das 10—20fache übertreffen. Dementsprechend ist auch das Wasserbinde- und damit das Quellvermögen des Bentons besonders groß, wodurch seine große Einbindekraft und verfestigende Wirkung erklärt wird. Ca-Bentonit steigert die Bildsamkeit sonst unplastischer Stoffe erheblich mehr als die bisher für diesen Zweck benutzten hochplastischen feuerfesten Tone oder Ballclays, deren Einfuhr hierdurch entbehrlich wird. Umfangreiche Lager des erforderlichen Bentonits sind in Deutschland vorhanden.

Zur Messung der maximalen Wasseraufnahme von Tonen und anderen pulverförmigen Stoffen oder Massen bedient man sich für Laboratoriumsversuche vorteilhaft auch bei keramischen Arbeiten des Ansauggerätes von Schmid u. Enslin (4).

Auf anderen Gebieten der Tonforschung gesammelte Erkenntnisse wurden in der Berichtszeit weiter ausgebaut (1, 3). Dies gilt vor allem für die Verwendung der Humusstoffe als Schutzkolloide zur Erhöhung der Plastizität keramischer Massen sowie als Zusatz bei der Tonverflüssigung zur Verbesserung ihrer Gießfähigkeit. Die Humusstoffe sind in verschiedenen Tonen von Natur aus enthalten oder werden gelegentlich auch künstlich zugesetzt.

Wie festgestellt wurde, ist es der alkalilösliche Humus, der die Gießfähigkeit günstig beeinflußt. Durch Zusatz von Tonen, die alkalilösliche Humusstoffe enthalten, kann man die Gießbarkeit mancher Kaoline wesentlich verbessern.

Neben der Humussäure haben sich auch andere organische Stoffe als Zusätze zum Gießbarmachen von Tonen als geeignet erwiesen, vor allem Piperidin und Äthylamin, doch ist ihre praktische Verwendung trotz gewisser technischer Vorteile, die sie bieten, bisher an ihrem hohen Preis gescheitert.

Mit der Erforschung der Rohstoffe stehen die vom nationalwirtschaftlichen Standpunkt aus wichtigen Bestrebungen in engem Zusammenhang, ausländische keramische Rohstoffe durch einheimische zu ersetzen. Die Deutsche Keramische Gesellschaft errichtete deshalb im Jahre 1927 einen Rohstoffausschuß (5), dessen Aufgabe darin besteht, die in Deutschland vorhandenen Lagerstätten aller keramischen Rohstoffe zu erforschen, deren physikalische und chemische Eigenschaften zu ermitteln und die Grenzwerte für die Eigenschaften der Rohstoffe, wie sie für die industriellen Bedürfnisse zur Lieferung kommen, festzulegen. Die D.K.G. gibt auf Grund dieser Arbeiten Rohstoffkarten für alle Teile des Reiches heraus, so daß in absehbarer Zeit ein geschlossenes Kartensystem der deutschen keramischen Rohstoffe für die Industrie und Praxis vorliegen wird, und im Anschluß hieran Eigenschaftsblätter für die verschiedenen wichtigen Rohstoffe, vor allem die Kaoline und Tone, die erhebliche Sicherheit in bezug auf die Beschaffenheit dieser Rohstoffe bieten.

Neben der in jeder Hinsicht umfassenden Kenntnis aller deutschen Lagerstätten von Steinen und Erden steht als ebenso wichtige Forderung der wirklich sach- und plangemäße Abbau der zur Verfügung stehenden Rohstoffe und ihre nach gleichen Gesichtspunkten vorzunehmende Aufbereitung. Der Erreichung dieses Ziels dient das im Jahre 1934 gegründete Deutsche Forschungsinstitut für Steine und Erden in Köthen (6), das eine geologisch-wirtschaftliche, eine gewinnungstechnische und eine veredelungstechnische Abteilung umfaßt.

Wie nutzbringend diese von der Deutschen Keramischen Gesellschaft und dem Deutschen Forschungsinstitut für Steine und Erden im letzten Jahrzehnt unternommenen Arbeiten sich inzwischen ausgewirkt haben, bedarf in einem Bericht, der in der Kriegszeit erscheint, keines besonderen Hinweises. Die Erlangung der Rohstofffreiheit wurde der deutschen keramischen Industrie dadurch erleichtert, daß nach der Einverleibung des Sudetenlandes ins Reich

im Jahre 1938 ihr nunmehr auch die dortigen Lagerstätten an Rohstoffen, besonders an hochwertigen Tonen und Kaolinen, zu den gleichen Bedingungen zur Verfügung stehen wie im Altreich.

In dem Bestreben, die inländischen Bodenschätze weitgehend auszunutzen, hat man für gewisse Roh- und Abfallstoffe, die im ursprünglichen Deutschland vorhanden sind, aber bisher als unverwendbar angesehen wurden, neuerdings ebenfalls geeignete Verwendungsweisen gefunden. Ein Beispiel hierfür ist die bereits erwähnte Einführung deutscher Bentonite in keramische Massen als Ersatz für ausländische hochplastische feuerfeste Tone. Einen anderen Fall stellt die Verwendung gewisser beim Schlamm von Rohkaolin anfallender Halden- oder Schlämmsande in Porzellans- und Steingutmassen und -glasuren dar an Stelle anderer Kieselsäure-Rohstoffe, vor allem von Gangquarz, Quarzsand und Quarziten (7).

Schon seit Jahren laufen in Deutschland Bestrebungen, die Aufbereitung der nichtmetallischen nutzbaren Mineralien und Gesteine durch Einführung neuer Verfahren leistungsfähiger und wirtschaftlicher zu gestalten und so zu einer erweiterten Verwendung zu gelangen (8). Auch in den Vereinigten Staaten von Amerika hat man systematische Arbeiten auf diesem Gebiete vorgenommen.

Das Augenmerk wurde hierbei zunächst auf die Verwertung feldspatquarzhaltiger Gesteine gerichtet. Heute kann die Aufbereitungsfrage für die deutschen Feldspatgesteine als gelöst angesehen werden. Es bedarf aber bei der Auswahl der Feldspatgesteine für die Aufbereitung zum Zwecke der Feldspatgewinnung von Fall zu Fall der technischen Überprüfung, um auf Grund deren die Wirtschaftlichkeit prüfen und die Frage klären zu können, ob diese Aufbereitung günstiger durch Magnetscheidung oder durch Schaumflotation oder durch Verbindung beider Verfahren zu geschehen hat. Hinsichtlich der Aufbereitung von Kaolin und Ton ist man zu dem Ergebnis gekommen, daß vorerst die Schlammung auch weiterhin noch die hauptsächlich angewandte Aufbereitungsweise bleiben wird, doch kann auf Grund der bisher teils bei Versuchen, teils im Betriebe erzielten Erfahrungen gesagt werden, daß bei Umstellung und Errichtung neuer Aufbereitungsanlagen die Schlammung mit der Herdaufbereitung, der Reinigung mittels Zentrifugen neuer Bauart oder auch der Flotation kombiniert werden oder eins der zuletzt genannten Verfahren als alleiniges zur Anwendung kommen wird. Mit solchen Apparaten wird es auch möglich sein, größere Kaolinmengen auf weit kleinerem Raum durch die Aufbereitung zu verfeinern, was beachtlich ist im Hinblick darauf, daß Kaolin nicht nur ein keramischer Rohstoff ist, sondern auch in der Papierindustrie verwendet wird.

Auch für die Veredelung anderer Bodenschätze haben diese neuen Aufbereitungsverfahren Bedeutung erlangt, so vor allem für die von Flußpat und Schwerspat durch Flotation. Bei der Aufbereitung von Rohmagnesit hat man mittels Flotation gleichfalls günstige Ergebnisse erzielt. Erfahrungen über die Flotation anderer Minerale sind außer von deutschen vor allem von amerikanischen Fachmännern gesammelt worden, im besonderen über die Flotation von Kyanit, Talk, Spodumen, Bauxit, Ilmenit und Rutil.

Bei der Erörterung von Aufbereitungsfragen sei auch einiger aufbereitungstechnischer Neuerungen gedacht, die während der letzten Jahrzehnte in der Keramik Eingang gefunden haben (9).

Für die Enteisung von Rohstoffen und Massen im trockenen und breiförmigen Zustand wurden Hochleistungsmagnete und wirksame Magnetscheider verschiedener Bauart, zum Zurückhalten von Verunreinigungen aller Art aus wässrigem Mahlgut mechanisch betriebene rasch schwingende Siebe mit feiner Maschenweite eingeführt. Hierdurch wurde es möglich, Hartmaterialien und Tone oder Kaoline sowohl für die Fein- als auch für die Grobkeramik in eisenfreiem Zustand zu erhalten und das Aussehen und die sonstigen Eigenschaften der fertigen Erzeugnisse erheblich zu verbessern.

Die Maschinen- und Apparatebauindustrie hat sich auch bemüht, die Trocknung und Filterung der keramischen Rohstoffe und Massen einfacher und zweckmäßiger zu gestalten (10). Die neueren Trockenapparate, von denen hier als Beispiel nur der bekannte Imperial-Aeroform-Trockner erwähnt sei, haben allerdings in der deutschen keramischen Industrie bisher kaum Eingang gefunden, im Gegensatz zu der amerikanischen Industrie mit ihrer ungleich größeren Massenerzeugung. Der Vorteil dieser Apparate besteht in der kürzeren Trockendauer und der Ersparnis von Filtertüchern und Arbeitskräften. Eine weitere Möglichkeit der völligen Ausschaltung der teuren und schwer zu beschaffenden Filtertücher bietet sich durch Verwendung neuartiger Filterplatten aus einheimischen Rohstoffen, die, keramische Betriebsbedingungen vorausgesetzt, außerdem noch zwei- oder dreimal so große Filtriergeschwindigkeit wie die üblichen Baumwollfiltertücher gestalten. Bei richtigem Einbau, der allerdings noch einer gewissen Anpassung an die praktischen Verhältnisse bedarf, sind diese Platten fast unverwüstlich, abriebfest und von unbeschränkter Lebensdauer.

