

Ein Geheimnis des chinesischen Porzellans

VON PROF. DR. ARMIN WEISS

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Das Geheimnis des alten chinesischen Porzellans ist die Technik, mit der man aus wenig plastischen Kaolin-Massen erhält, welche die Ausformung extrem dünnwandiger Gegenstände ermöglichen. Einlagerungsverbindungen, die beim Behandeln von Kaolinit mit faulendem Urin entstehen, bilden den Schlüssel zur Herstellung solcher Massen.

Porzellan wird in China wahrscheinlich seit dem 6. oder 7. nachchristlichen Jahrhundert hergestellt. Als Rohstoffe wurden damals wie heute Quarz, Feldspat und Kaolin verwendet. Unsere Bezeichnung „Kaolin“ für die Porzellanerde leitet sich vermutlich von einem alten Fundort in China am Berge Kao-ling ab. Es ist heute allerdings nicht sicher, ob an den Kao-ling-Bergen tatsächlich Kaolinit oder Feldspat oder ein Kaolinit-Feldspat-Gemenge gewonnen wurde. Bei einer Untersuchung durch den Geographen Richthofen zwischen 1868 und 1872 war die Lagerstätte bereits erschöpft [1].

Schon im 9. Jahrhundert bestand ein lebhafter Porzellan-Export von China nach Japan, Korea und in die arabische Welt, wie etwa die bei Ausgrabungen in Samarra am Tigris gefundenen Porzellanscherben und die vielen erhaltenen Grabschalen und Vasen in Japan zeigen [2]. Im 16. und 17. Jahrhundert wurden für die damalige Zeit riesige Mengen nach Europa gebracht, wo sich die Sammelleidenschaft für chinesisches und japanisches Porzellan nach einer Äußerung *Augustus des Starken*, des bedeutendsten Sammlers seiner Zeit, zur „Maladie“ auswuchs [*]. Die Liebhaber waren vor allem begeistert von der künstlerischen Erscheinung, den gefälligen Formen, den vielfältigen dekorativen Verfahren, der vollen-deten Malerei und dem Motivreichtum, der einen Einblick in die Mythologie der Chinesen und ihre Symbolsprache gab. Schon im 9. Jahrhundert war aufgefallen, daß diese Keramik extrem dünne Scherben hatte. Nach Kahle [3] staunte 851 ein mohammedanischer Kaufmann: „Die Chinesen haben einen feinen Ton, aus dem man Trinkgefäß macht in der Feinheit der Gläser, in denen der Schein des Wassers zu sehen ist, obgleich sie von Ton sind“. Man kennt chinesische Porzellangegenstände hoher Festigkeit, deren Wand weniger als 0,4 mm dick ist und die von Hand völlig gleichmäßig ausgeformt wurden.

Im Gegensatz zum künstlerischen Aspekt birgt die technische Seite des alten chinesischen Porzellans auch heute noch Geheimnisse. Nur über die Verfahren des 19. Jahrhunderts liegen reiche Forschungsergebnisse vor, die hauptsächlich in der Porzellanmanufaktur

[*] Zur Zeit des *Père d'Entrecoules* [8] (Briefe von 1711 und 1722) lebten in der Porzellanstadt Kin-tê-chênen etwa eine Million Menschen, darunter 18 000 Töpferfamilien. 3000 Brennöfen waren Tag und Nacht in Betrieb. Der Hafen war etwa eine Meile lang und die Schiffe lagen zeitweise in zwei und drei Reihen dicht aneinander. Die Produktion lief nach einem Fließbandsystem, wobei ein Gegenstand bis zu seiner Fertigstellung durch etwa sechzig Hände ging.

[1] E. Zimmermann: Chinesisches Porzellan. Seine Geschichte, Kunst und Technik. Leipzig 1913; B. Laufer: Beginnings of Porcelain in China. Chicago 1917.

[2] F. Sarre: Die Keramik von Samarra. Berlin 1925.

[3] P. Kahle, Z. dtsch. morgenländ. Ges. 13, 10 (1934); Trans. oriental ceram. Soc. (London) 1940/41, 27.

[4] I. I. Ebelmen u. A. Salvéat, Ann. Chim. Physique, 3e Sér. 31, 257 (1852).

von Sèvres gewonnen wurden [4–6]. Die Originalmitteilungen über Rohstoffe und Techniken in älterer Zeit [7], darunter die beiden Briefe des Jesuitenpater *Père d'Entrecoules* [8], der Bericht von *T'eng Ying* (1682 bis 1754), dem Direktor der kaiserlichen chinesischen Porzellanfabriken in Kin-tê-chênen [9], das sechsbandige Werk *T'ao Schuo* (Beschreibung der Keramik) von *Schu Yen* (1774) [10] oder auch die anderen von *St. Julien* [5] bearbeiteten chinesischen Originalberichte enthalten wesentliche Unklarheiten, soweit sie chemische Fragen betreffen.

Die Schwierigkeiten werden besonders deutlich, wenn man die Entwicklung des sehr dünnwandigen Porzellans (etwa der zarten Süd-Ting-Ware) betrachtet. Die Kunst, dieses herzustellen, soll vor allem in der zweiten Hälfte der Sung-Periode (960 bis 1279) hoch entwickelt gewesen, unter der Mongolenherrschaft in der Yüan-Dynastie (1280 bis 1368) aber in Vergessenheit geraten sein. In der folgenden Ming-Zeit (1368 bis 1643) erinnerte man sich der alten Kunst. Die Porzellanherstellung glückte aber zunächst nicht mehr. Selbst mit dem damals plastischsten Kaolin aus den Lagern von Sing-chêng-tu in den Mats'ung-Bergen, der nur in der kaiserlichen Manufaktur verarbeitet werden durfte und daher als Regierungserde (Kuan-T'u) bezeichnet wurde, gelang sie nicht oder nur sehr unbefriedigend. Erst gegen Ende der Ming-Zeit oder in der frühen Ch'ing-Periode (1644 bis 1722) war man mit der Imitation eines Eierschalenzporzellans (*t'o t'ai* = körperloses Porzellan) erfolgreich. Dabei wurde aber an Stelle des Kaolins wahrscheinlich eine andere plastische Masse, das Hua-schi, ein plasti-scher, grünstichig-weiß brennender Illit oder illitreicher Ton, eingesetzt [**]. Damit gelang es wieder, Eierschalenkeramik und durchbrochene Muster herzustellen.

[5] M. S. Julien: Histoire et fabrication de la porcelaine chinoise; ouvrage traduit du chinois, accompagné de notes et d'additions par A. Salvéat. Paris 1856.

[6] G. Vogt, Bull. Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nationale, 5e Sér., 5, 530 (1900).

[7] Zusammenstellung der älteren chinesischen Literatur: P. David, Trans. oriental ceram. Soc. (London) 1936/37, 20.

[8] *Père d'Entrecoules*: Lettres édifiantes et curieuses, écrites des Missions étrangères. Paris, 12, 253 (1717); 19, 173 (1781); Neuauflage: Verlag Noel Etienne Sens Paris 1810.

