

## Mitteilungen.

### 328. W. Pukall: Fortschritte und fortschrittliche Bestrebungen auf dem Gebiet der Tonindustrie.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 4. Juni 1910.)

#### I. Entwicklung und gegenwärtiger Stand.

Meine Herren! Die Tonindustrie umfaßt ein gewaltiges Gebiet gewerblicher Tätigkeit, und ihr Alter ist ein recht ehrwürdiges. Wenn ich nun von den Fortschritten auf dem Gebiet der Tonindustrie reden soll, so ist darunter doch in erster Linie die moderne Entwicklung der letzteren zu verstehen. Soll diese in ihrer ganzen Bedeutung erkannt werden, so bedarf es eines Maßstabes, an dem sie gemessen werden kann. Dieser besteht in dem, was früher war, im Vergleich zu dem, was gegenwärtig ist. Es wird daher notwendig sein, hin und wieder auch auf die ältere Geschichte der Tonindustrie zurückzugreifen, doch immer nur insoweit, als es unbedingt erforderlich erscheint.

Auch die moderne Tonindustrie unterscheidet noch immer gewisse Hauptgruppen von Erzeugnissen, an die sich auch meine Ausführungen anlehnen müssen. Da ist zunächst die ausgedehnte Gruppe von Tonwaren, die der Baukeramik angehören. Dieser reiht sich das ordinäre Töpfer- oder Irdengeschirr an. Eine weitere Gruppe umfaßt die Industrie der Fayence- oder Schmelzwaren. Es folgen diejenigen des Steinguts, des Steinzeugs und endlich des Porzellans. Lassen Sie mich nun an der Hand dieser Gruppeneinteilung die Lösung meiner Aufgabe versuchen.

Was zunächst die Baukeramik anlangt, so hat diese von jeher auf hoher Stufe gestanden. Haben doch die Ausgrabungen auf uraltem, historischem Boden Dinge zutage gefördert, die, wie gewisse babylonisch-assyrische Ziegelglasuren, uns noch heute Rätsel aufgeben. Aber die moderne Baukeramik braucht sich vor diesen Tatsachen nicht zu schämen; auch sie ist in der Lage, auf Glanzleistungen zurückzublicken. — Als die Handstrichziegelei nicht mehr imstande war, den Bedarf an Mauersteinen zu decken, trat die Maschine an deren Stelle, die nicht nur einfache Ziegel von der bekannten Form, sondern jedes beliebige Profil zu liefern vermochte. Die Ton- oder Gipsform als das Negativ kunstvoller Verzierungen gestattete es, dem bildsamen Material jede beliebige künstlerische Form zu geben, die, der äußeren Fassade des Baues eingefügt, diesem zu hoher Zierde ge-

reichte. An die Stelle des alten glasierten Ziegels trat der zierliche Verblendstein, der mit Glasuren in allen Farben geschmückt oder auch ohne solche die Rauheit und Unansehnlichkeit der eigentlichen, aus weniger edlem Material hergestellten Fassadenmauer zu verdecken bestimmt war. Auf den Verblendstein gründete sich eine große und blühende Industrie. Er zeichnete sich vor dem gewöhnlichen Mauerstein stets durch seine korrekte Form und seine saubere Ausführung aus. An geeigneten Glasuren und Farben für die Verblendsteine hat es der Industrie nie gefehlt. In neuerer Zeit haben die Architekten sich allerdings mehr und mehr von der Verwendung des mit so vieler Mühe und mit Aufwendung so vielen Fleißes zu technischer Vollkommenheit gebrachten Verblendsteins zugunsten der rauhen Handstrichziegelfassade abgewandt und fordern ein mit all den Unvollkommenheiten früherer, längst vergangener Industrieperioden versehenes Ziegelmaterial, sowie ein anderes größeres Format der Ziegelsteine. Dadurch kam die Verblendsteinindustrie, namentlich diejenige, welche farbige Verblender erzeugt, wohl zeitweilig in Verlegenheit, doch ist zu hoffen, daß diese geschmacklichen Abweichungen und die mit ihnen verbundenen Stockungen auf baugewerblichem Gebiet bald überwunden sein werden.

Mehr Aussichten für die Zukunft entwickelt die schon gestreifte Industrie der Bauterrakotten, welche in den Vereinigten Staaten in Blüte steht und, namentlich mit der Ausbreitung der amerikanischen Bauweise, auch in anderen Ländern Fuß faßt. Die umfangreichen, hohlgeformten Stücke, die sehr oft nach außen hin reich verziert, aber auch glatt sein und in den verschiedensten Farben, teils in der natürlichen Brennfarbe des angewandten Tones, teils mit künstlich gefärbten Überzügen, sog. Engoben versehen, auftreten können, haben den Vorzug größerer Leichtigkeit vor den gewöhnlichen Mauersteinen, so daß das Stahlgerüst des Baues keine allzugroße Belastung erfährt. Sie sind meist unglasiert, können aber auf der Schauseite auch ebensogut mit schönen Glasuren überzogen werden.