Wichtige Erkenntnisse wurden in der Berichtszeit gewonnen in bezug auf den Verlauf des Preßvorgangs in der Filterpresse und seine Einwirkung auf das Inhomogenwerden der in der Presse befindlichen knetbaren Massen sowie den damit verbundenen ungünstigen Einfluß auf das Verhalten der Arbeitsmassen bei der Formgebung und das nachherige Brennen der geformten Erzeugnisse (11).

Es ist bekannt, daß die ton- und kaolinhaltigen Massen nach dem Anmachen mit Wasser Luft enthalten, die die Bindefestigkeit herabsetzt und damit Anlaß zu mancherlei Fabrikationsfehlern gibt. Aus diesem Grunde hat man verschiedene Vorrichtungen zur Entfernung schädlicher Luftsäulen aus der Masse im Vakuum gebaut, die es ermöglichen, die Massen im feuchten Zustand durch Anwendung eines Unterdrucks zu „entlüften“ (12). Zunächst sind diese Vakuumtonschneider und Vakuumstrangpressen mit Erfolg in der Grobkeramik eingeführt worden. Neuerdings ist man dazu übergegangen, die Vakuumentlüftung auch für die feinkeramische Erzeugung nutzbar zu machen, ohne bisher zu einheitlichen Ergebnissen gekommen zu sein.

Auf die Verbesserung bereits vorhandener und Schaffung neuer Werkstoffe wird später bei Besprechung einzelner keramischer Erzeugnisse einzugehen sein, während hier nur einiges Allgemeine über Glasuren gesagt werden soll. Auf vorliegenden praktischen Erfahrungen fußend und mit Hilfe neu ausgearbeiteter Untersuchungsmethoden haben sich Forschung und Praxis mit besonderem Eifer der Entwicklung zuverlässiger betriebssicherer Glasuren gewidmet (13), die möglichst vielseitig verwendbar sind und in ihren keramischen Eigenschaften Bestwerte ergeben, was ebenso für das Fabrikationsergebnis wie den Verwender der glasierten Waren wichtig ist. Durch systematische Versuche ist es gelungen, für die einzelnen Gruppen der Glasuren, vor allem die Steingut- und Steinzeugglasuren, die günstigsten Zusammensetzungsgrenzen zu finden, innerhalb deren man die besten Ergebnisse erhält. Auch hat man erkannt, daß Veränderungen, die beim Lagern der fertigen Waren im Scherben eintreten können, z. B. eine Quellung des Scherbens infolge Wasseraufnahme, die Haltbarkeit der Glasuren ungünstig beeinflussen und Haarrißbildung herbeiführen können. Das Haarrissigwerden der Glasuren beruht also keineswegs immer darauf, daß der Wärmeausdehnungskoeffizient einer Glasur größer ist als der des Massescherbens.

Auf dem Gebiete des **Brennens der keramischen Werkstoffe** interessiert in erster Linie die Frage, wie die nach dem Brennvorgange in den Massen vorhandenen Aluminiumsilicate beschaffen sind (14).

Vor 16 Jahren hatten *Bowen* u. *Greig* bei grundlegenden Studien über das System Tonerde-Kieselsäure gefunden, daß nicht das dem natürlichen Mineral Sillimanit entsprechende einfache Aluminiumsilicat Al_2SiO_5 stabil neben der Schmelzphase ist, sondern die verwickelter aufgebaute Verbindung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, deren Zusammensetzung der des Minerals Mullit entspricht. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Mullit in seiner Zusammensetzung in gewissen Grenzen schwankt, u. zw. erklärt sich seine Struktur dadurch, daß in das einfache Sillimanitgitter überschüssige Tonerde eingelagert ist. Die Struktur des Mullits unterscheidet sich also bei weitgehender Ähnlichkeit von der des Sillimanits durch eine systematische Substitution von Silicium- durch Aluminium-Ionen. Es handelt sich demnach nicht, wie man früher annahm, um eine bloße Aufnahme überschüssiger Tonerde in das Sillimanitgitter, da in diesem Falle mit zunehmendem „Füllungsgrade“ mit Tonerde unter Erhaltung der Gitterabmessungen eine Zunahme der Dichte und auch der Lichtbrechung zu beobachten sein müßte, während in Wirklichkeit das Gegenteil der Fall ist. Über die ideale Zusammensetzung des Mullits hinaus scheint bis zu einem Gehalt von 75% Al_2O_3 ein Mullitmischkristall zu bestehen, dessen Interferenzlinien entsprechend einer geringfügigen Gitteraufweitung verschoben sind. Neben diesen theoretischen Erkenntnissen war bei diesen Untersuchungen von technischem Interesse das Ergebnis, daß der Mullit bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien nicht beständig ist, sondern schon bei Temperaturen von 1400—1500° sich in Korund und SiO_2 -Schmelze zersetzt.

Das Studium der Brennvorgänge im allgemeinen ist in der Berichtszeit fortgesetzt und durch genaue Analyse weitgehend geklärt worden (15). In dem Bestreben, die Eigenschaften der keramischen Massen bewußt in einer oder anderer Richtung zu beeinflussen, ist man bisher gewöhnlich von den Massenversätzen, d. h. von Auswahl und Mischungsverhältnissen

der Rohstoffe ausgegangen, gegebenenfalls auch von Zusätzen natürlicher oder künstlicher Fremdstoffe. Im letzten Jahrzehnt hat man sich nun systematisch mit der Prüfung der Frage beschäftigt, inwieweit das Brennverfahren selbst das Fabrikationsergebnis beeinflußt, wobei als wesentliche Faktoren des keramischen Brennvorgangs folgende in Betracht kommen: 1. die Brenntemperatur, 2. die Brenndauer, 3. die während des Brandes herrschende Ofenatmosphäre. Der Einfluß dieser drei Faktoren auf den Sinterungs- und Strukturzustand und damit auf die Eigenschaften des Erzeugnisses wurden sowohl für die keramischen Massen der Gruppe Tonsubstanz—Quarz—Feldspat als auch für die Massen der Gruppe Speckstein—Tonsubstanz—Feldspat untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß das Verhältnis von glasigen zu kristallisierten Anteilen einerseits und der Porenraum andererseits die Eigenschaften der Erzeugnisse maßgebend bestimmen. Auf Grund dieser Erkenntnis erhält der Praktiker ein Bild der Auswirkung von Änderungen in der Brenntemperatur, Brenndauer und Ofenatmosphäre. Die Untersuchungsergebnisse weisen auf die Möglichkeit hin, Porzellan und Steatit bei niedrigeren Temperaturen als bisher zu brennen, wobei die Ausdehnung der Brenndauer über eine bestimmte Grenze hinaus zu vermeiden ist, um dem gebrannten Erzeugnis größte mechanische Festigkeit zu verleihen.

Die Herabsetzung der Brenntemperatur würde auch dem elektrisch beheizten Brennofen (s. u.) in der Porzellan- und Steatitfabrikation ein weiteres Anwendungsgebiet erschließen, während bis jetzt der elektrische Brand für den genannten Zweck bei den erforderlichen Temperaturen von 1400° und mehr im Hinblick auf den raschen Verschleiß der Heizelemente zu teuer ist. Der von der Forschung gewiesene Weg ist aber beachtlich, da beim elektrisch beheizten Brennofen die Brennbedingungen genau eingestellt und auch die Brennraumatmosphäre durch Zuleitung reduzierend wirkender Gase in ihrer Zusammensetzung nach Wunsch beeinflußt werden kann.

Das Studium der Brennvorgänge hat auch weitere Erkenntnisse über die Rolle des Eisenoxyds in den keramischen Tonen und Massen gebracht (16). Die eigentliche Sinterung eines eisenhaltigen Tons ist durch seinen Eisenoxydgehalt bedingt. Beim Erhitzen zerfällt das Eisen(III)-oxyd, das in kleinen Mengen in den keramischen Massen stets vorhanden ist, in oxydierender Brennraumatmosphäre in Eisen(II/III)-oxyd, das infolge seines FeO-Bestandteils als stark wirkendes Flüssmittel mit den übrigen Bestandteilen der Tone unter Bildung leichtflüssiger eutektischer Schmelzen in Reaktion tritt. Handelt es sich um Massen, die bei der Zersetzungstemperatur des Eisenoxyds bereits dicht gesintert sind, so wird notwendigerweise in der betreffenden Masse eine Vergrößerung der Porosität eintreten. Auch in grobkeramischen Erzeugnissen bildet die thermische Dissoziation des Eisenoxyds die Ursache ungleicher Porosität. Der Verlauf dieser Vorgänge wird durch die Verteilung und Korngröße des vorhandenen Eisenoxyds beeinflußt.