[9] Meng-Chang-Ling, Bull. Amer. ceram. Soc. 19, 29 (1940).

[10] *Schu Yen*: *T'ao Schuo* (Beschreibung der Keramik). 1774, 6 Bände. Auszugsweise wiedergegeben bei M. S. Julien [5].

[**] Hua-schi (schlüpfriger Stein) wird häufig als Seifenstein (Steatit) gedeutet. Die chemische Zusammensetzung [6], insbesondere der hohe Alkal Gehalt, spricht für Illit oder illitreichen Ton.

Diese Ornamente wurden Ling-lung oder Kuei-kung (Teufelswerk), d. h. „über menschliche Geschicklichkeit hinausgehendes Werk“, genannt. Sie mußten auf kaiserlichen Befehl hergestellt werden, obwohl die Keramiker protestiert hatten [11]. Die höhere Trockenbruchfestigkeit illitischer Massen erlaubte es, die ausgeformten und getrockneten Gegenstände mit Stahlklingen dünner zu schaben. Auch wenn damit die technische Imitation weitgehend gelang, und im warmen Weißton die kaltweißen Originale sogar übertroffen wurden, so blieb doch die alte Technik des Eierschalenporzellans bis heute ein Rätsel. Nachforschungen, die bereits in der frühen Ming-Zeit angestellt wurden, sprachen dafür, daß für die Original-Eierschalenkeramik kein Illit, sondern nur Kaolin, und zwar ein nur wenig plastischer Kaolin verwendet wurde. Daher galt diese Keramik in China schon um 1500 als geheimnisvoll.

Für das besonders zarte Ting-Porzellan der Süd-Sung-Zeit machten Untersuchungen an fehlgebrannten Scherben wahrscheinlich, daß tatsächlich ein sehr grobkristalliner Kaolinit verwendet wurde, ein Kaolinit, der etwa den Kaolinen des Amberg-Hirschauer Beckens in Deutschland entspricht. Solche grobkristallinen Kaoline sind nach allem, was wir bisher wissen, sehr wenig plastisch. Auch ihre Trockenbruchfestigkeit ist schlecht.

Das Geheimnis des alten chinesischen Porzellans steckt also letzten Endes in der Technik, mit der man aus wenig plastischen Kaolinen Massen erhält, welche die Ausformung von Gegenständen ermöglichen, die eigentlich extrem plastische Massen und sehr hohe Trockenbruchfestigkeit erforderten.

Porzellan galt bei den Chinesen als besonders wertvoll. Das Schriftsymbol dafür bedeutete gleichzeitig auch Friede: beide sind kostbar und behutsam zu behandeln. Die gelungensten Stücke blieben dem Kaiserhof vorbehalten [*]. Bei dieser Wertschätzung verwundert es, daß eine solche handwerkliche Kunst verloren gehen konnte.

Wie die in Tabelle 1 wiedergegebenen Daten zeigen [6, 12], blieb die Zusammensetzung über zwei Jahrhun-

Tabelle 1. Zusammensetzung chinesischer Porzellane aus verschiedenen Epochen. Die Zahlen bedeuten Gewichts-% in der zur Ausformung fertigen Masse

	ca. 1710 [a]	1850 [b]	1890 [c]
SiO ₂	69,51	69,0	69,50
Al ₂ O ₃	22,72	23,6	23,10
Fe ₂ O ₃	1,84	1,2	2,00
CaO	0,27	0,3	0,16
MgO	0,36	0,2	0,22
K ₂ O	4,79	3,3	3,72
Na ₂ O	0,87	2,9	1,28
Σ	100,36	100,5	99,98

[a] Vase mit seladongrüner Glasur („alchinesische“ Masse) [13].

[b] Analysen nach [3].

[c] Vom französischen Konsul in Hankau an die Porzellanmanufaktur gelieferte Masse.

[11] W. B. Honey: The Ceramic Art of China. Faber and Faber Ltd., London 1944.

[*] Eine besonders wertvolle alte Vase trägt als Schriftzug den Hausnamen von Liu Kuei-fei († 1187), der Konkubine des Süd-Sung-Kaisers Kao Tsung [7].

[12] W. Funk, Naturwissenschaften 29, 18 (1941).

[13] A. B. Meyer: Altes Seladonporzellan. Berlin 1885; H. Hecht, Tonind.-Ztg. 14, 637 (1890).

derte praktisch unverändert, obwohl damals keine Analysenmethoden bekannt waren, es also auf das Fingerspitzengefühl des Keramikers ankam. Wahrscheinlich haben die Kriegswirren beim Einfall der Mongolen (1279) und die unter der Mongolenherrschaft neu auftretende Vorliebe für stark farbige Porzellandekorationen sowie die infolge des starken Exports erforderliche Massenproduktion und die Emigration berühmter Keramiker nach Indochina, Annam und Siam [11] zum Vergessen beigetragen. Vielleicht war die besondere Kunst aber auch ein Familiengeheimnis, wie etwa später die Herstellung von Vasen mit geflampter Kupferrotglasur ein solches der Familie Ho war, das trotz raffinierter Werksionage nicht enträtselt werden konnte. Daß Spionage üblich war, zeigt die straffe Kontrolle und die Androhung strengster Strafen für die Entwendung von Rohstoffen zur Herstellung des Mohammedaner Blaus oder des Hui-ch'ing (schwarzdunkles Blau) aus der kaiserlichen Manufaktur in Kin-tê-chê [5].

Die Chinesen verwendeten für ihre Porzellanmassen meistens mehr Kaolin als später die Europäer. Die Brenntemperatur lag um 100 bis 200 °C niedriger, aber nicht weil die Masse die höhere Brenntemperatur nicht vertragen hätte, sondern wegen der Glasur. Diese wurde auf den lufttrockenen Gegenstand aufgetragen und das Porzellan in einem einzigen Brand fertiggestellt [14]. Bei unseren Porzellanen wird dagegen zunächst der Gegenstand gebrannt und erst in einem zweiten Brand die Glasur geschmolzen.

Ein letzter Unterschied bestand in der Vorbehandlung der Kaoline. Die Chinesen haben sie gemaukt. Dieses Mauken soll darin bestanden haben, daß der Kaolin vor der Verarbeitung in großen Gruben mit Urin angerührt und aufbewahrt wurde. Über die Dauer des Maukens sind die Angaben recht widersprüchsvoll und reichen von kurzen Zeiten bis zu hundert Jahren und mehr [14]. Man hat die Zartheit des chinesischen Porzellans immer wieder mit Veränderungen der Massen während des Maukens zu deuten versucht, ohne eine befriedigende Erklärung zu finden. Bevor wir die Reaktionsmöglichkeiten diskutieren, sei die Struktur des Kaolins näher betrachtet.