Hand in Hand mit der Entwicklung der Industrie der Mauersteine und der Bauterrakotten ging die der Dachziegel. Auch für ihre Fabrikation wurden sinnreiche Maschinen erfunden. Man veredelte ihre Form, ihre Farbe, versah sie mit Glasuren, färbte sie durch Dämpfen, stellte höhere Anforderungen an ihre Festigkeit usw.

Jeder Mauerziegel, der in unserem Klima haltbar sein soll, muß mindestens einer Temperatur von 800—1000° und darüber ausgesetzt werden. Dazu bedarf es mannigfacher Brennapparate, welche, beginnend mit den allerprimitivsten Vorrichtungen, im Laufe der Zeit

und mit der Steigerung der Ansprüche an die Menge und an die Qualität des Brennguts eine stolze Entwicklung durchmachten. Ich erinnere nur an den nach seinem Erfinder benannten, zum Dauerbetriebe und zur Massendarstellung von Ziegelmaterialien bestimmten Kanal- oder Ringofen von Fr. Hoffmann. Der in sich selbst zurückkehrende Brennkanal, der zunächst ringförmig war, später jedoch meist elliptische oder rechteckige Form annahm, gestattet fortwährendes Beschicken, Brennen und Ausnehmen der gebrannten Ware bei sparsamster Anwendung von Brennstoffen. Er bedeutet einen gewaltigen Fortschritt gegenüber den periodischen Öfen mit ihrem geringen Fassungsraum und ihrem großen Bedarf an Brennmaterial.

Bezüglich der Qualität der Ware waren zunächst keine augenfälligen Vorteile zu verzeichnen. Es bedurfte noch vieler Erfahrungen mit dem neuen Brennapparat und vieler Verbesserungen desselben. Insbesondere war reinfarbige und gleichmäßig gefärbte Ware nur schwer zu erhalten. Man mußte daher für diesen Zweck auf Einrichtungen sinnen, die das Brennen der Ware ohne direkte Berührung mit dem Brennmaterial, seinen Rückständen und mit der Flamme, also durch strahlende Wärme ermöglichten. Zu diesem Ende folgte man auch bei den Ringöfen dem Vorgange Augustins mit seinen Muffel- und Gasmäanderöfen. Man baute Heizwände in mannigfacher Form in die Öfen ein und zerlegte sie so in Muffelräume, in welche die direkte Flamme mit ihrem Rauch und ihrer Flugasche nicht einzudringen vermochte. Der durch die Verkleinerung des Brennraums entstehende Verlust wurde durch die Güte und Reinfarbigkeit der Ware und durch ihren höheren Wert reichlich wieder ausgeglichen.

Zur Ausmauerung dieser und aller anderen Industrieöfen für höhere Temperaturen bedurfte und bedarf es hochfeuerfester Mauersteine. Mit Hilfe der chemischen und der pyrometrischen Analyse gelang es, die hierfür geeignetsten Tonmaterialien festzustellen, auszuwählen und erforderlichen Falles zu mischen, um eine allen Anforderungen der Industrie und nicht bloß der Tonindustrie entsprechende, hochfeuerfeste Ware zu erzeugen. Die Schamotteindustrie hat sich dieser sehr wichtigen Aufgabe bisher stets gewachsen gezeigt.

Die Industrie der Kachelöfen hatte in letzter Zeit insofern mit Schwierigkeiten zu kämpfen, als die Architekten die altgewohnten Formen ablehnten und neue, mehr der modernen Geschmacksrichtung angepaßte begehrten. Der Übergang scheint sich jedoch ohne besonders große Erschütterungen zu vollziehen. Nur bezüglich der rein weißen Schmelzöfen besteht noch immer die Gefahr, daß sie bei der

Bevorzugung farbiger Heizkörper nach und nach ganz vom Markte verdrängt werden.

Obwohl durch die flüchtig erwähnten und viele andere bedeutende Erfindungen deutscher Ingenieure und deutscher Fachleute die Ziegelindustrie zu außerordentlicher Leistungsfähigkeit gelangt ist, werden doch alljährlich Neuerungen in großer Zahl bekannt, die diesem rastlos fortschreitenden Gewerbe das beste Zeugnis ausstellen.