Die Entwicklung der keramischen Brennöfen ist in der Berichtszeit ebenfalls fortgeschritten (17). Als Ofen neuerer Bauart wird seit etwas mehr als dreißig Jahren in größeren Betrieben mit mengenmäßig bedeutender und gleichartiger Erzeugung der Tunnelöfen benutzt, der eine feste Feuerzone besitzt und bei dem das Brenngut durch einen Kanal hindurchgeschoben wird. Nach ursprünglicher Befeuerung mit Kohle wurden die Tunnelöfen dann lange Jahre hindurch ausschließlich mit Gas bzw. auch mit Öl beheizt. Die Verbesserungen, die im Laufe der Zeit eingeführt wurden, lagen hier vor allem auf dem Gebiet der Bauart der Brenner. Die Tunnelöfen werden als Einbahn- oder Zweibahnöfen gebaut. Der Hauptvorteile der kontinuierlichen Tunnelöfen gegenüber den periodisch betriebenen Öfen sind ihre kürzere Brenndauer, der geringere Brennstoffverbrauch und ihre kürzere Gesamtdurchsatzzeit sowie der Umstand, daß bei ihnen ein schweres Arbeiten an den Feuerungen oder in der heißen Ofenkammer nicht notwendig ist.

Die Gasbeheizung hat sich in der keramischen Industrie lange vor der elektrischen Beheizung einen wichtigen Platz erobert, wobei entweder mit Generatorgas oder mit Ferngas gearbeitet wird. Zurzeit kann weder der Gas noch der elektrischen Beheizung einseitig der Vorzug gegeben werden, vielmehr hat die Anwendung jeder der beiden Energiearten am richtigen Platz ihre Berechtigung. Keine von beiden

konnte bisher verdrängt werden, sondern durch gegenseitigen Wettbewerb wurde jede immer nur zu größeren Leistungen angespornt. Gegenüber den unmittelbar mit festem Brennstoff befeuerten Öfen bieten sie den Vorteil, daß bei ihnen in reiner staubfreier Ofenatmosphäre gearbeitet wird.

Die Elektrowärme wendet man in der keramischen Industrie erst seit etwa sechs Jahren mit vollkommenem Erfolg an. Ein besonderer Vorteil der Elektroöfen ist der, daß man durch die beliebige Schalt- und Regelmöglichkeit den Brennbetrieb völlig in der Hand hat, u. zw. bei gleichmäßiger Temperaturverteilung im ganzen Ofen. Da Tunnelöfen am wärmerationellsten und auch sonst am vorteilhaftesten arbeiten, konnte auch nur dieses Ofensystem für größere elektrisch beheizte Anlagen in der keramischen Industrie in Frage kommen. Zudem fügt es sich überall dort gut ein, wo Massenfabrikation vorliegt, also ein rascher und glatter Fließbetrieb verlangt wird.

Für das Brennen grobkeramischer Erzeugnisse, wie feuerfester Steine oder Formstücke u. dgl., bietet das elektrische Brennen in wirtschaftlicher Hinsicht keine Vorteile. Beim Brennen von Wandplatten und anderen Waren geringeren Umfangs hat man mit gutem Erfolg die sog. Kleintunnelöfen eingeführt. Für den bei hohen Temperaturen stattfindenden Gar- und Glasurbrand von Porzellan wurden an verschiedenen Stellen qualitativ befriedigende Ergebnisse erzielt, doch sind hierbei die Elektrotunnelöfen heute noch durch die weniger große Haltbarkeit der Heizwiderstände bei Hochtemperaturen und die damit zusammenhängenden Kontaktfragen sowie durch die hohen Preise der Widerstandskörper wirtschaftlich den gas- und ölbeheizten Tunnelöfen unterlegen. Dagegen hat für den Dekorationsbrand, der bei weniger hohen Temperaturen ausgeführt wird, der elektrische Tunnelofen in den Ländern, wo billige elektrische Energie zur Verfügung steht, in den letzten Jahren zunehmende Verwendung gefunden. Er ist also überall geeignet, wo mit niedrigen oder mittleren Brenntemperaturen gearbeitet wird, vor allem in der Steingut-, Kunstkeramik-, Töpfer-, Kachel- und Wandplattenindustrie, auch beim Porzellanverglühbrand, besonders dort, wo auch in der Porzellanindustrie das Fließsystem sich durchsetzt.

Neben den elektrisch beheizten kontinuierlichen Tunnelöfen benutzt man bei kleinerem Fabrikationsumfang auch periodisch betriebene Öfen, nämlich elektrisch beheizte Muffelöfen verschiedener Bauart.

Bei dieser kurzen Besprechung elektrisch beheizter Öfen, die in der Keramik benutzt werden, sei noch auf einen Laboratoriumskleinemuffelofen (Bauart *M. Mields*) hingewiesen (18), der bei bescheidenem Stromverbrauch Temperaturen bis 1300° als Dauerleistung, für kürzere Zeit aber auch 1350° und mehr zuläßt. Die Hauptteile können vom Verwender an Ort und Stelle zusammengebaut werden. Die Masse, aus der die Muffeln bestehen, ist hochbasisch, so daß sie auch bei hohen Temperaturen kaum mit den Widerstandsdrähten reagiert, und so widerstandsfähig, daß ein besonders vorsichtiges Anheizen nicht erforderlich ist. Ein Zusatzwiderstand ist dort zu empfehlen, wo auf eine besondere Regelung der Anheizdauer Wert gelegt wird. Zu Glühungen, z. B. bei der Silicatanalyse, und bei Veraschungen wie auch für andere Dauerbeanspruchungen ist dieses Öfchen sehr geeignet.

Bevor wir uns nun mit verschiedenen Werkstoffen und Erzeugnissen im einzelnen näher beschäftigen, sei kurz noch einiges über die Weiterentwicklung der **keramischen Prüfverfahren** im letzten Jahrzehnt berichtet. Die keramische Industrie besaß in früherer Zeit nur wenig Untersuchungs- und Prüfverfahren, die in allgemein anerkannter Form ausgeführt wurden und daher reproduzierbare und miteinander vergleichbare Werte lieferten. Aus diesem Grunde wurden in der Berichtszeit in verschiedenen Ländern Prüfverfahren mit genau festgelegten Bedingungen ausgearbeitet. In Deutschland gab die Deutsche Keramische Gesellschaft Vorschriften heraus, durch die eine weitgehende Vereinheitlichung erreicht wurde. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung sowohl physikalischer als auch chemischer Eigenschaften von Rohstoffen und fertigen Erzeugnissen. Aus Mangel an Raum können hier nur kurz diejenigen Eigenschaften genannt werden, auf die sich die Prüfungen erstrecken, ohne daß auf ihre Ausführung selbst eingegangen werden kann. Die Materialprüfung in der Keramik (19) gliedert sich in drei große Gruppen:

1. Prüfung der Rohstoffe, insbes. der Tone und Kaoline,
2. Allgemeine Eigenschaftsbestimmungen der keramischen Werkstoffe,
3. Besondere Prüfung der Beschaffenheit der fertigen Erzeugnisse.

Im einzelnen handelt es sich um folgende Eigenschaften:

1. Chemische und mineralische Zusammensetzung, Kornaufbau (siehe a. w. o.), Bedarf an Anmachewasser, Bildsamkeit, Gießfähigkeit, Trockenschwindung, Trockenbiegefesteitk, Brennfarbe, Saugfähigkeit, Wasseraufnahmevermögen, Raumgewicht, spezifisches Gewicht, scheinbare und wirkliche Porosität, Aufsaugevermögen unter Druck, Wasserdurchlässigkeit, Druckfestigkeit, Brennschwindung, Sinterungstemperatur, Dichtbrenntemperatur, Erweichung unter Belastung, Kegelschmelzpunkt (Feuerfestigkeit).

2. a) Mechanische Eigenschaften: Druckfestigkeit, Kugeldruckfestigkeit, Zugfestigkeit, Torsionsfestigkeit, Biegefesteitk und Elastizitätsmodul, Schlagbiegefesteitk, Härte, Abnutzbarkeit (Trommelprobe, Schleifprobe, Sandstrahlprobe).

b) Thermische Eigenschaften: Lineare Wärmedehnzahl, spezifische Wärme, Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel.

c) Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe: Einwirkung von Flüssigkeiten (heißes Wasser, saure, alkalische Flüssigkeiten), notwendigenfalls auch von sauren oder alkalischen Dämpfen, Einwirkung von Schlacken und Gläsern (vereinter mechanischer und chemischer Angriff), Einwirkung von Gasen (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen usw.).

Zur Prüfung der betriebsmäßigen Haltbarkeit des einen oder anderen Werkstoffes empfiehlt es sich zuweilen, mehrere Prüfverfahren miteinander verbunden anzuwenden, z. B. säurefeste Steinzeugwaren auf ihr Verhalten gegen Säuren und ihre Druckfestigkeit vor und nach der Säurebehandlung zu prüfen u. dgl. m.

d) Struktur: Sie wird auf Grund der bei 1 und 2a-c erhaltenen Werte bestimmt, ferner durch Feststellung des Kleingefüges auf optischem Wege (mikroskopische Untersuchung im gewöhnlichen und polarisierten Licht, auch in Verbindung mit Anfärbung, röntgenographische Prüfung, Transparenzbestimmung, Ultramikroskopie).