I. Struktur des Kaolinit

Als Kaolin (Porzellanerde) bezeichnet man ein Mineralgemenge, das neben Quarz und Illit zum überwiegenden Teil das Tonmineral Kaolinit, $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$, enthält, in guten Kaolinen bis zu 99 %. Der Kaolinit besteht aus einzelnen Schichten, in denen die Si-Atome tetraedrisch von O-Atomen umgeben sind (Abb. 1). Die einzelnen Tetraeder sind über jeweils ein gemeinsames Sauerstoffatom zu zweidimensionalen Schichten vernetzt. Von den vier Sauerstoffatomen eines Tetraeders sind aber nur die drei in einer Ebene liegenden an der Vernetzung beteiligt. Das vierte, unter dieser Ebene liegende Sauerstoffatom gehört gleichzeitig zu einem Oktaeder von Sauerstoff- und Hydroxyd-Ionen, in dessen Zentrum ein

[14] W. Funk, Ber. dtsch. keram. Ges. 22, 163, 205 (1941); 23, 197, 326 (1942).

Aluminium-Atom liegt. Jedes Oktaeder hat mit drei weiteren jeweils eine Kante (d. h. zwei OH^- -Ionen oder ein O_2^- - und ein OH^- -Ion) gemeinsam [15].

Diese zweidimensional unendlichen Schichten sind chemisch sehr beständig. Sie werden weder von verdünnten

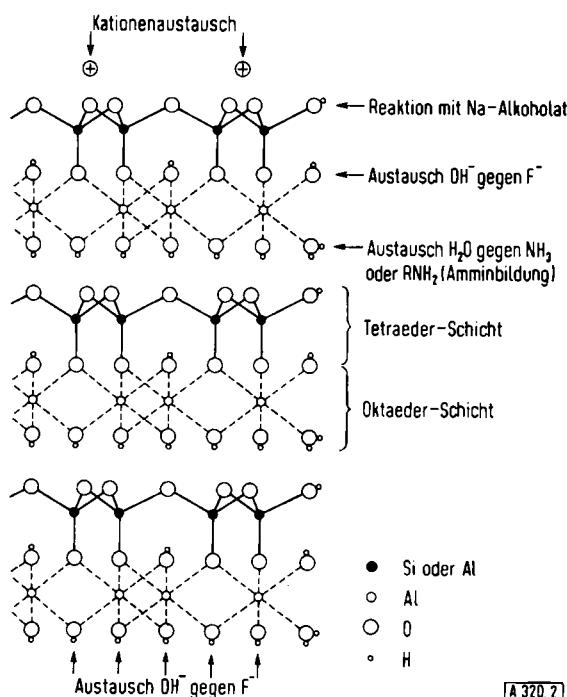


Abb. 1. Reaktionsfähige Stellen an der Oberfläche eines Kaolinitkristalls

Säuren noch von verdünnten Alkalien nennenswert angegriffen. Chemische Veränderungen in den Maukgruben sollten sich daher auf Reaktionen an der Oberfläche der Kristalle beschränken. Als Reaktionspartner stehen im faulenden Harn Ammonium-Ionen, Ammoniak und Hydroxyd-Ionen zur Verfügung.

II. Chemische Reaktionen an der Oberfläche der Kaolinit-Kristalle

Die reaktionsfähigen Stellen an der Oberfläche eines Kaolinit-Kristalls sind in Abbildung 1 eingezeichnet. Lange Zeit hatte man alle besonderen Wirkungen der Kaolinit-Oberfläche den aufgebrochenen Bindungen (broken bonds) zugeschrieben, die am Rande der Kristalle, wo sich die im Kristallinnern vorkommenden Si—O—Si-Bindungen nicht mehr bilden können, in reichlicher Menge vorhanden sein sollten. An diesen Bruchflächen sollten ionische ($\text{Si}-\text{O}^\ominus$ und ${}^{\oplus}\text{Si}$) oder radikalische ($\text{Si}-\text{O}\cdot$ und $\cdot\text{Si}$) Gruppen auftreten, die Ionenaustausch und Oxydationen bewirken könnten [16].

Heute wissen wir, daß solche Gruppen nur auftreten, wenn der trockene Kaolinit gemahlen wird. Führt man diese Mahlversuche in Gegenwart aromatischer Amine durch, so werden diese rasch oxydiert. In wässrigen

[15] I. W. Gruner, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A, 83, 75 (1932).

[16] P. Marshall jr., Kolloid-Z. 119, 53 (1950); W. Eyle, ibid. 119, 53 (1950); E. A. Hauser, D. S. Le Beau u. P. P. Pevear, ibid. 119, 53 (1950).

Suspensionen heilen die aufgebrochenen Bindungen aber schnell unter Bildung von $\text{Si}-\text{OH}$ -Gruppen aus; eine Oxydation bleibt aus. Für die Beeinflussung der plastischen Eigenschaften spielen die aufgebrochenen Bindungen daher wahrscheinlich keine wichtige Rolle. Die $\text{Si}-\text{OH}$ -Gruppen an der Oberfläche der Kaolinit-Kristalle zeigen alle Reaktionen, die wir von niedermolekularen Silicium-Verbindungen kennen. Im wasserfreien Milieu lassen sie sich in $\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppen überführen, durch Grignard-Verbindungen werden diese alkyliert, und mit Alkoxyden reagieren sie zu Kieseläureestern. In stark alkalischer Medium bilden sie Alkalosalze und könnten damit formal auch am Kationenaustausch beteiligt sein. Bereits bei $\text{pH} = 10$ werden die Salze aber hydrolysiert, so daß ihr Beitrag in der keramischen Masse vernachlässigbar wird, wenn man von alkalischen Gießschlickern [*] absieht. Diese waren den Chinesen aber noch nicht bekannt.

Die Komplexbildung beschränkt sich auf die am Rande der Oktaederschichten liegenden Aluminium-Atome. Diese können zur Vervollständigung ihrer oktaedrischen Koordination H_2O -Molekülen oder andere polare Moleküle, z. B. NH_3 oder Alkylamine, anlagern. In wässrigen Suspensionen zerfallen diese Komplexe unter Bildung der Aquokomplexe.

Für die keramischen Eigenschaften hat sich der Kationenaustausch als am wichtigsten erwiesen. Die Kationen beeinflussen die Viscosität, die Thixotropie, die Plastizität und die Trockenbruchfestigkeit recht beachtlich (Tabelle 2) [17].

Tabelle 2. Einfluß der austauschbaren Kationen auf die keramischen und rheologischen Eigenschaften von Zettlitzer Kaolin.

Austauschfähige Kationen	Thixotropes Grenzvolumen [a] bei 6 sec Erstarzungzeit [ml/3 g Kaolin]	Bingham-Fließgrenze [dyn/cm ²]	Plastizität nach Pfefferkorn [b] [g $\text{H}_2\text{O}/100 \text{ g Kaolin}]$	Trockenbiegefestigkeit [kp/cm ²]
Na^+	3	50	43,5	30
K^+	3		45	22,4
Ca^{2+}	8	300	46,5	16,3
Ba^{2+}	8	440	47,3	10,2
La^{3+}	7	580	50,6	8,4
$(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Al}^{3+})$	12,5	850	52	13,7

[a] Das thixotrope Grenzvolumen gibt die Flüssigkeitsmenge an, mit der ein System in der Ruhe gerade noch thixotrop erstarrt.