Mit der glänzenden Entwicklung der Baukeramik hat die der ordinären Gefäßkeramik von jeher nicht Schritt zu halten vermocht. Ihrer Eigenart wegen, die zugleich auch eine gewisse geschmackliche Betätigung erfordert, war sie von jeher vom Großbetrieb ausgeschlossen und blieb dem Kleingewerbe vorbehalten. Das hinderte nicht, daß sie zu Zeiten zu einer außerordentlichen Blüte gelangte und aus dem engen Rahmen, der Sorge für den häuslichen Geschirrbedarf, zu künstlerischer Bedeutung emporstieg. Ich erinnere nur an die köstliche Blüte der Keramikunst in Griechenland und seinen Kolonien, die uns in den Museen noch heute Bewunderung abnötigt, an die darauffolgende in Italien im Zeitalter der Majolika und jene im maurischen Spanien. Dann folgten allerdings Zeiten tiefsten Verfalls, so tief, daß die Töpferkunst gegenüber den anderen Gewerben sogar in eine Art Mißachtung geriet. Es blieb erst unserer gegenwärtigen Zeit überlassen, sie wieder mehr an das Licht zu ziehen und sie zu neuen, mehr gewürdigten Anstrengungen, besonders in Bezug auf die Hebung der Qualität ihrer Erzeugnisse und deren Ausstattung in geschmacklicher Hinsicht, zu ermutigen. Wie damals, so auch in unserer Zeit waren es Künstler wie Keller-Lenzinger und später Laeuger von der Karlsruher Kunstgewerbeschule, welche Geschmack fanden an der naiven Kunst der Bauerntöpferei des Schwarzwaldes und nicht ruhten und rasteten, bis sie diese wieder zu Ansehen gebracht hatten. Diesen Männern sind später viele andere gefolgt, die gleichfalls erspriessliche Arbeit leisteten. Man gründete schließlich von Staats wegen Schulen in den Hauptzentren ehemals blühender, nun aber im Absterben begriffener Töpferindustrien, wie in Bunzlau, in Höhr, in Landsbut in Bayern und anderen Orten, um vom gediegenen Alten zu retten, was zu retten war, und neu aufzubauen, wo es galt, Fühlung mit dem modernen Empfinden und Denken zu gewinnen. Auch einzelne Fabriken nahmen sich der Irdenware an, verbesserten ihre Masse durch den Schiämm- oder Mahlprozeß, glasierten sie mit edleren Glasuren, gaben ihnen zeitgemäße Form und Dekoration, und so sehen wir denn allenthalben ein erfreuliches Vorwärtsschreiten auch auf diesem Gebiet. Selbst die altrömische Terra sigillata scheint eine Auferstehung zu feiern. Auch aus Eng-

land kommt vielfach erheblich verbesserte und schöne Irdenware auf den Markt, ein Zeichen, daß dieser Industriezweig dort ebenfalls einer neuen Blüte entgegengeht.

Nahezu dem Untergang geweiht ist die einst so bedeutende Industrie der Fayence oder der Schmelzware. Sie ist nur eine Abart des Irdengeschirrs. Während die kalkfreien oder kalkarmen Tone meist durch Zinnoxidgehalt getrübt sog. Emailleglasuren nicht haarrisselfrei zu tragen vermögen, tun dies alle diejenigen Tone, welche etwa 18 bis zu 30% kohlen-sauren Kalk enthalten. Weil derartige Tone nicht selten sind, so konnte die Fayenceindustrie, deren Ursprung bis in das Altertum hinabreicht, in früheren Jahrhunderten, als das Porzellan und das Steingut in Europa noch nicht bekannt oder noch zu kostspielig für den allgemeinen Gebrauch waren, zu einer ganz beträchtlichen Entwicklung gelangen. Unsere Museen legen heute noch Zeugnis ab von der Wertschätzung der Arbeiten der Familie della Robbia (Luca starb 1481), sowie von der sich später daran schließenden Fabrikation der italienischen sog. Majolika, deren glorreichste Entwicklung in die Zeit von 1430—1580 fällt. Daran reiht sich die spätere Blütezeit der Fayence in Frankreich und Holland im 18. Jahrhundert, die so bedeutend war, zum Teil auch in Deutschland, daß man die Fayence als den eigentlichen keramischen Repräsentanten des 18. Jahrhunderts betrachten kann. Sie endete an der Neige des letzteren als tägliches Gebrauchsgeschirr im bürgerlichen Haushalt und als Produkt einer über ganz Europa verbreiteten, blühenden Fabrikation. Das Auftreten des Porzellans und des weißen Steinguts war es, die dieses in seiner äußeren Gestalt schöne, dekorationsfähige und für künstlerische Verzierung so ungemein aufnahmefähige, jedoch mit mürbem, zerbrechlichem Scherben versehene, keramische Erzeugnis vom Markt verdrängten. Nur ganz vereinzelt finden wir heute die schöne, weiße Emailleglasur noch in Anwendung, so z. B. auf Wandfliesen und als Ofenkachelglasur. Wohl hat man sich bemüht, die alte Kunstindustrie der Fayence wieder ins Leben zu rufen und in moderner Ausgestaltung, besonders für dekorative Zwecke, ihr einen neuen Weg zu bereiten — ich erinnere nur an die Bestrebungen der neuen Großherzoglich Badischen Majolikamanufaktur in Karlsruhe —, allein im großen und ganzen muß sie in der Gegenwart wohl als der Geschichte angehörig betrachtet werden.