3. Die Eigenschaftsprüfungen richten sich hier nach der Art und dem Verwendungszweck des fertigen Erzeugnisses, z. B. ist bei Baustoffen die Ermittlung der Festigkeit und Wetterbeständigkeit wichtig, bei glasierten keramischen Erzeugnissen die Einwirkung von Flüssigkeiten bei erhöhtem Druck, bei Glasuren im allgemeinen die Bestimmung von Glanz, Härte und etwaigen Spannungen zwischen Scherben und Glasur, Empfindlichkeit gegen schwache Säuren (Bleilöslichkeit), auch gegen alkalische Flüssigkeiten, bei Isolierrmitteln für die Elektrotechnik die Ermittlung der Dichtigkeit, Leitfähigkeit, Durchschlagfestigkeit, Dielektrizitätskonstante, des dielektrischen Verlustfaktors, des Isolationswiderstands in Abhängigkeit von der Temperatur, des Oberflächenwiderstands.

Die Entwicklung der keramischen Prüf- und Untersuchungsverfahren ist, wie aus dem Mitgeteilten hervorgeht, gekennzeichnet durch einen systematischen, mit einer Vereinheitlichung verbundenen Ausbau dieses überaus wichtigen Arbeitsgebietes, der sich vorteilhaft auf die Gleichmäßigkeit der verwendeten Rohstoffe, die Überwachung im Betriebe und die Güte der gelieferten Erzeugnisse ausgewirkt hat, so daß die keramische Industrie dem Ziel, ihre Erzeugnisse bei möglichster Vereinfachung der Herstellungsbedingungen weitgehend zu verbessern, ein ganzes Stück nähergerückt ist. Gerade auf Grund verfeinerter Untersuchungsverfahren und der mit ihrer Hilfe verbesserten betrieblichen Arbeitsmethoden war es der keramischen Industrie möglich, sich allen Bedürfnissen und Wünschen ihrer Auftraggeber anzupassen durch Änderung ihrer Werkstoffe oder Schaffung neuer Werkstoffe, wo dies erforderlich war, soweit ihr nicht hierbei durch die Eigenart der keramischen Erzeugung überhaupt Grenzen gesetzt sind.

Für die deutsche keramische Industrie bestand in den letzten Jahren eine besonders wichtige Aufgabe darin, in Erfüllung der Forderungen des Vierjahresplanes überall dort **Austauschstoffe** für Gebrauchsgegenstände zu verwenden, die bisher aus bestimmten Metallen oder Metalllegierungen, vor allem aus Kupfer, Messing, Blei und Eisen, hergestellt wurden (20). Diese sorgsam vorbereitete Umstellung hat inzwischen reiche Früchte getragen.

Zu dem schon viele Jahrzehnte hindurch in der chemischen Industrie benutzten Steinzeug ist seit geraumer Zeit für Gegenstände begrenzter Abmessungen und bei besonders hohen Anforderungen das Porzellan getreten. Beide Werkstoffe, in erster Linie Porzellan, finden neuerdings zur Herstellung von Rohrleitungen aller Art dort Verwendung, wo diese früher aus Metall gefertigt wurden. Ein wesentlicher Vorteil aller Rohre aus keramischen Werkstoff, besonders der Porzellanrohre, ist ihr gutes Aussehen sowie der Umstand, daß ihre Innenwandung, da die Rohre glasiert sind, völlig glatt, die Reibung der durchströmenden Flüssigkeit also gering ist. Die Korrosionsfestigkeit keramischer Rohre ist ebenfalls groß, so daß sich nicht so leicht Ausscheidungen absetzen

können und der Rohrquerschnitt sich auch bei längerer Betriebsdauer nicht verändert. Auf die besondere Verwendungsart von Porzellantohren zur feuchtigkeitssicheren und elastischen Aufnahme von Kabelleitungen, die bis zu Spannungen von etwa 5000 V Sicherheit bieten, sei kurz hingewiesen, desgleichen auf die Möglichkeit der Herstellung von Heizkörpern aus Porzellan oder Steinzeug als Austauschstoff für Eisen und Stahl. Solche Heizkörper bieten in glasiertem Zustand den Vorteil, daß sie keinen Anstrich benötigen, der Staub auf ihnen also nur schwer haftet, so daß auch keine Staubverschmelzung eintreten kann.

Noch viele andere technische Gebrauchsgegenstände werden heute in zunehmendem Maße aus Porzellan oder anderen dichtgesinterten keramischen Massen hergestellt, z. B. Spulen für Färbereizwecke, Förderwalzen und Rollenlager, Durchflußmesser, Ventile, auch Brunnenfilter für Wasserwerke u. a. Bei diesen Geräten spielt neben ihrer großen Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse vielfach auch die leichte Reinigungsmöglichkeit eine Rolle.

Zu der Verwendung als unübertrefflicher Isolierstoff in der Elektrotechnik ist im letzten Jahrzehnt ein neues Anwendungsgebiet für keramische Werkstoffe getreten, nämlich die Hochfrequenztechnik (21). Der rasche Gang in der Entwicklung, vor allem in Verbindung mit dem Übergang zu kurzen Wellen, war nur dadurch möglich, daß eine Anzahl neuartiger keramischer Werkstoffe geschaffen wurde.

Zu Beginn stand der Hochfrequenztechnik als geeignetster Isolierstoff nur der normale Steatit zur Verfügung, der im Vergleich zu Porzellan und Hartpapier kleine dielektrische Verlustfaktor erwies sich als niedrig genug, um dem Steatit für eine große Anzahl von Anwendungsfällen Eingang in die Hochfrequenztechnik zu verschaffen. So wurden die Werkstoffe der Steatitgruppe von ganz wesentlicher Bedeutung für die Durchbildung der Sende- und Empfangsgeräte.

Ursprünglich war Steatit die wissenschaftliche Bezeichnung der Talkmineralien, wasserhaltiger Magnesiumsilicate der Zusammensetzung $3-4\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_4 \cdot 1-1,5\text{H}_2\text{O}$. Im weiteren Sinne versteht man heute unter Steatit vollkommen dichtgebrannte Massen mit einem vorherrschenden Gefüge aus Magnesiummetasilikatkristallen, wobei ein gewisser Anteil Glasphase auch in den keramischen Steatitmassen vorhanden ist. Sie enthalten außerdem eine kleine Menge anderer Zusätze, die eine Abwandlung der physikalischen Eigenschaften, vor allem in elektrischer Hinsicht, ermöglichen. Im weiteren Ausbau dieser Massen sind im Laufe der letzten Jahre wichtige Fortschritte erzielt worden. So beträgt der dielektrische Verlustfaktor der Steatitsondermasse Frequenta nur $\frac{1}{3}-\frac{1}{4}$ des normalen Steatitwertes. Der rein elfenbeinweiß brennende Steatitwerkstoff Calit dient den allgemeinen Zwecken der Hochfrequenzisolation, auch zur Herstellung von Stücken großer Abmessungen. Calan ist ein über den Gehalt des Specksteins hinaus mit Magnesiumoxyd angereichertes Magnesiumsilicat; es steht in seinen Verarbeitungsmöglichkeiten gegenüber denen von Calit- und Frequenta-massen zurück, weshalb es in zunehmendem Maße durch andere Werkstoffe ersetzt worden ist. Werkstoffe ausländischer Erzeugnisse, die ähnlichen Zwecken dienen wie die soeben erwähnten deutscher Herkunft, ähneln in ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger den deutschen Erzeugnissen.

Als Werkstoffe für den Kondensatorbau werden seit einigen Jahren Titandioxyd enthaltende Massen mit hoher Dielektrizitätskonstante benutzt, die es ermöglichen, auch in höhere Kapazitätsbereiche vorzudringen. Der Mangel der großen Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors wurde dadurch behoben, daß neben einem hohen Gehalt an Titandioxyd ein kleiner Anteil Zirkondioxyd in die Masse eingeführt wurde. Zur Erzielung frequenzunabhängiger TiO₂-haltiger Dielektrika mit abgeschwächtem Temperaturgang des Verlustfaktors kann man auch einen Mineralisator zusetzen, der die Ausbildung der Rutilkristalle nach Größe und Zahl beeinflußt. Solche titanhaltigen Massen, die besonders für Kleinkondensatoren Verwendung finden, sind die Baustoffe Kerafar und Condensa verschiedener Kennzeichnung. Besonders bemerkenswert ist, daß die Dielektrizitätskonstante des Titandioxys einen negativen Temperaturgang hat. Auf Grund dieser Eigenschaft benutzt man Rutil als Ausgleichsstoff zur Erzielung temperaturunabhängiger Kondensatorbaustoffe, nicht nur beim Kondensatoraufbau, z. B. zur Herstellung von Kleinkondensatoren (Tempa und Kerafar V), sondern auch zum Temperaturausgleich ganzer Schwingungskreise. Die Beeinflussung und Beherrschung des Temperaturkennwertes von Kondensatoren sind als ganz besondere Leistungen der Keramik zu bezeichnen, weil im Bereich anderer Dielektrika, d. h. der Naturstoffe und organischen Kunststoffe, diese Möglichkeit nicht gegeben ist.

Eine Untergruppe der Titandioxyd enthaltenden Kondensatorbaustoffe sind die Magnesiumtitanate, die anscheinend auch auf anderen Gebieten der Hochfrequenztechnik eine Bereicherung bilden. Handelsnamen solcher Magnesiumtitanatstoffe sind Tempa S und Diacond. Kleinkondensatoren passenden Kapazitätsbereichs werden in Deutschland in beträchtlichem Umfang unter Verwendung eines Dielektrikums aus Magnesiumtitanat hergestellt.