[b] Bei Stauchung von 40 auf 16 mm.

Die austauschfähigen Kationen sind nicht gleichmäßig über die Oberfläche der Kaolinit-Kristalle verteilt, sondern sitzen fast ausschließlich auf der Si—O-Oberfläche, wo sie durch den diadochen Ersatz etwa jedes zweiten Siliciumatoms durch Aluminium gebunden werden. Die Menge der austauschfähigen Kationen hängt daher nur von der Dicke der Kristalle und nicht vom Durchmesser der Kationen ab [18].

In natürlichem und geschlämmtem Kaolin sind vorzugsweise Ca^{2+} -Ionen austauschfähig gebunden. Bei der

[*] Gießschlicker sind keramische Massen, die durch Zusatz von Soda oder Wasserglas verflüssigt worden sind.

[17] U. Hofmann, E. Scharrer, W. Czerch, K. Fröhlauf u. W. Burck, Ber. dtsch. keram. Ges. 39, 125 (1962).

[18] A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 299, 92 (1959).

Herstellung von Gießschlickern werden die Ca^{2+} -Ionen weitgehend durch Na^+ -Ionen ersetzt [19]:



Ein teilweiser Ersatz der Ca^{2+} -Ionen durch NH_4^+ -Ionen, wie er beim Mauken erfolgt, verändert die Eigenschaften nicht über die durch Ca^{2+} , Na^+ und K^+ bedingten Grenzen hinaus.

Austauschfähige Anionen sind am Rande der Kristalle (Prismenflächen) gebunden. Soweit bisher festgestellt werden konnte, beeinflussen nur Polyphosphat-Anionen die rheologischen Eigenschaften [20]. Die Veränderungen bleiben aber hinter denen, die durch die Kationenart bedingt werden, zurück.

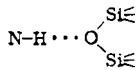
Im faulenden Harn der Maukgruben entwickelt sich sicher auch ein üppiges Wachstum von Mikroorganismen. Ausscheidungen und Zersetzungprodukte derselben scheinen die plastischen Eigenschaften von Tonen etwas zu verbessern [21]. Wahrscheinlich beruht diese Verbesserung auf einer Wechselwirkung von organischen Polyelektrolyten und Polyhydroxy-Verbindungen mit der Tonoberfläche.

III. Reaktionen im Inneren der Kaolinit-Kristalle (Einlagerungsverbindungen)

Man kann eine einzelne Kaolinit-Schicht als ein zweidimensional unendliches Makromolekül auffassen. In der dritten Dimension sind diese Makromoleküle über Wasserstoffbrücken $\text{Al}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{Si}$ zu dicken Kristallen vernetzt. Aus der Proteinchemie ist bekannt, daß Wasserstoffbrücken zwischen Makromolekülen durch niedermolekulare Stoffe wie Harnstoff oder Formamid gelöst werden können. Es lag daher nahe zu prüfen, wie sich Kaolinit gegen konzentrierte Harnstofflösung oder Formamid verhält. Zu unserer Überraschung zeigte sich eine glatte Reaktion [22]. Die Kaolinit-Kristalle werden zwar nicht gelöst, die Harnstoffmoleküle diffundieren aber in das Kristallgitter, wobei der Abstand der Kaolinit-Schichten von 7,2 Å auf 10,7 Å wächst. Es bildet sich eine Schicht-Einlagerungsverbindung, aus der sich der Harnstoff mit Wasser wieder quantitativ auswaschen lässt. Bei vorsichtigem und unvollständigem Auswaschen kann man eine Zwischenstufe mit einem formalen Schichtabstand von 8,3 Å fassen. Dies ist aber nur ein statistischer Mittelwert, der vom Durchmesser der Kaolinit-Kristalle abhängt scheint.

Die Anordnung der Harnstoffmoleküle relativ zu den Silicat-Schichten [23] ergibt sich aus einer eindimensionalen Elektronendichte-Projektion.

Die Länge der Wasserstoffbrücke



[19] W. Czerch, K. Fröhlauf u. U. Hofmann, Ber. dtsh. keram. Ges. 37, 255 (1960).

[20] H. van Olphen, Clays and Clay Minerals 7, 421 (1958).

[21] F. Oberlies, Naturwissenschaften 45, 487, 513 (1958); E. C. Stover, Trans. Amer. ceram. Soc. 4, 183 (1902); 5, 358 (1903); G. Pohlmann u. F. Oberlies, Naturwissenschaften 47, 58 (1960); D. P. Glick, J. Amer. ceram. Soc. 19, 169, 209, 240 (1936); Komuro-Hideo, J. Kyoto Women's Univ. I, 1 (1952).

[22] A. Weiss, Angew. Chem. 73, 736 (1961).

[23] A. Weiss, W. Thielepape, G. Göring, W. Ritter u. H. Schäfer in: International Clay Conference 1963. Pergamon Press, London 1963.

beträgt maximal 2,81 Å, d. h. die Harnstoffmoleküle bilden ihrerseits starke Wasserstoffbrücken zu den Kaolinit-Schichten (Abb. 2). Ähnlich wie Harnstoff

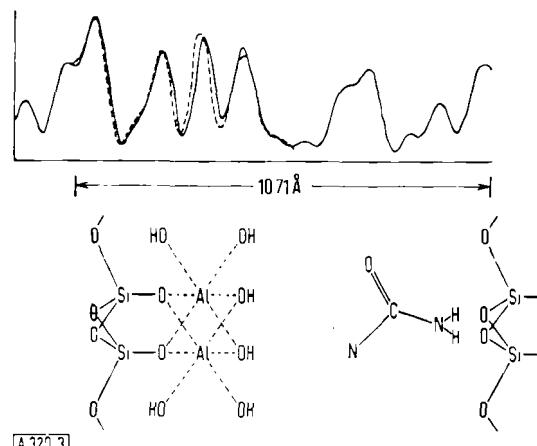


Abb. 2. Eindimensionale Elektronendichte-Projektion im Harnstoff-Kaolinit auf die Schichtnormale
— Elektronendichte im Harnstoff-Kaolinit;
- - - Elektronendichte im reinen Kaolinit.

reagieren Formamid, Acetamid oder Hydrazin. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bei 20 °C in der Reihenfolge: 35 % wässrige Hydrazinlösung > gesättigte wässrige Harnstofflösung > Formamid > Acetamid stark ab (Abb. 3).