Das Steingut, welches neben dem Porzellan die Fayenceindustrie vernichtete, ist aus den im 17. und 18. Jahrhundert mit Feuereifer betriebenen Versuchen, das orientalische Porzellan nachzufinden, hervorgegangen. Sein Ursprungsland ist England, wo es

zuerst durch F. Astbury in Fenton dargestellt worden sein soll. Diese Angabe ist jedoch unsicher, weil andere die Erfindung einem damals in England lebenden deutschen Fabrikanten Elers zuschreiben. Es besteht aus einem weißen, erdigen, porösen Scherben, der mit farbloser, durchsichtiger, bleihaltiger Glasur überzogen ist. Es ist also eigentlich nichts anderes als eine weiße Irdenware und wird in seinen billigeren Sorten auch heute noch mit dem Namen Earthenware in England bezeichnet. Ein wesentlicher Unterschied besteht freilich. Während der farbige Scherben der Irdenware nur die mäßige Temperatur von 800—1000° verträgt und bald nach dem Eintritt einer gewissen Sinterung, der Gare, zusammenschmilzt, kann der Steigutscherben, der aus reinem, weißbrennendem, kalk- und fast eisenfreiem Tonmaterial, sowie Quarz und Feldspat besteht, bis zur beginnenden Weißglut erhitzt werden, ohne zu schmelzen. Das ermöglicht die Herstellung gediegener, hellklingender Ware, die, obwohl porös, dem Eindringen des Stahls doch bereits erheblichen Widerstand entgegengesetzt. Die Glasur, welche durch die Einführung größerer Mengen von Erdalkalien, Alkalien, Tonerde und Borsäure widerstandsfähiger gegen äußere Angriffe gemacht wird, besteht zum größten Teil aus sog. Fritte oder Vorschmelz, d. h. zur Fixierung der löslichen Stoffe vorher eingeschmolzenem gepulvertem Glase, zum geringeren Teil aus Zusatzstoffen, die die Verarbeitbarkeit begünstigen. Sie wird in einem zweiten gelinderen Feuer, dem sog. Glattbrand, dessen Temperatur im Mittel etwa der des schmelzenden Goldes entspricht, aufgeschmolzen und überzieht den Scherben mit einer — im Gegensatz zur ordinären Irdenware — haarrisselfreien, glänzenden, den porösen Scherben völlig verdeckenden Schicht. Wie bei allen übrigen bisher erwähnten Warengattungen, ist die Glasur auch bei allen Abarten des Steinguts bleihaltig und zwar aus dem Grunde, weil das Bleioxyd eines der vorzüglichsten Flußmittel und Glasbildner darstellt, das durch irgend ein anderes Oxyd nicht leicht ersetzt werden kann. Wohl sind in allen Ländern reichlich Versuche angestellt worden, um das Blei wegen seiner giftigen Eigenschaften von dem Glasurprozeß ganz auszuschalten, jedoch bisher ohne durchschlagenden Erfolg. Beim Steingut mit seiner Frittenglasur gelingt das wohl, sofern der Scherben rein weiß bleiben darf. Sobald jedoch farbige Dekoration in Betracht kommt, was meistens der Fall ist, kann des klaren, schönen und durchsichtigen, die Farben prächtig entwickelnden Bleiglasflusses nicht entraten werden.

Wegen seiner Härte und Widerstandsfähigkeit kann der Steingutscherben überdies leichter und zierlicher gestaltet werden; auch gestattet die Feinheit seines Kornes eine schöne, gleichförmig glänzende Glasurfläche anzubringen. Es kommt hinzu, daß das weiße Steingut

eine ausgedehnte Dekorationsfähigkeit besitzt. Über und unter der Glasur können reiche ein- oder mehrfarbige Dekorationen angebracht werden, von denen die unter der Glasur zugleich durch die darüber liegende Glasschicht vollkommenen Schutz vor äußeren Angriffen erfahren. Seine Feuerschwindung ist nur gering. Diese Vorzüge und die des verhältnismäßig billigen und einfachen Herstellungsverfahrens machten es möglich, daß das weiße Steingut neben dem Porzellan bestehen und mit diesem bis auf den heutigen Tag in erfolgreichen Wettbewerb treten konnte, während die Fayence, die Schmelzware, mit ihrem minderwertigen, farbigen, plumpen und brüchigen Scherben dieser Konkurrenz unterliegen mußte.