Als Werkstoffe kleiner Wärmedehnung finden in der Hochfrequenztechnik gewisse Glieder des Systems MgO—Al₂O₃—SiO₂ Verwendung, die am zweckmäßigsten durch Vereinigung von Tonsubstanz mit Magnesit oder Speckstein erhalten werden. Sie dienen zur Fertigung von temperaturunabhängigen Schwingungskreisen, Spulen und Kondensatoren. Isolierstoffe dieser Art sind die Massen Sipa und Ardostan.

Schließlich werden in der Hochfrequenztechnik auch gewisse feinporöse keramische Werkstoffe benutzt, die kleinen dielektrischen Verlustfaktor besitzen und bei der Verwendung in Vakuumröhren große Vorteile bieten. Der Hauptvertreter dieser Art von Werkstoffen ist das Organ, das sich mit Hartmetallwerkzeugen rasch und ohne erhebliche Werkzeugabnutzung bearbeiten läßt.

Die Herstellung aller dieser neuartigen Werkstoffe für die Hochfrequenztechnik darf ohne Übertreibung als eine Glanzleistung der keramischen Forschung und Praxis angesehen werden, die bei ihren Arbeiten auf einem als richtig erkannten Weg zielbewußt weiterschritten, bis in jedem Falle das zu erstrebende Ziel erreicht war.

Auf einem anderen Gebiete, das gerade für den Chemiker von besonderem Interesse ist, hat man bisher einen vollen Erfolg noch nicht erzielen können, nämlich bei der Herstellung von Gegenständen aus völlig korrosionsfesten keramischen Werkstoffen (22). Zu den Stoffen, die sich als beständig gegen heiße Säuren und Laugen erwiesen haben, gehören die geschmolzenen Oxyde und Carbide, auch bis zur Sinterung gebrannte Oxyde.

SiC ist durch Säuren, auch durch Flußsäure und Ätzalkalilösungen unangreifbar, ausgenommen durch ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure. Fast ebenso beständig sind Elektrokorund, Elektrospinell, in etwas geringerem Maße das kristallisierte Aluminiumsilicat Mullit. Elektromagnesia ist gegen Ätzalkalilösungen beständig. Leider können diese Stoffe heute noch nicht als Ersatz für die jetzt allgemein gebrauchten keramischen kaolin- und tonhaltigen Werkstoffe eingeführt werden, weil alle diese Sonderstoffe nicht plastisch sind, auch durch Zusätze nicht plastisch gemacht werden können, ebenso ihre keramische Gießfähigkeit nur gering ist, so daß man aus ihnen nur Gegenstände ganz einfacher Formen herstellen kann. Auch sind zum Dichtbrennen dieser Stoffe sehr hohe Temperaturen von 1800—2000° notwendig, wofür große Öfen noch nicht vorhanden sind. Als chemisch widerstandsfähiger Baustoff für säureherstellende und -verarbeitende Betriebe werden in neuester Zeit zur Auskleidung von Behältern, Türmen, Zellstoffkochern usw. auch Steine aus Kohlenstoff benutzt.

Eine andere Errungenschaft der Keramik während der Berichtszeit stellt das von Amerika kommende Vitreous China¹⁾ dar, das seit einigen Jahren auch in Deutschland und im westlichen Europa Eingang gefunden hat (23). Es dient hier ausschließlich zur Herstellung sanitärer Spülwaren, die bisher im wesentlichen aus Hartsteingut oder aus Schamottemassen mit deckendem Begüßüberzug, dem sog. Feuerton, angefertigt wurden.

Vitreous China ist ein Werkstoff vom Charakter des Weichporzellans, d. h. von Massen, die aus Kaolin und Ton mit größeren Zusätzen von Quarz und Feldspat bestehen, als sie im Hartporzellan vorhanden sind. Die Gründe für die rasche Verbreitung des Vitreous China sind einerseits seine günstigen Eigenschaften in hygienischer Hinsicht und andererseits seine vorteilhaften Herstellungsbedingungen. Sein Scherben ist porzellanähnlich dicht, seine Porosität liegt an der Grenze des Meßbaren, und seine physikalischen Eigenschaften, besonders die Biegefestigkeit, Druckfestigkeit und Schlagbiegefestigkeit, kommen denen des Porzellans sehr nahe. Mit dem Hartsteingut bietet es außerdem gegenüber dem Feuerton die Möglichkeit jeder Linienführung und Art der Formgebung. Bei der Auswahl der Rohstoffe für die Massezusammensetzung ist man bei der Herstellung des Vitreous China gewissen Beschränkungen unterworfen, da die Verarbeitung vorwiegend durch Gießen erfolgt und ein dichter Scherben erzielt werden soll. Auf diese Massezusammensetzung, die durch die an das fertige Erzeugnis zu stellenden Anforderungen bedingt ist, sowie auf das große Gewicht der Gegenstände muß beim Brennen Rücksicht genommen werden, und es gelingt dann, die Entstehung von Gerüstsubstanz und Schmelzanteil im Scherben und ihre Wechselwirkung und damit sowohl die Strukturgestaltung des Vitreous China als auch den Verlauf seiner Schwindung maßgebend zu beeinflussen.

Wir wenden uns nun dem Gebiet der Grobkeramik zu und können auch auf diesem eine Gütesteigerung, u. zw. in verschiedener Richtung, feststellen, wobei wir uns vor-

¹⁾ Die Bezeichnung Vitreous China ist nur schwer zu übersetzen, wenn man nicht ein ganz neues Wort einführen will. In allerneuester Zeit hat man in Deutschland auf Grund einer allgemeinen Vereinbarung für diesen neuen Werkstoff die einheitliche Bezeichnung „Sanitär-Porzellan“ gewählt (R. Rieke u. K. Heinlein, Ber.-dtsch. keram. Ges. 21, 63 [1940]).

wiegend mit den **feuerfesten Ofenbausteinen** beschäftigen wollen (24). Besonders ihre Druckfestigkeit im kalten Zustand und Dichte, die wiederum eine Voraussetzung für ihre Widerstandsfähigkeit gegen Verschlackung bildet, sind wesentlich verbessert worden. Man benutzt zur Erzielung hoher Kaltdruckfestigkeit für die Steine besondere Herstellungsverfahren und erhält so Steine, die beim Ofenbau Konstruktionsmöglichkeiten zulassen, die mit den älteren Steinqualitäten nicht zu erreichen waren. Die Verbindung von Feuerfestigkeit der Steine mit Beständigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel ermöglicht eine sachgemäße Ausbildung der industriellen Feuerungen. Für Steine, die gegen Verschlackung widerstandsfähig sein sollen, kommen als wesentliche Eigenschaften, unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, geringe Porosität und ebenfalls hohe Temperaturwechselbeständigkeit in Frage. Die Erforschung des Verschlackungsvorgangs bei steigender Temperatur hat weitere wichtige Erkenntnisse gebracht, und man hat auch Maßnahmen vorgeschlagen, durch die dieser Angriff wirksam bekämpft werden kann.

Ein hier besonders zu behandelndes Gebiet der feuerfesten Erzeugung ist das der feuerfesten Isoliersteine (25) mit neuartigen Eigenschaften, die den Bau der keramischen und anderen industriellen Öfen weitgehend beeinflußt haben. Die Vorteile des Einbaus isolierender Schichten auf der Innenseite der Öfen sind erst in den etwa letzten zehn Jahren allgemein erkannt worden. Dies hat zur Herstellung eines neuen Typs feuerfester Baustoffe geführt, dem feuerfesten Isolierstein von porösem Gefüge.

Seine Herstellung kann erfolgen 1. durch Zusatz poröser Stoffe, z. B. von Infusoriererde, 2. durch Zusatz organischer Stoffe, die beim Erhitzen aus dem Stein herausbrennen, 3. durch Bildung von Blasen in der erwachten Masse, 4. durch Sublimation fester Bestandteile aus der Steinmasse.

Die feuerfesten Isoliersteine zeichnen sich aus durch geringes Wärmeübertragungsvermögen, während ihre mechanische Festigkeit i. allg. geringer ist als die der übrigen feuerfesten Steine. Die wärmetechnischen Vorteile gewisser Steinsorten dieser Art beruhen nicht nur auf ihrem Widerstandsvermögen gegenüber dem Wärmedurchgang infolge Leitung, sondern auch auf der niedrigen Wärmekapazität der Steine. Durch die Verwendung von Isoliersteinen ist es möglich, den Wärmeverbrauch der Öfen zu verringern und auch die Wandstärke der Öfen geringer zu halten, so daß der ganze Ofenbau vereinfacht werden kann.

Für Temperaturen bis zu 1100°, in gewissen Fällen bis zu 1250 oder 1300°, benutzt man heute Leichtisoliersteine aus Kieselgur, Molererde oder ähnlichen Stoffen. Für höhere Temperaturen stehen die porösen Steine aus Schamotte und Sillimanit zur Verfügung. Bei diesen handelt es sich um Steine mit sehr kleinen Poren und einer Gesamtporosität von 75 %. Ihre Neigung zum Absplittern bei schroffem Temperaturwechsel ist kleiner als die von Steinen mit großen Poren. In Gas- und elektrischen Öfen können die Schamotteisolierteine unmittelbar als Innenfutter verwendet werden, und zwar die Sillimanitsteine bis zu 1600° oder noch höher.

Am Schlusse dieses Berichtes soll kurz noch einiges über die Entwicklung der keramischen hochfeuerfesten Sonderstoffe gesagt werden (26).