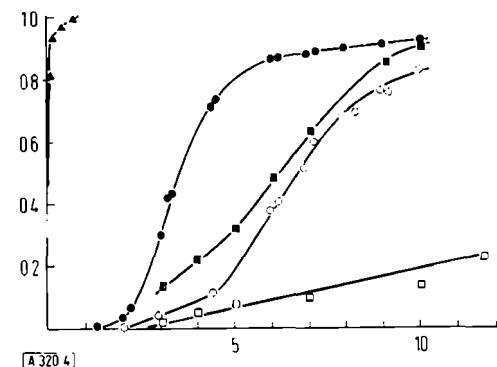


Abb. 3. Geschwindigkeit der Einlagerung von Harnstoff, Formamid und Hydrazin in Kaolinit (Schnaittenbacher Kaolin OF).

- Einlagerung von Harnstoff aus gesättigter wässriger Lösung bei 20°C;
- Einlagerung von Harnstoff aus gesättigter wässriger Lösung bei 65°C;
- Einlagerung von Formamid aus einer ca. 12 M Lösung in Äthanol/H₂O (1:1 v/v) bei 25°C;
- Einlagerung von Formamid aus reinem, flüssigem Formamid bei 25°C;
- ▲ Einlagerung von Hydrazin aus 10,9 M wässriger Lösung bei 2°C.

Ordinate: Reaktionsgrad.

Abszisse: Reaktionszeit [Tage].

Kaolinit kann aber auch mit Verbindungen reagieren, die keine Wasserstoffbrücken bilden. Das hat Wada 1961 bei Versuchen mit gesättigten Kaliumacetat-Lösungen zuerst beobachtet. Auch Kaliumacetat-, „Moleküle“ dringen ins Innere der Kaolinit-Kristalle zwischen die Silicat-Schichten ein und weiten den Schichtabstand sogar um etwa 7 Å auf 14,2 Å auf [24].

Die Reaktion ist stark pH-abhängig (Abb. 4) und tritt nur im alkalischen Bereich ein [23]. Dies legt die Ver-

[24] K. Wada, Amer. Mineralogist 46, 78 (1961).

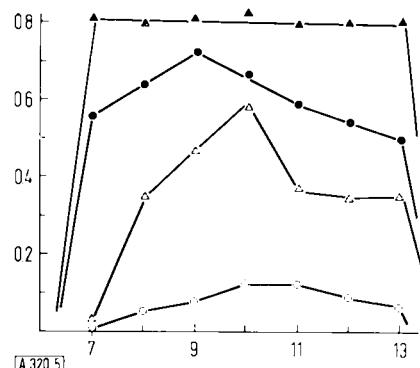


Abb. 4. pH-Abhängigkeit der Einlagerung von Kaliumacetat aus gesättigter wässriger Lösung in Kaolin (Schnaittenbach).

○—○ 3 Std. bei 0°C; ●—● 24 Std. bei 0°C;
△—△ 3 Std. bei 40°C; ▲—▲ 24 Std. bei 40°C.

Ordinate. Intensitätsverhältnis $I_{14,0}/(I_{14,0} + I_{7,2})$ [*].

Abszisse: pH-Wert.

mutung nahe, daß die Bildung eines basischen Aluminiumacetats dabei eine Rolle spielt. Vielleicht ist auch die Kationengröße mit entscheidend, denn die Reaktion verläuft glatt nur mit Kalium-, Rubidium- und Caesiumacetat, nicht aber mit Natrium-, Magnesium-, Calcium- oder Lithiumacetat [23]. Von den Propionaten reagiert allerdings auch das Natriumsalz glatt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Einlagerung von Alkalialkalien niederer Fettsäuren aus gesättigten wässrigen Lösungen bei pH = 9 zwischen die Silicatschichten von Kaolinit.

	Schichtabstand [Å]	
	in der Salzlösung	nach dem Auswaschen mit Wasser
Li-Acetat	7,2	7,2
Na-Acetat	7,2	7,2
K-Acetat	14,0	7,2
Rb-Acetat	14,4	7,2
Cs-Acetat	14,7	7,2
Na-Propionat	11,1	7,2
K-Propionat	11,2	7,2
Rb-Propionat	11,2	7,2
Cs-Propionat	ca. 11,8	7,2

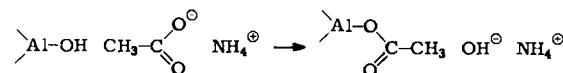
Die Anordnung der Acetat-Anionen ist noch nicht eindeutig geklärt. Nach dem großen Schichtabstand zu urteilen, steht die Längsachse der Anionen senkrecht auf den Kaolinit-Schichten. Eindimensionale Elektronendichte-Projektionen auf die Schichtnormale liefern nur die genaue Lage der Kationen. Diese tauchen in die Sauerstoff-Sechsringe der Silicat-Schichten ein.

Ammoniumacetat reagiert ebenfalls glatt. Es entsteht bei der bakteriellen Zersetzung und Gärung des Urins in reichlicher Menge. Man muß also damit rechnen, daß während des Maukens auch Ammoniumacetat-Kaolinit entsteht.

Bei der Einlagerung des Ammoniumacetats aus gesättigter wässriger Lösung bei pH = 9 fällt vor allem die Temperaturabhängigkeit auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat zwischen 20 und 30 °C ein Maximum. Bei quantitativer Einlagerung werden etwa 2,5 Mol Ammoniumacetat pro Mol $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ gebunden. Außer dem Ammoniumacetat wird aus der ammoniakalischen Lö-

[*] $I_{14,0}$ = Intensität der Interferenz (001) von Kaliumacetat-Kaolinit; $I_{7,2}$ = Intensität der Interferenz (002) von Kaliumacetat-Kaolinit und der Interferenz (001) von nicht umgesetztem Kaolinit.

sung bei pH = 9 auch etwas freies NH_3 eingelagert. An der Luft werden diese NH_3 -Moleküle gegen Wassermoleküle ausgetauscht. Dabei erhöht sich der Schichtabstand noch einmal um 3 Å auf 17 Å. Wahrscheinlich treten hier die Ammonium-Ionen aus der Lücke über den Sauerstoff-Sechsringen heraus auf Plätze über Sauerstoff-Dreiergruppen. Es läßt sich aber nicht ausschließen, daß dabei Acetat-Ionen teilweise die Plätze von OH^- -Ionen einnehmen:



In gesättigter wässriger Harnstoff- oder Ammoniumacetat-Lösung können auch darin gelöste Fremdmoleküle zwischen die Kaolinit-Schichten eingeschleppt werden, die allein aus reinen, gesättigten oder verdünnten wässrigen Lösungen von z. B. n-Alkylaminen oder Kaliumsalzen von Aminosäuren (Glycin, Alanin, Lysin) nicht eindringen können.

IV. Bilden sich Kaolinit-Einlagerungsverbindungen beim Mauken?

Nach den Ergebnissen der Versuche mit reinen Harnstoff- oder Ammoniumacetat-Lösungen könnten Kaolinit-Einlagerungsverbindungen auch während des Maukens entstehen. Da aber bestimmte Verbindungen durch Komplexbildung in der Lösung die Einlagerung hemmen können, schienen Modellversuche nötig. Eine zufällige Beobachtung erübrigte diese Versuche und lieferte eine direkte Antwort.