Eine Abart des geschilderten, in England entstandenen und dort in großen Mengen fabrizierten, weißen, wegen seines Gehalts an Feldspat als Flußmittel »Feldspat-Steingut« genannten Fabrikats ist das neben diesem besonders in Deutschland fabrizierte Kalk-Steingut. Dieses letztere enthält kohlen sauren Kalk als Fluß- oder Sinterungsmittel an Stelle des Feldspats, außer weißbrennendem Ton, Kaolin und Quarz. Weil der kohlen saure Kalk schon bei niedrigerer Temperatur als der Feldspat eine energische verkittende Wirkung ausübt, so wird beim Brennen des ebenfalls weißen Kalksteinguts an Brennmaterial gespart, und seine Gestehungskosten sind infolgedessen geringer. Seine Dekorationsfähigkeit gleicht der des Feldspatsteinguts, die Güte seines etwas weniger harten und widerstandsfähigen Scherbens bleibt hinter derjenigen des Feldspatsteinguts zurück. Die zur Bedeckung des porösen, erdigen Scherbens erforderlichen Glasuren sind denjenigen beim Feldspatsteingut fast gleich. In der letzten Zeit gewinnt es den Anschein, als ob die Fabrikation des billigen Kalksteinguts zugunsten derjenigen des letzteren zurückgeht — ein Umstand, der nicht gerade zu beklagen sein möchte.

Die Art der Fabrikation des Steinguts ist im wesentlichen immer dieselbe geblieben. Fortschritte sind in dieser Industrie nur insofern zu verzeichnen, als man das Sodagleißverfahren in sie eingeführt hat und sich ferner eifrig bemüht, das Bleioxyd aus den Glasuren zu verdrängen. Inwieweit das möglich erscheint, habe ich bereits erwähnt.

Einen sehr erfreulichen und sehr bemerkenswerten Aufschwung hat in den letzten Jahren die Fabrikation sowohl farbloser wie farbig dekorierter Wandfliesen genommen, desgleichen die Herstellung von Gegenständen für allerlei sanitäre Zwecke, welche letztere bisher insbesondere in England und Nordamerika blühte. Beide Warengattungen sind so in Aufnahme gekommen, daß große, wohlbeschäftigte Spezialfabriken entstanden sind, die ausschließlich auf diesen Gebieten tätig sind.

Bis tief in das Mittelalter hinab reicht die Fabrikation des Steinzeugs. Über den Ursprung desselben ist nur wenig oder nichts bekannt. Seine Fabrikation wurde von der Mitte des 15. Jahrhunderts ab in den Rheingegenden bis in die Niederlande und Frankreich hinein in größerer Ausdehnung betrieben und gelangte, etwa in der Zeit von der Mitte des 16. bis zur Mitte des 17. Jahrhunderts, zu ganz hervorragender Bedeutung. Die bekanntesten Orte, an welchen die Fabrikation des Steinzeugs — sie umfaßt wesentlich die Herstellung von Schenk- und Trinkgefäßen — zu ganz besonders hoher technischer wie künstlerischer Blüte gelangte, sind Siegburg, Raeren, sodann Frechen, sowie im Westerwald Höhr-Grenzhausen. In Mitteldeutschland lieferten Bayreuth und Creußen schöne Erzeugnisse. Auch in Sachsen und Böhmen blühte die Steinzeugindustrie, desgleichen in Schlesien, wo Muskau und besonders Bunzlau sich hervortaten. Auch das später erzeugte sog. rote Porzellan Böttgers in Dresden und Meißen war nichts anderes als Steinzeug.

Das Steinzeug zeichnet sich vor allen anderen bisher erwähnten Tonwaren dadurch aus, daß es einen mehr oder weniger dichten, versinterten, für Flüssigkeiten undurchlässigen Scherben besitzt. Zu seiner Herstellung verwendet man verhältnismäßig plastische, von Natur feingeschlammte und ziemlich feuerbeständige Tone, die sich bei Temperaturen von Kegel 4—9 (1210—1310°) bereits verdichten, ohne jedoch Schmelzungserscheinungen zu zeigen. Der Scherben erscheint auf dem Bruch matt und sieht je nach stärkerem oder geringerem Gehalt an Eisenoxyd braun oder grau aus. Seine Dichtigkeit kann erhöht und seine Oberfläche dadurch glatter und ansehnlicher gestaltet werden, daß man in der Nähe des Garpunktes Kochsalz in den Ofen und in die Feuerräume wirft, welches sich bei der hohen Temperatur verflüchtigt, zu den Geschirren gelangt und deren Oberfläche durch Bildung eines bei jener Temperatur flüssigen Natriumaluminiumsilicats mit einer aus lauter feinen perlartigen Tröpfchen bestehenden verglasten Schicht, der sog. Salzglasur überzieht. Diese Salzglasur bildet sich am leichtesten und schönsten, wenn reichlich vorhandene Quarz-Kieselsäure in dem Scherben recht fein verteilt und zugleich eine reduzierende Ofenatmosphäre vorherrschend ist. Man kann daher grobsandige, sich schlecht »salzende« Tone dadurch für diesen Prozeß geeigneter machen, daß man den groben Sand durch Mahlen zerkleinert oder ihn entfernt und seiner Gewichtsmenge nach durch feingemahlens Kieselmaterial ersetzt.