Fast alle Fabriken stellen heute eine große Anzahl von Sondersteinen neben den übrigen und z. T. durch Gütenormen festgelegten Sorten der Silica-, Schamotte- und Magnesitsteine her. Es ist im letzten Jahrzehnt gelungen, Sondermagnesitsteine herzustellen, die besonders widerstandsfähig gegen schroffen Temperaturwechsel sind, ohne daß ihre sonstigen Eigenschaften darunter leiden, ebenso auch eine andere Sorte von Magnesitsteinen mit außerordentlich großer Feuerbeständigkeit bei Belastung. Für offene Feuerungen haben sich besonders Chrom-Magnesitsteine bewährt. Die Verwendungsmöglichkeit reiner Zirkonsteine für hochbeanspruchte Stellen industrieller Öfen ist bisher an ihrem hohen Preis gescheitert. Dafür haben sich Zirkonanstrichmassen als Schutz für das feuerfeste Mauerwerk ein umfangreiches Anwendungsgebiet erobert. Der Anwendung von Steinen und anderen Gegenständen aus Siliciumcarbid sind gewisse Grenzen dadurch gesetzt, daß dieses nicht höhere Temperaturen als 1350—1400° aushält und sich oberhalb dieser Temperatur unter Bildung einer sehr porösen kieselsäurereichen Schicht zerstellt. Dagegen liegt im Sillimanit ein Material vor, aus dem sowohl für die keramische als auch für die Glas- und Metallindustrie Ofensteinen und Formstücke, ebenso auch Rohre, Tiegel usw. hergestellt werden, die den höchsten Ansprüchen genügen, welche man an diesen Stoff stellen darf. Aus

schmelzflüssig gegossenem Material hergestellte Sillimanitsteine zeichnen sich auch durch große chemische Widerstandsfähigkeit aus. Bauxithaltige Sondersteine haben sich unter anderem in der Eisen- und Zementindustrie bewährt. Korundhaltige Massen finden Verwendung zur Herstellung kleinerer Formstücke wie auch zu Anstrichmassen. Auf Erzeugnisse aus anderen hochfeuerfesten Oxyden und Carbiden ist bereits bei der Besprechung derjenigen keramischen Werkstoffe eingegangen worden, die gegen chemische Korrosion besonders widerstandsfähig sind. Sie sind ebenso auch geeignet zur Herstellung kleinerer Geräte einfacher Formen, die hohe Feuerfestigkeit besitzen.

Die Herstellung aller Erzeugnisse aus solchen hochfeuerfesten Sonderstoffen geschieht sowohl hinsichtlich der Auswahl der Rohstoffe und der Art ihrer Aufbereitung, ebenso der Auswahl der Bindemittel als auch ihrer Behandlung beim Brennen der geformten Gegenstände nach streng einzuhalten Verfahren.

Schlußwort.

Die vorstehenden Ausführungen machen keinen Anspruch darauf, daß in ihnen lückenlos alles das erfaßt worden ist, was in der Berichtszeit auf keramischem Gebiet geleistet wurde, sie geben aber in charakteristischen Ausschnitten Aufschluß darüber, auf welchen Gebieten der keramischen Forschung und Technik Erfolge erzielt wurden, die für den Chemiker von Interesse sind.

Schrifttum.

- (1) *G. Keppeler*, Die Tone im Lichte der Kolloidkunde. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **10**, 133 [1929]. — Unterscheidungsmerkmale der keramisch wichtigen Tone. *Ebenda*, S. 501. — *C. W. Correns*, Über die Bestandteile der Tone. *Z. dtsh. geol. Ges.* **85**, 706 [1933]. Petrographie der Tone. *Naturwiss.* **24**, 117 [1936]. Die Tone. *Geol. Rdsch.* **29**, 201 [1938]. — *G. Keppeler*, Neuere Untersuchungen über Tonminerale. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **10**, 150 [1929]. — *W. Noll*, Fortschritt in der Erkenntnis der Tonminerale. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **19**, 176 [1938]. — *M. Mehmel*, Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. *Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem.* (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **90**, 35 [1935]. Anwendung optischer und röntgenographischer Methoden bei der Untersuchung der Tone. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **19**, 205 [1938]. — *H. G. F. Winkler*, Thixotropie von Mineralpulvern mikroskopischer Größe. *Kolloid-Beih.* **48**, 341 [1938]. — *L. Tscheitschili, W. Büssem u. W. Weyl*, Über den Metakaolin. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **20**, 249 [1939].
- (2) *G. Wiegner*, Landwirtsch. Versuchsstatt. **91**, 41 [1919]. — *R. Lorenz*, Ein automatisch regelnder Apparat zur Beurteilung und Messung der Korngröße beliebiger Pulver. *Diese Ztschr.* **40**, 1375 [1927]. — *R. Rieke u. L. Mauve*, Schlämmgeschwindigkeit und Korngröße. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **8**, 209 [1927]. — *H. Harkort*, Die Schlämmanalyse mit dem verbesserten Schülerschen Apparat als Betriebskontrolle. *Ebenda* **8**, 6 [1927]. — *H. Harkort u. H. J. Harkort*, Eine rationelle Schnellanalyse. *Sprechsaal Keramik, Glas, Email* **85**, 705, 723, 739 [1932]. — Untersuchungs- und Prüfungsmethoden für keramische Rohstoffe und Erzeugnisse des Materialprüfungsausschusses der D. K. I. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **8**, 94 [1927]. — *M. Kohn*, Korngrößenbestimmung mittels Pipettenanalyse. *Landwirtsch. Jb. Schweiz* **67**, 485 [1928] und *Tonind.-Ztg.* **53**, 729 [1929]. — *H. Möhl*, Zur technischen Analyse der Tone mit Hilfe des Mikroskops, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **62**, 731 [1929]. — *H. Möhl u. B. Lange*, Anwendung der Sedimentationsanalyse und der Depolarisationsmethode für die keramische Forschung. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **10**, 529 [1929]. — *H. Geßner*, Die Schlämmanalyse. *Kolloidforschung in Einzeldarstellungen*, Bd. 10, Leipzig, 1931. — *A. H. M. Andreassen u. J. J. V. Lundberg*, Ein Apparat zur Feinheitsbestimmung nach der Pipettmethode mit besonderem Hinblick auf Betriebsuntersuchungen. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **11**, 249 [1930]. — *A. H. M. Andreassen*, Über die Feinheitsbestimmung und ihre Bedeutung für die keramische Industrie. *Ebenda* **11**, 675 [1930]. — *R. Lorenz*, Teilechengröße, Teilchenform und Aufteilungsgrad von Kaolinen. *Ebenda* **13**, 124 [1932]. — *H. Lehmann*, Beitrag zur Korngrößenrechnung und Dispersionsanalyse in der Keramik. *Sprechsaal Keramik, Glas, Email* **66**, 650, 690 [1932]. Ein verbesselter Apparat zur Dispersionsanalyse. *Chem. Fabrik* **5**, 149 [1932]. — *K. Zimmermann*, Die Anwendung des Andreassen-Sedimentationsapparates im grobkeramischen Laboratorium. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **14**, 28 [1933]. — *H. Stammreich*, Eine einfache Vorrichtung zur photographischen Registrierung von Fallkurven bei der Sedimentationsanalyse. *Ebenda* **14**, 84 [1933]. — *O. Sommer*, Pipette-Analysen-Apparat nach Professor Krauß. *Ebenda* **14**, 193 [1933]. — *E. H. Vinther u. M. L. Lasson*, Über Korngrößenmessungen von Kaolin- und Tonarten. *Ebenda* **14**, 259 [1933]. — *A. Casagrande*, Die Ariometer-Methode zur Bestimmung der Kornenteilung in Böden und anderen Materialien. Berlin, 1934. — *W. Petersen*, Das Ariometerverfahren zur Korngrößenunterscheidung. *Sprechsaal Keramik, Glas, Email* **68**, 423 [1935]. — *H. W. Jonell*, Ein Windsichter zur Bestimmung der Kornzusammensetzung staubförmiger Stoffe. *Tonind.-Ztg.* **53**, 247 [1929].
- (3) *K. Endell u. P. Vageler*, Der Kationen- und Wasserhaushalt keramischer Tone im rohen Zustand. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **13**, 377 [1932]. — *U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm*, Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton, diese *Ztschr.* **47**, 539 [1934]. — *K. Endell, U. Hofmann u. D. Wilm*, Über die Natur der keramischen Tone. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **14**, 407 [1933]. — *K. Endell, H. Fendius u. U. Hofmann*, Basenaustauschfähigkeit von Tonen und Formgebungsprobleme in der Keramik (Gießen, Drehen, Pressen), ebenda **15**, 595 [1934]. — *K. Endell, U. Hofmann u. D. Wilm*, Über quarz- und glinzerhaltige Tone. *Sprechsaal Keramik, Glas, Email* **67**, 203, 328 [1934]. — *K. Endell*, Über die Steigerung der Plastizität durch Bentonitzusatz, *Ber. dtsh. keram. Ges.* **15**, 96 [1934]. — *K. Endell u. C. Wens*, Über die Steigerung der Plastizität durch Bentonitzusatz, ebenda **15**, 271 [1934]. — *H. Lehmann u. K. Endell*, Über Stein-guttonne, ebenda **16**, 306 [1935]. — *K. Endell*, Probleme der modernen Tonforschung, ebenda **19**, 328 [1938]. — *R. P. Graham*, Die Bedeutung des Basenaustausches in der Keramik und seine Beziehung zur Verarbeitbarkeit der Tone. *Ceram. Age* **32**, 70 [1934]. — *R. P. Graham u. J. D. Sullivan*, Kritisches Studium der Verfahren zur Bestimmung von austauschbaren Basen in Tonen. *J. Amer. ceram. Soc.* **21**, 176 [1938]. — *H. Lehmann*, Bentonithaltige Steingut- und Steinzeugmassen, *Ber. dtsh. keram. Ges.* **20**, 2 [1935]. — *G. J. Barker u. E. Truog*, Improvement of stiff mud clays by pH-control, *J. Amer. ceram. Soc.* **21**, 324 [1938]. — Factors involved in improvement of clays through pH-control, ebenda **22**, 308 [1939]. — *W. H. Taylor*, Hydrogen-ion control in ceramics, ebenda **10**, 243 [1927]. — *R. Rieke u. K. Bitcke*, Die Beeinflussung der Ansauggeschwindigkeit von Kaolin- und TonSuspensionen in Gipsformen durch die in der Praxis zur Herstellung von Gießmassen benutzten Verflüssigungsmittel. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **10**, 73 [1929]. — *E. Wetzig*, Das Problem der Gießmassen auf Grund der neuen Arbeiten und Forschungen, ebenda **17**, 137 [1936]. — *W. Petersen*, Versuche zur Veränderung der Plastizität von Kaolinen, ebenda **18**, 299 [1937]. — *C. W. Parmelee u. C. G. Harman*, Organic compounds as electrolytes and their effect on the properties of clay slips and the life of plaster molds, *J. Amer. ceram. Soc.* **14**, 139 [1931]. — *W. Funk*: Die Rohstoffe der Feinkeramik, ihre Aufbereitung und Verarbeitung zu Massen und Glasuren. Berlin, 1933. S. 94.