Während eines Urlaubs im Bayerischen Wald im Sommer 1961 wurde in einem benachbarten Bauernhof eine Baugrube für den neuen Viehstall ausgehoben. In den Spalten des anstehenden grobgefügigen Zweiglimmergranits beobachtete ich ein kaolinit-ähnliches Tonmineral, von dem ich eine Probe sammelte. Spätere Röntgenaufnahmen zeigten, daß hier reiner Harnstoff-Kaolinit vorlag [22]. Nachforschungen ergaben, daß sich über der Baugrube jahrzehntelang Misthaufen und Jauchgrotte des Bauernhofes befunden hatten. Offensichtlich hatte der Kaolinit aus der absickernden Jauche im Laufe der Jahre Harnstoff aufgenommen und eingelagert. Wir wissen daher mit Sicherheit, daß diese Einlagerungsreaktionen beim Mauken ablaufen.

V. Verbesserung der keramischen Eigenschaften des Kaolinit beim Bearbeiten von Kaolinit-Einlagerungsverbindungen

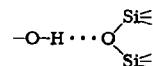
Die althinesische Art des Maukens [25] wurde früher auch in Europa angewendet und war bereits den Römern bekannt. In Deutschland wurde vor allem im späten Mittelalter gemaukt. Es scheint aber, daß dabei keine

[25] Zum Teil haben sich auch recht abenteuerliche Vorstellungen breitgemacht: Nach G. Panciral: Buch der verloren gegangenen Altertümer (1617) wird die Masse „vom Familienvater, der das Geheimnis nur an seine Kinder weitergibt, heimlich in die Erde verscharrt. Dort bleibt sie 80 Jahre liegen, ohne das Tageslicht zu

hennenswerte Steigerung der Plastizität erzielt werden konnte. Daher ist die Frage berechtigt, ob mit Hilfe dieser Kaolinit-Einlagerungsverbindungen die keramischen Eigenschaften überhaupt verbessert werden können.

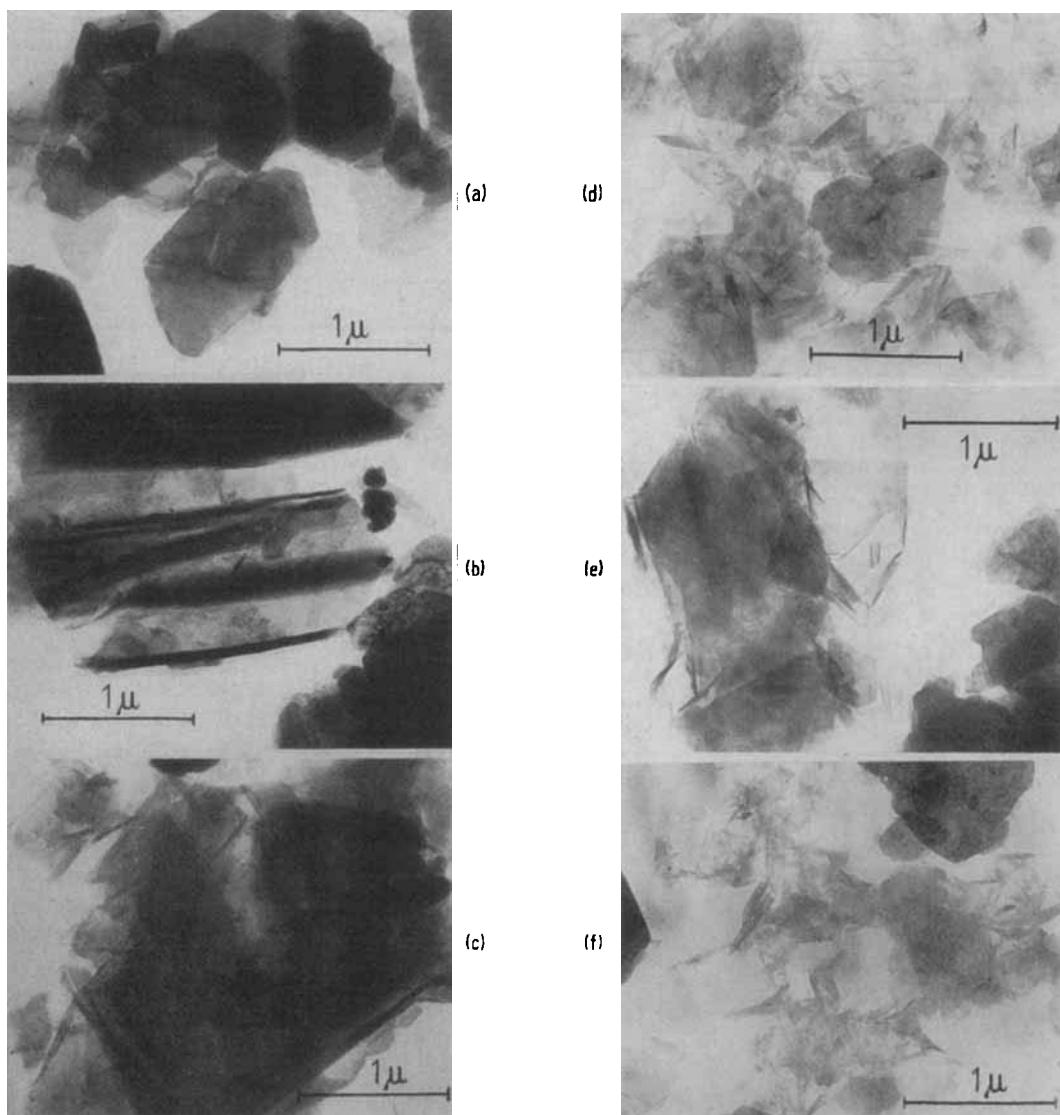
Heute werden die keramischen Massen vor der Verarbeitung in großen Kugelmühlen naß gemahlen. Dabei gleiten die Kaolinit-Schichten innerhalb eines Kristalls gegeneinander, so daß die Kristallplättchen dünner werden [26a, b]. Nach jeder Verschiebung der Schichten um $\frac{1}{6}$ der Identitätsperiode in Richtung der kristallographischen b-Achse kommen aber die Schichten wieder in

eine Lage zueinander, bei der die vernetzenden Wasserstoffbrücken



in gleichwertige Lagen einschnappen können [27]. Die Naßmahlung ist daher nicht sehr wirksam.

In den Kaolinit-Einlagerungsverbindungen sind die Kaolinit-Schichten durch die eingelagerten Moleküle voneinander getrennt, also nicht mehr über Wasserstoffbrücken miteinander vernetzt. Im Ammoniumacetat-



A320.6

Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Kaolinproben.