Im Orient, speziell in Japan, schlug die Entwicklung des Steinzeugs jedoch noch andere Bahnen ein. Es war im Lande der aufgehenden Sonne das eigentlich nationale keramische Erzeugnis. Das



Porzellan wurde erst später aus China eingeführt und nahm in Bezug auf Ansehen immer eine zweite Stellung ein. Dagegen ist das Steinzeug in Japan zu einer ganz großartigen Entwicklung gelangt. Die schönsten, nicht nur vom Japaner, sondern auch vom kunstverständigen Europäer am höchsten geschätzten Gefäße aus der Hand japanischer Keramikünstler bestehen nicht aus Porzellan, sondern aus Steinzeug, und das Steinzeug ist es, das in keramischer Beziehung von jeher die Aufmerksamkeit der Sammler auf jenes Eldorado der feinsinnigen Töpferkunst gelenkt hat. Von den europäischen Kunstkeramikern hat nur Josiah Wedgwood (\* 1730 zu Burslem, † 1793) die Bedeutung des Steinzeugs ganz erkannt und seine berühmtesten Erzeugnisse in diesem oder in einem diesem ähnlichen, verfeinerten und durch künstliche Zutaten in jeder feuerbeständigen Farbe auftretenden Material zur Ausführung gebracht. Seine Bestrebungen sind jedoch kaum über die Grenzen Englands hinausgekommen. Erst in allerneuester Zeit begann man in Frankreich dem grès oder grès cérame, d. h. dem Steinzeug, mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden. Man fing an, es, wie das Steingut oder wie das Porzellan, mit Glasuren zu versehen, und fand, daß es diese, ebenso wie die japanische Steinzeugware, nicht nur vorzüglich trägt, sondern daß es, weil es zu seinem Garbrande einer Temperatur von nur 1200—1300° bedarf (K. 4—9), während das Hartporzellan ca. 1500—1550° (K. 18—22) erfordert, sehr viel dekorationsfähiger ist als das Porzellan, und daß man imstande ist, all die vielbewunderten dekorativen Wirkungen des japanischen Steinzeugs auch auf dem europäischen zu erzielen. Man ging noch weiter als die Japaner und versuchte auch die Architekten dafür zu interessieren. Sehr bemerkenswerte Anläufe dazu brachte die Pariser Weltausstellung im Jahre 1900. Emile Muller in Ivry bei Paris hat sich auf diesem Gebiet ganz besonders hervorgetan. In Deutschland ist es besonders Prof. Scharvogel in Darmstadt, welcher dem Steinzeug zu der ihm gebührenden Wertschätzung verholfen hat.

Was die Gefäßkeramik anlangt, so versuchte man auch die einst so blühende Steinzeugindustrie der Rheinlande wieder neu zu beleben, u. a. auch durch die Errichtung einer keramischen Fachschule im Zentrum des sog. Kannenbäckerlandes, in Höhr. Diese Anstalt hat sich mit bewundernswürdiger Zähigkeit dem drohenden Verfall der dortigen Industrie entgegengestellt und hat nicht gerastet, bis es ihr gelang, dem absterbenden Körper allmählich neues Leben einzuflößen. Auch sie folgt in der neueren Zeit den Spuren der Japaner, indem sie neben der althergebrachten Gewohnheit der Herstellung salzglasierter Geschirre auch der außerordentlich mannigfachen Dekorationsfähigkeit des Steinzeugs in dem schon vorhin geschilderten Sinne

Rechnung trägt und die Industrie ständig ermuntert, ihrem Beispiel zu folgen.

Ganz dieselben Wege hat die ebenfalls vom preußischen Staat in Gemeinschaft mit der Stadtgemeinde errichtete Fachschule in Bunzlau beschritten. Auch der altberühmten Bunzlauer Steinzeugindustrie drohte der Verfall, weil sie sich den modernen Anforderungen an Form und Dekoration nicht rechtzeitig anbequemt und den neuzeitlichen technischen Fortschritten nicht genügend Rechnung getragen hatte. Zwar kann die mehr oder weniger im Scherben poröse Altbunzlauer lehmglasierte Ware nicht mit vollem Recht als Steinzeug angesprochen werden — sie neigt in dieser Hinsicht mehr zur Irdenware; jedoch bezüglich der zur Gare erforderlichen Brenntemperatur und der Art der Glasur gehört sie zum Steinzeug, so daß sie in Wahrheit als zwischen beiden stehend betrachtet werden kann. Auch in Bunzlau scheint sich Erfolg an die Bestrebungen der Fachschule zu knüpfen, denn an vielerlei Orten der Stadt und ihrer Umgebung zeigt sich bereits eine rege und zukunftsrohe Betriebsamkeit. Die altgewohnte Handarbeit findet überall, wo es angebracht erscheint, Unterstützung durch den Kleinmotor; überlebte, plumpe Formen machen zierlicheren, moderneren Ansprüchen angepaßten Platz. Auch die farbige Dekoration kommt in neuer Form wieder zu ihrem Recht. Bunzlau ist auch von den bereits geschilderten Bestrebungen zur Veredelung des Steinzeugs nicht unberührt geblieben, wie die kleine Ausstellung von Fachschulzeugnissen hier beweist, und auch für diese macht sich ein immer wärmer werdendes Interesse bemerkbar. Der feinere, dichte und sehr harte Feinsteinzeugscherben eignet sich nicht bloß für Gebrauchs- und Luxusgeräte, sondern auch zu Geräten für technische Zwecke, die man sonst aus Porzellan zu fertigen pflegt. Auch von ihnen sind einige kleine Stücke hier ausgestellt. In einem im Januar d. J. erschienenen Artikel<sup>1)</sup> über »Bunzlauer Feinsteinzeug« habe ich über die Zusammensetzung, Eigenschaften, Verwendungsfähigkeit, Dekorationsmöglichkeiten, sowie über das zweckmäßigste Brennverfahren Bericht erstattet.