- (4) Schmidt, Über einen Apparat zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme von quellbaren und porösen Stoffen und zur Charakterisierung der Benetzbarkeit, Chem. Fabrik **6**, 147 [1933].
- (5) Die Tätigkeit des Rohstoff-Ausschusses der D. K. G. Ber. dtsc. keram. Ges. **8**, 340 [1927]. Die keramischen und glastechnischen Rohstoffe Bayerns (Mitt. Rohstoff-Aussch. d. D. K. G.), ebenda **8**, 321 [1927]; **12**, 655 [1931]. — A. Laubenheimer u. H. Lehmann, Die keramisch nutzbaren Rohstoffe Sachsen, ebenda **14**, 367 [1933]. Erläuterungen zur Kartei keramischer Rohstoffe (Mitt. d. Rohstoff-Aussch. d. D. K. G.), ebenda **18**, 549 [1935]. — A. Laubenheimer, Die Rohstoffversorgung der deutschen keramischen Industrie und ihre Abhängigkeit vom Ausland, ebenda **18**, 158 [1935]. — H. Lehmann, Die Arbeiten des Rohstoff-Ausschusses im Zeichen des Vierjahresplanes, ebenda **18**, 121 [1937].
- (6) H. Lehmann, Das Deutsche Forschungsinstitut für Steine und Erden in Köthen, ebenda **15**, 160 [1934].
- (7) H. Lehmann u. H. Mields, Über neuartige Quarzrohstoffe für die Steingutindustrie, ebenda **19**, 433 [1938], und **20**, 113 [1939].
- (8) O. Sommer, Die Flotation von Kaolin, ebenda **15**, 317 [1934]. — G. Gerth u. H. Ziergriebel, Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Feldspataufbereitung, ebenda **15**, 517 [1934]. — G. Gerth, Die Aufbereitung feldspathaltiger Gesteine durch Flotation, ebenda **18**, 134 [1935]. Die Aufbereitung deutscher Feldspatgesteine durch Flotation und Magnetscheidung, ebenda **17**, 526 [1936]. — G. Gerth u. Baumgarten, Die Aufbereitungsmöglichkeiten für verwachsenden Hagendorfer Feldspat, ebenda **17**, 391 [1936]. — G. Gerth, Die Aufbereitung der wichtigsten keramischen Rohstoffe, ebenda **18**, 65 [1937]. Die Aufbereitung von Kaolin und Ton, ebenda **18**, 513 [1938]. — O. C. Ralston, Die Flotation und Anreicherung nichtmetallischer Mineralein, Ceram. Age, Juli 1938, 7—10 u. 18 (Referat Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 6 [1939]). — M. C. Shaw, Reinigung von Ton durch Flotationsverfahren, Bull. Amer. ceram. Soc. **16**, 291 [1937].
- (9) W. Funk: Die Rohstoffe der Feinkeramik, ihre Aufbereitung und Verarbeitung zu Massen und Glasuren, Berlin, 1933, S. 176—247. — G. S. Ulrich, Neuere elektromagnetische Scheider mit besonderer Berücksichtigung der keramischen Industrie, Ber. dtsc. keram. Ges. **16**, 243 [1935].
- (10) G. Netzel, Über neuzeitliche Filtern und Trocknen, Ber. dtsc. keram. Ges. **19**, 97 [1938]. — H. Rudolph, Filtration und Vierjahresplan in der keramischen Industrie, ebenda **20**, 200 [1939]. — G. Welzel, Das Aufbereiten, Mischen und Entlüften keramischer Massen mit Tournasper, Vakuumpresse und -tonschneider, ebenda **19**, 131 [1938].
- (11) M. W. Fleroff, Über die Entstehung von Verziehungen und Rissen bei Porzellan, ebenda **9**, 596 [1928]. Die Veränderung der Homogenität von Porzellannassen beim Pressen in der Filterpresse, Durcharbeiten und Formgeben, ebenda **13**, 257 [1932]. Die Struktur der Formmasse und ihr Einfluß auf das Verziehen der Porzellanware, ebenda **16**, 453 [1935].
- (12) O. Manfred, Über Entlüftungsverfahren, neuzeitliche Vakuum- und „Hochvakuum“-Arbeitsweisen („quantitative Entlüftung“) in der Technologie plastischer Massen, ebenda **16**, 213 [1935]. Ein neues Verfahren zur entlüftenden Aufbereitung tonhaltiger Rohstoffe, ebenda **19**, 283 [1938]. Vakuum-Tonentlüftung und Schichtbildung, ebenda **19**, 342 [1938]. — F. Gareis, Entlüftung von grobkeramischen Massen, ebenda **19**, 396 [1938]. — O. Manfred, Neuerungen im feinkeramischen Maschinenbau, ebenda **20**, 326 [1939].
- (13) W. Steger, Neue Untersuchungen über die Wärmeausdehnung und Entspannungstemperatur von Glasuraten, ebenda **8**, 24 [1927]. — G. Keppler u. R. Pangels, Über die Quellbarkeit von Steingutscherben, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**, 625 [1933]. — W. Steger, Auf dem Wege zu Einheitsglasuren, Ber. dtsc. keram. Ges. **16**, 435 [1935].
- (14) W. H. Taylor, The structure of sillimanite and mullite, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **68**, 503 [1928]. — C. Gottfried, Neue Annahmen über das Problem der Aluminiumsilicate, Ber. dtsc. keram. Ges. **11**, 635 [1930]. — W. H. Taylor, The crystal structure of sillimanite and related materials, Trans. ceram. Soc. **32**, 7 [1933]. — E. Pospisil u. J. W. Greig, Notes on the X-ray diffraction patterns of mullite, J. Amer. ceram. Soc. **16**, 569 [1933]. — W. Eitel, Der heutige Stand des Sillimanit-Mullit-Problems, Ber. dtsc. keram. Ges. **18**, 2 [1937].
- (15) O. Krause u. H. Wöhner, Über die Vorgänge beim Brennen technischer Kaoline, ebenda **13**, 495 [1932]. — O. Krause u. E. Keetmann, Zur Kenntnis der keramischen Brennvorgänge, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**, 1, 177 [1935]; **69**, 45, 57, 73, 85, 221, 579, 597, 611 [1936]; **70**, 114 [1937]. — O. Krause u. E. Jäkel, Zur Kenntnis der keramischen Brennvorgänge, Steatit, ebenda **70**, 433, 443, 455, 467, 481 [1937].
- (16) Über den Bindungszustand des Eisenoxyds in keramischen Tonen, O. Krause u. H. Titze, Ber. dtsc. keram. Ges. **14**, 493 [1933]. Der Einfluß des Eisenoxyds auf die Sinterung keramischer Tone, ebenda **14**, 530 [1933]. — O. Krause, Das Eisenoxyd beim Schamottebrand, Tonind.-Ztg. **58**, 803 [1934].
- (17) P. Gutke, Elektrische Beheizungsmethoden an keramischen Öfen, Ber. dtsc. keram. Ges. **17**, 297 [1936]. — F. Dettmer, Entwicklungsmöglichkeiten im Bau keramischer Öfen, ebenda **17**, 92 [1936]. Erfahrungen mit Tunnelöfen mit kurzer Schiebezeit, ebenda **18**, 238 [1937]. — R. Buchkremer, Elektrische Brennöfen in der keramischen Industrie, ebenda **19**, 271 [1938]. — A. Rütgen, Der Elektro-Tunnelofen und sein Entwicklungsgang in der keramischen Industrie, ebenda **19**, 113 [1938]. Studien über den praktischen Betrieb von Tunnelöfen, ebenda **20**, 113 [1939]. — F. Dietrich, Steinkohlegas-befeuerte Porzellanöfen, ebenda **20**, 144 [1939]. — F. Dettmer, Die zukünftige Entwicklung des Tunnelöfens in der feinkeramischen Industrie, ebenda **20**, 227 [1939]. — A. Rütgen, Generator-, ferngas- und elektrisch befeuerte keramische Öfen (Kurze Charakterisierung und Gegenüberstellung), ebenda **20**, 373 [1939].
- (18) M. Mields, Selbstbau elektrisch befeueter Laboratoriumsöfen, Chemiker-Ztg. **61**, 516 [1937].
- (19) Untersuchungs- und Prüfungsmethoden keramischer Rohstoffe und Erzeugnisse, Ber. dtsc. keram. Ges. **8**, 44, 92 [1927]. — O. Krause, Anwendung von Röntgenographie und Fluoreszenzstrahlung in der Feinkeramik, ebenda **8**, 114 [1927]. — Rohstoffausschuß der D. K. G., Bericht Nr. 1 v. 13. 3. 1928: R. Rieke, Die an feldspathaltige Rohstoffe gestellten Anforderungen und die Prüfung dieser Rohstoffe. Die an Kieseläurerohstoffe (Quarz, Sand, Porzellansand usw.) in der feinkeramischen Industrie gestellten Anforderungen und die Prüfung dieser Rohstoffe. — W. Steger, Die an Kieseläurerohstoffe (Quarz, Sand, Quarze) gestellten Anforderungen und die Prüfung dieser Rohstoffe in der feuerfesten Industrie. — Bericht des Ausschusses für Betriebskontrolle, Ber. dtsc. keram. Ges. **10**, 20 [1929]. — H. Möhl, Die mikroskopische Untersuchung von Rohmaterialien in der Keramik, ebenda **10**, 105 [1929]. — E. Herlinger u. A. Unger, Über die Durchführung polarisationsmikroskopischer Untersuchungen an keramischen Rohstoffen, ebenda **12**, 487 [1931]. — V. Skola, Über Silicate in der chemischen Industrie, besonders hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Agentien, ebenda **12**, 122 [1931]. Kombinierte Prüfungsmethoden, ebenda **13**, 167 [1932]. — M. Pulfrich, Die Optik im Dienste der Keramik, ebenda **14**, 902 [1933]. — F. Küchner, Das petrographische Mikroskop im Dienste der Keramik, ebenda **15**, 444 [1934]. — M. Pulfrich, Vorschläge für chemische Untersuchungen keramischer Rohstoffe und Erzeugnisse (Mitt. Materialprüfungsausschusses der D. K. G.), ebenda **15**, 633 [1934], 17, 381 [1936]. — H. Hecht, Materialprüfung in der Keramik, ebenda **15**, 22 [1934]. — Prüf-vorschriften zur Eigenschaftstafel keramischer Isolierstoffe für die Elektrotechnik, bearbeitet vom Techn. Ausschuß des Verbandes deutscher elektrotechn. Porzellanfabriken, September 1939, Beilage zu Ber. dtsc. keram. Ges. **20**, 456 [1939].
- (20) W. Funk, Aufgaben der Keram- und Glasindustrie auf dem Gebiet der nationalen Roh- und Werkstoffversorgung, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 505 [1939].
- (21) O. Krause u. A. Leroux, Über keramische Magnesiumsilicate, Ber. dtsc. keram. Ges. **10**, 94 [1929]. — E. A. Albers-Schönberg, Keramische Isolierstoffe in der Fernleitung (Unter Mitwirkung von H. Handrek, W. Soyck u. A. Unger). — E. Ryschkewitsch, Neue deutsche keramische Werkstoffe aus reinen Oxyden für den chemischen Apparatebau, Chem. Fabrik **9**, 12 [1936]. — W. Steger, Keramische Werkstoffe, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 488 [1939].
- (22) G. Heinstein, Feuerungen oder Sanitätsporzellan, Ber. dtsc. keram. Ges. **15**, 183 [1934]. — E. Denninger, Untersuchung von Vitreous-China-Massen, ebenda **17**, 165 [1936], 19, 427 [1938]. — A. Staerker, Vitreous China auf dem Gebiet der sanitären Keramik, ebenda **18**, 11 [1937].
- (23) F. Hartmann, Die Entwicklungsmöglichkeiten der feuerfesten Sondersteine, ebenda **16**, 36 [1935]. — G. Sauermann, Hochfeuerfeste Sonderbaustoffe, ebenda **18**, 74 [1937]. — K. Endell, Über den Vorgang der Verschlackung feuerfester Steine, ebenda **18**, 491 [1938]. — F. Dettmer, Entwicklungsmöglichkeiten im Bau keramischer Öfen, ebenda **17**, 92 [1936].
- (24) H. V. Allen, Hot-face insulation, Trans. ceram. Soc. **35**, 437 [1936]. — F. H. Norton, The manufacture and use of the insulating firebrick in the United States, ebenda **35**, 301 [1936]. — W. R. Kerr, Panel spalling tests on insulating brick and insulating firebrick, Bull. Amer. ceram. Soc. **16**, 322 [1937]. Feuerfeste Isoliersteine, Steel **104**, 42 [1939].
- (25) F. R. Lynam u. W. J. Rees, Mixtures of chromite and Grecian magnesite, Trans. ceram. Soc. **38**, 137, 152 [1937]. — G. Sauermann, Hochfeuerfeste Sonderbaustoffe, Ber. dtsc. keram. Ges. **18**, 74 [1937]. — J. H. Chesters, Über die gegenwärtige Entwicklung der basischen feuerfesten Stoffe, J. West Scotland Iron Steel Inst. **48**, 65 [1939].