- (a) Schnaittenbacher Kaolin OF;
- (b) Ammoniumacetat-Kaolin, 28 Std. in der Kugelmühle gemahlen;
- (c) wie (b), 128 Std. in der Kugelmühle gemahlen;
- (d) Harnstoff-Kaolin, 15 min in der Reibschale verrieben;
- (e) Ammoniumacetat-Kaolin, 30 min in der Reibschale verrieben;
- (f) Ammoniumacetat-Kaolin 15 min zwischen Plexiglasscheiben verrieben.

erblicken. Nachdem die Erben sie ausgegraben und für die Verarbeitung geeignet befunden haben, machen sie daraus kostbare, durchscheinende Gefäße". Vgl. M. Beurdeley: Porzellan aus China, Compagnie des Indes. Bruckmann-Verlag, München 1962.

[26a] B. T. Shaw, J. physic. Chem. 46, 1031 (1942).

[26b] U. Hofmann u. E. Scharrer, Clay Minerals Bull. 2, 210 (1954).

Kaolinit ist die trennende Schicht sogar 7 bis 10 Å dick. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Kaolinit-Schichten werden daher wesentlich schwächer sein. Dementsprechend kann man einen etwa 1 mm dicken Einkristall [28] von Ammoniumacetat-Kaolinit durch Reiben zwischen den Fingern in feinste Lamellen von weniger als 1 μ Dicke aufteilen, ohne den Plättchen-

[27] G. W. Brindley in G. Brown: X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Mineralogical Society, London 1961.

[28] Die Kaolinit-Kristalle stammen aus den Zentralkordilleren (Loceria Columbiana, Medellin; Kolumbien) und wurden in jüngster Zeit von D. Paetsch, K. Feltkamp u. G. Schimmel, Ber. dtsch. keram. Ges. 40, 386 (1963), beschrieben.

durchmesser nennenswert zu ändern. Die Mahlung von Kaolinit-Einlagerungsverbindungen sollte deshalb um ein Vielfaches wirkungsvoller sein als die Naßmahlung unveränderten Kaolinit. Die elektronenmikroskopischen Bilder in Abbildung 5 bestätigen dies sehr eindrucksvoll. Schon nach kurzer Mahldauer werden die Kriställchen dünner. Charakteristisch ist, daß sich die dünneren Lamellen von den Kristallrändern her einzurollen beginnen. Dies bestätigt die Annahme von *Bates*, daß die Kaolinitsschichten, infolge der unterschiedlichen Ausdehnung von Oktaeder- und Tetraederschicht, gespannt sind und sich beim Einrollen entspannen. Schließlich entstehen faltige Häute, die schon mehr einem Bentonit als einem Kaolinit gleichen.

Wir müssen hier einschränken, daß die Chinesen die Kugelmühle noch nicht kannten. Harte Proben wurden in wasserbetriebenen Pochwerken zerkleinert. Die gemauerten Kaoline wurden in Reibschenlen von Menschenhand verrieben oder von Büffeln gestampft und gemischt. Modellversuche zeigten aber, daß bereits kurzes Verreiben einer Kaolinit-Einlagerungsverbindung in einer Reibschele oder zwischen zwei Glasscheiben wesentlich wirkungsvoller ist als die Behandlung in der Kugelmühle.

Die Plastizität eines Kaolins ist um so höher, je besser sich die Kaolinit-Kristalle an die Quarz- und Feldspatkörner anschmiegen und diese einhüllen können. Die Aufteilung der einzelnen Kaolinit-Kristalle in jeweils zehn, hundert oder mehr dünne und biegsamere Plättchen beim Mahlen einer Kaolinit-Einlagerungsverbindung sollte daher die Plastizität eines Kaolins um ein Vielfaches verbessern.

Tatsächlich steigt die Thixotropie eines Kaolins bei dieser Vorbehandlung stark an. Aus einem nur wenig thixotropen Papierkaolin erhält man ein Material, das die besten keramischen Kaoline weit übertrifft und an aktivierte Bentonite (Natrium-Montmorillonite) nahe herankommt (Tabelle 4).

Tabelle 4. Änderung der thixotropen Eigenschaften von Kaolinit und Ammoniumacetat-Kaolinit beim Mahlen.

Probe	Thixotropes Grenzvolumen bei 6 sec Erstarrungszeit [ml/3 g Kaolinit]	
	NH ₄ ⁺ -Kaolinit	Ca ²⁺ -Kaolinit
Kaolinit OF (Schnaittenbach)	2,1	4,3
6 Tage naß gemahlen	3,1	5,8
Ammoniumacetat-Kaolinit		
1 Tag gemahlen (Kugelmühle)	10,6	8,6
30 min verrieben (Reibschele)	11,0	10,3
120 min verrieben (Analysen-Reibmaschine)	24,0	22,7
Kolloidkaolin (Chodau)	4,0	7,1
Kaolin (Zettlitz)	3,8	9,0
Montmorillonit (Geisenheim)	36,0	10,2

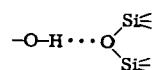
Im Zusammenhang mit dem Eierschalenporzellan ist die Trockenbruchfestigkeit von Bedeutung. Gerade sie wird beim Mahlen der Kaolinit-Einlagerungsverbindungen unerwartet stark erhöht (Tabelle 5). Dies zeigt sich vor allem bei einem Vergleich mit den besten keramischen Kaolinen und Illiten.

Die Brenneigenschaften und das Schwindungsverhalten werden wenig, aber im günstigen Sinne beeinflußt. Die Kaolinit-Einlagerungsverbindungen sind nur in kon-

Tabelle 5. Änderung der Trockenbruchfestigkeit von Kaolin beim Mahlen von Kaolinit-Einlagerungsverbindungen

Probe	Trockenbruchfestigkeit [kp/cm ²]
Kaolin OF (Schnaittenbach)	ca. 1,0
Ammoniumacetat-Kaolinit 30 min verrieben (Reibschele), dann ausgewaschen	ca. 6,0
15 min zwischen Polyäthylenscheiben verrieben, dann ausgewaschen	ca. 32
120 min verrieben (Analysenreibmaschine), dann ausgewaschen	> 46
Harnstoff-Kaolinit, 15 min zwischen Polyäthylenscheiben verrieben, dann ausgewaschen	ca. 18
Kaolin (Zettlitz)	16,3
sehr feine Kaoline	ca. 15
Tone	22
Illit (Sárospatak)	49
Bentonite (1:2 mit Schnaittenbacher Kaolin gemagert)	86

zentrierten Lösungen der eingelagerten Verbindungen beständig. Verdünnt man mit Wasser, so werden die eingelagerten Moleküle quantitativ entfernt. Bei dem damit verbundenen Zusammenklappen des Schichtabstands können sich allerdings die Wasserstoffbrücken



nicht mehr so regelmäßig wie im ursprünglichen Kaolinit ausbilden. Daher wird die Hauptmenge des Wassers aus den OH-Gruppen des „gestörten“ Kaolinit bereits zwischen 400 und 450 °C abgespalten und nicht erst

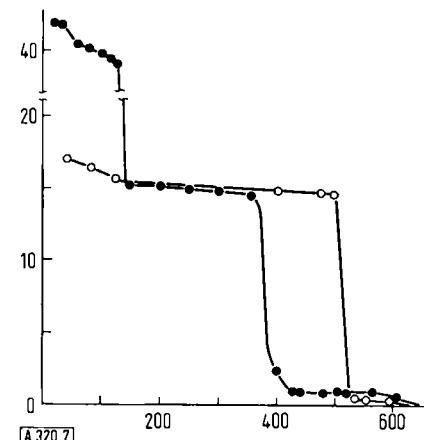
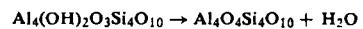
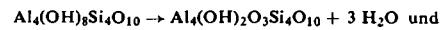


Abb. 6. Thermischer Abbau von Kaolinit (○—○) und Harnstoff-Kaolinit (●—●).