Es würde ungerecht sein, gerade an dieser Stelle der großartigen Errungenschaften, auf welche die grobe Steinzeugindustrie, deren Erzeugnisse in den chemischen Fabriken eine so große Rolle spielen, desgleichen der Leistungen derselben Industrie für das Kanalisationswesen nicht zu gedenken. Alle die komplizierten Apparate, Rohrleitungen, Ventilatoren, Gefäße von z. T. riesigem Inhalt, Kühlschlangen, Säurepumpen und -hähne, Tourills, die Ausstattung der

<sup>1)</sup> Sprechsaal 1910, Nr. 1—4.

Absorptionstürme und vieles andere sind Wunderwerke der keramischen Technik, von deren Herstellungsmöglichkeit sich die ältere Tonindustrie nichts träumen ließ. Sie gehören sämtlich der Neuzeit an und legen von den Fortschritten, die auf diesem Gebiet gemacht worden sind und täglich gemacht werden, beredtes Zeugnis ab. Diese Glanzleistungen, auf die gerade die deutsche Steinzeugindustrie zurückblicken darf, treten um so klarer hervor, je mehr man sich die oft fast unüberwindlich erscheinenden technischen Schwierigkeiten, welche das empfindliche Arbeitsmaterial, insbesondere während des Brennprozesses, wegen seiner starken Volumverminderung bietet und wegen der vielen Zufälligkeiten, welche sehr oft alle Vorausberechnungen über den Haufen werfen und alle aufgewandte Mühe zu schanden machen, vor Augen führt.

All das soeben Gesagte läßt sich nicht minder anwenden auf die großartige Entwicklung, welche die Industrie der sog. Mettlacher Fliesen, der Fußbodenplatten, genommen hat. Es gibt kaum noch ein besseres Gebäude, in welchem dieses vorzügliche Material an geeigneter Stelle nicht mehr oder weniger ausgiebige Verwendung findet, immer schön aussieht und an Dauerhaftigkeit noch von keinem anderen übertroffen worden ist.

Es bleibt noch übrig, dem Porzellan, dem edelsten Erzeugnis keramischer Kunstfertigkeit, einige Worte zu widmen: Nicht lange nach der Entdeckung seiner Darstellung durch Johann Friedrich Böttger in Meißen im Jahre 1709 hörte es auf, eine so große Kostbarkeit zu sein, als die es vorher — noch als ostasiatisches Erzeugnis — in den Schatzkammern der Fürsten angesehen wurde. Heute ist es Gemeingut. Das Charakteristische am Porzellan ist der weiße, mehr oder weniger durchscheinende Scherben, der fast immer von einer Glasur, die aus denselben Materialien unter Hinzufügung der Carbonate der alkalischen Erden, besonders Kalkspat und Magnesit zur Erhöhung der Schmelzbarkeit besteht, bedeckt ist. Die Grundbestandteile, aus denen die Porzellanmasse zusammengesetzt ist, sind seit den Zeiten Böttgers immer dieselben geblieben, nämlich Tonsubstanz, die im Kaolin enthalten ist, Quarz und Feldspat; nur in den Mengenverhältnissen derselben gibt es mannigfache Verschiebungen, so daß unter dem Sammelbegriff »Porzellan« viel Verschiedenartiges zusammengefaßt wird. Zwei Hauptunterscheidungen werden hauptsächlich gemacht. Man faßt unter »Hartporzellan« alle diejenigen Kompositionen zusammen, welche bei mäßigem Gehalt an Feldspat als Flußmittel einer sehr hohen Temperatur zum Garbrande bedürfen. Hierher gehören vor allen Dingen die rühmlichst bekannten Erzeugnisse der Staatsmanufakturen.