Eingeg. 18. Dezember 1939. [A. 10.]

Charakteristische Reaktionsmöglichkeiten an schwefelhaltigen Naturstoffen*

Von Dozent Dr. ALFONS SCHÖBERL,

Chemisches Institut
der Universität Würzburg

Inhalt: Einleitung. — Umsetzungen an Thiolen. — Umsetzungen an Disulfiden. — Cystein und Cystin. — SH- und SS-Glutathion. — Methylglyoxalase. — Papain und Kathepsin. — Urease. — Lysozym und Hämolyzin. — Succinodehydrase. — Insulin, Vasopressin, Oxytocin. — Schlangengifte. — Eiweißstoffe. — Schafwolle.

Die bekannten Untersuchungen von Buffa (1), Heffter (2) und Arnold (3) über das Vorkommen von sulfhydrylhaltigen Verbindungen in tierischen Organen und Geweben beeinflußten die Bearbeitung schwefelhaltiger Naturstoffe in entscheidender Weise. Man hat in den letzten Jahren Fermente, Hormone, Gifte und Eiweißstoffe, also Stoffe mit höchst verschiedenen Eigenschaften und Aufgaben in der belebten Natur, hinsichtlich ihres Schwefelgehaltes untersucht. Trotz einer gewissen Einseitigkeit in der Fragestellung entstand dank der intensiven Bemühungen einer Reihe von Arbeitskreisen ein Tatsachenmaterial, das unsere Kenntnisse von wichtigen Naturstoffen wesentlich bereichert.

Die Spezifität in der Wirkungsweise von Proteinen und den diesen nahestehenden Wirkstoffen im Zellgeschehen ist auch heute noch ungeklärt. Weder die Art der aneinander gereihten Aminosäuren noch die Reaktionsfähigkeit der Peptidbindung stellen Gesichtspunkte dar, die weitgehend zur Erklärung der Unterschiede in den zellphysiologischen Eigenschaften herangezogen werden können. Es liegt daher Grund dafür vor, bei den Proteinen nach gewissen strukturellen Eigentümlichkeiten zu suchen. Im Schwefelgehalt bietet sich

nun eine solche Möglichkeit. Der Schwefelreichtum einiger Naturstoffe läßt schon von sich aus an einen Zusammenhang mit dem Gesamtverhalten denken.

Der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel in den Eiweißstoffen ist in der Hauptsache auf die Anwesenheit von Methionin und Cystin bzw. Cystein zurückzuführen. Methionin, dessen Anteil am Gesamtschwefel recht beträchtlich sein kann, ist ein Thioäther ($\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$). Da der Schwefel in solchen Sulfiden bekanntlich sehr reaktionsträg ist, bedingt diese Bindungsart auch bei den Naturstoffen keine besonderen Reaktionen¹⁾. Im Cystin nun liegt der Schwefel in einer Disulfidbindung vor ($\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$). Hier begegnen wir einer strukturellen Komponente, die vielseitig umwandelbar ist und merkwürdige Reaktionen ihres Trägers auslöst. Zugleich ist damit ein Redoxsystem bemerkenswerter Art gegeben, weil die Disulfidgruppe sich zu SH-Gruppen hydrieren läßt und diese reoxydierbar sind.

Thiol-disulfid-Systeme beeinflussen Verhalten und Aktivität biochemischer Wirkstoffe und greifen in Stoffwechselvorgänge ein. Bei solchen Betrachtungen sollte man sich stets die in vielen Modellversuchen erkannten typischen Reaktionsmöglichkeiten jener funktionellen Gruppen vor Augen halten.

* Nach Vorträgen im biologischen Colloquium des Institutes für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M. am 28. Juni 1939 und im allgemeinen chemischen Colloquium der Technischen Hochschule München am 15. November 1939 und des chemischen Instituts der Universität Halle am 6. März 1940. — Die umfangreiche Literatur kann im Rahmen dieses Berichtes nur auszugsweise wiedergegeben werden.

¹⁾ Von der Aufspaltung der Thioätherbindung durch starke Reduktionsmittel (HJ) sei abgesehen.