Ordinate: Gewichtsverlust [%] bezogen auf die bei 1000 °C geglühte Probe.

Abszisse: Temperatur [°C].

(wie bei natürlichem Kaolin) zwischen 500 und 550 °C (Abb. 6). Bei der H₂O-Abspaltung sind zwei Zersetzungsstufen



angedeutet, die bei natürlichem Kaolinit nicht gefunden werden. Die mit der Dehydroxylierung verbundene starke Schwindung verteilt sich hier also über den Bereich von 400 bis 550 °C, während sie bei unbehandeltem Kaolinit zwischen 500 und 550 °C eintritt.

Schluß

Die Eigenschaften der Kaolinit-Einlagerungsverbindungen, die sich beim Mauken bilden, lassen also das Geheimnis des Eierschalenporzellans verstehen. Die Tatsache, daß die keramischen Eigenschaften aber nur dann

nennenswert verbessert werden, wenn der frisch gemaukte, nicht mit Wasser verdünnte oder ausgewaschene Kaolin verrieben wird, liefert zugleich eine Erklärung dafür, daß dieses Verfahren so leicht vergessen oder verlernt werden konnte und damit zum Geheimnis wurde.

Eingegangen am 17. Juli 1963 [A 320]

Abwehrstoffe der Arthropoden, ihre Isolierung und Aufklärung

VON PRIV.-DOZ. DR. H. SCHILDKNECHT

NACH ARBEITEN MIT DR. K. HOLOUBEK, DR. K. H. WEIS, DR. H. VETTER
UND DIPL.-CHEM. H. KRÄMER

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT ERLANGEN-NÜRNBERG

Bei zahlreichen Ordnungen der Arthropoden (Gliederfüßer) findet man Organe, die Wehrstoffe produzieren und speichern. Näheres über die chemische Zusammensetzung der Wehrsekrete zu erfahren, war das Ziel dieser Arbeit. Hierbei mußte man von vornherein auf viele Möglichkeiten der klassischen, organisch-chemischen Analyse verzichten, da die Tiere teilweise schwer erhältlich waren und ein Operieren mit größeren Substanzmengen sich von selbst verbot. Mit modernen chemischen und physikalischen Analysenverfahren und mit eigens für diesen Zweck entwickelten Trenn-, Reinigungs- und Anreicherungsmethoden konnten jedoch die Wehrstoffe verschiedener Familien der Gliederfüßer charakterisiert werden.

1. Einleitung

An einem Winternachmittag, am 10. Januar 1789, starb in Den Haag (Holland) *Pierre Lyonet*. Er hatte wie *Swamerdam* [1] als genialer Meister der Lupe und mit selbstgebauten Mikroskopen den inneren Feinbau von Insekten erforscht [2]. Noch keine 10 Jahre nach seinem Tod verlangte der Entomologe *Wilhelm* nach einem „Neuen

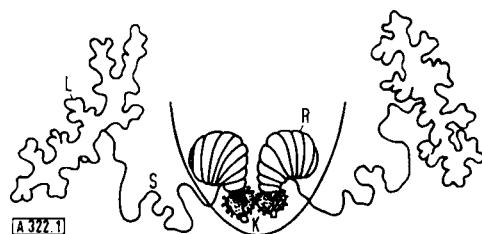


Abb. 1. Pygidialblasen vom Bombardierkäfer mit Reservoir R, Explosionskammern K, Loben L und Sammelkanal S (S und L sind aus dem Abdomen herausgezeichnet worden). Nach [10].

Lyonet“, von dem er sich auch für die Brachyniden eine „Mikrographie“ erhoffte, durch die das Rätsel des Bombardierkäfers zu lösen wäre [3]. Er hat die wichtigsten anatomischen Studien über die Abdominalorgane

[1] J. Swamerdam: Bibel der Natur. Utrecht 1669.

[2] Vgl. W. H. Van Seters: Pierre Lyonet – 1706–1789, Sa Vie – Ses collections de coquillages et de tableaux – Ses recherches entomologiques. Martinus Nijhoff, Den Haag 1962.

[3] Unterhaltungen aus der Naturgeschichte der Insecten, erster Theil. Mart-Engelbrechtische Buchhandlung, Augsburg 1796.

von Laufkäfern [4–8] nicht mehr erlebt. Er wäre vielleicht auch enttäuscht gewesen; denn nach einer hervorragenden Arbeit über die Pygidialblasen des Gelbrandkäfers [9] kam *Dierckx* zu dem Schluß, daß erst bei

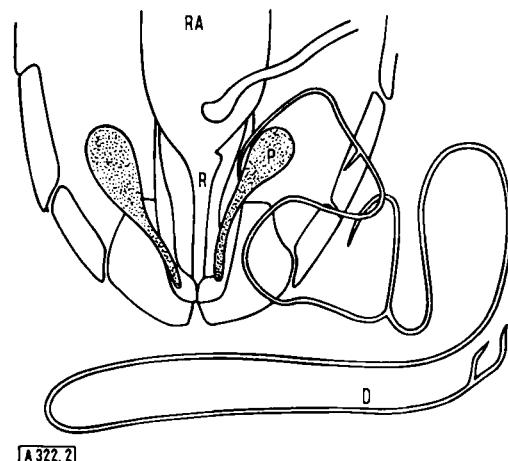


Abb. 2. Pygidialblasen P des Gelbrandkäfers (Wasserkäfer) mit Rektalampulle RA, Rectum R und einem Drüenschlauch D (D aus dem Abdomen herausgezeichnet). Nach [72].

[4] L. Dufour, Ann. Sci. natur. 1826, Pl. 19, 20.

[5] H. Meckel, Müllers Archiv 1846, 1.

[6] Fr. Stein: Vergleichende Anatomie und Physiologie der Insekten. Duncker u. Humblot, Berlin 1847, S. 84.

[7] H. Karsten, Müllers Archiv 1848, 367.

[8] F. Leydig, Müllers Archiv 1859, 33.

[9] Fr. Dierckx, La Cellule 16, 61 (1899).

[10] K. Holoubek, Dissertation, Universität Erlangen, 1959.