Steigt der Feldspat- und Quarzgehalt zu Ungunsten der Tonsubstanz an und kommt vielleicht auch noch ein ganz geringer Kalkgehalt hinzu, so sinkt die erforderliche Gartemperatur erheblich, und wir haben es mit sog. »Weichporzellan« zu tun. Beide Arten unterscheiden sich bezüglich der Qualität und bezüglich des äußeren Ansehens nur wenig von einander, jedoch wird den in der Regel etwas weniger transparent erscheinenden Hartporzellanen eine größere Unempfindlichkeit gegen plötzlichen Temperaturwechsel, wie überhaupt eine größere Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse nachgerühmt. Die Dekorationsfähigkeit der weicheren Porzellane, einschließlich der orientalischen, sofern man einzelne Gruppen der letzteren nicht besser dem Feinsteinzeug zuzählt, im Scharffeuer ist wegen der mäßigeren Brenntemperatur, der sie ausgesetzt zu werden brauchen, eine wesentlich größere. Aus diesem Grunde haben auch die schon erwähnten Staatsmanufakturen, mit Ausnahme der sächsischen, wiederholt versucht, neben ihrem Hartporzellan auch dekorationsfähigere Weichporzellane einzuführen. Bekannt ist das nach seinem Entdecker benannte Seger-Porzellan, welches in der Berliner Manufaktur eine Zeitlang fabriziert, dann aber wieder fallen gelassen wurde. Bekannt sind auch die mannigfachen Versuche der französischen Sèvres-Manufaktur in dieser Richtung mit ihrer *pâte nouvelle*. Durch beide Weichporzellane sollten besonders schöne farbige Wirkungen sowohl unter wie über und in der Glasur erzielt werden, wie sie von China und Japan her bekannt waren. Nachdem jedoch die Königl. Dänische Manufaktur in Kopenhagen gezeigt hat, daß auch das Hartporzellan unter der Glasur mit allerdings matten, in ihrer Zusammenstellung aber doch reizvollen Farben dekoriert zu werden vermag, ist die Neigung, das alte europäische Hartporzellan durch eigens zu diesem Zweck konstruiertes Weichporzellan zu ersetzen, wieder mehr zurückgegangen. Immerhin haben die Versuche auch auf diesem Gebiet das Gute gehabt, daß sie neues Leben in die etwas in Erstarrung geratene Porzellanfabrikation, die in ihrer Art vollkommen abgeschlossen erschien, gebracht haben und hoffentlich in Zukunft noch mehr bringen werden.

Erwähnung finden möge auch noch das Frittenporzellan, das einst aus den Versuchen zur Herstellung des orientalischen Hartporzellans hervorging. Wegen der Schwierigkeiten, welche seine Herstellung verursachte, mußte es jedoch fallen gelassen werden. Die *pâte tendre* artificielle der Franzosen bestand neben glasiger Fritte vorzugsweise aus Kalkmergel, Kreide und Sand. Besser haben sich diejenigen, zu den Frittenporzellanen zu rechnenden Fabrikate gehalten, die ihrer Masse zwar plastischen Kaolin als Hauptbestandteil zugrunde legen,

jedoch an Stelle von Feldspat andere Flußmittel wählen. So z. B. wird in England noch heute kein Feldspatporzellan fabriziert, dagegen in ausgiebiger Menge sogenanntes Knochenporzellan, dessen Masse aus Kaolin, Knochenasche (von Rinderknochen), wenig Quarz und zuweilen noch etwas glasiger Fritte besteht.

Auch die Berliner Königliche Porzellan-Manufaktur hat an Stelle des Seger-Porzellans zur Erreichung von ganz bestimmten Dekorationswirkungen andere, von Dr. Heinecke<sup>1)</sup> angegebene und ausprobierte Massen gesetzt, die an Stelle von Feldspat vorher eingeschmolzene, glasige Fritten enthalten.

Eine gewaltige Umwälzung auf dem Gebiet der Porzellanfabrikation verursachte das bekannte Sodagießverfahren, welches auf der Erscheinung beruht, daß geringe Mengen Alkali imstande sind, nicht nur gießfähigen Porzellanmassebrei für die Gestaltung in der Form viel geeigneter zu machen, sondern auch das zur Verflüssigung benötigte Wasserquantum erheblich zu verringern, ein Umstand, der es ermöglicht, nicht nur aus ein und derselben Form, ohne Erschöpfung der Aufsaugfähigkeit derselben, viel mehr Stücke zu gewinnen, sondern der zugleich auch eine größere Dichtigkeit, mithin Verminderung der Schwindung des gegossenen Scherbens, gewährleistet.

Neue Aufgaben sind der Porzellanindustrie durch das Bedürfnis nach geeignetem Isoliermaterial für hochgespannte elektrische Stromleitungen entstanden. Soweit das übersehen werden kann, ist man in den Vereinigten Staaten von Nordamerika auf diesem Gebiet am weitesten fortgeschritten, doch hat auch die deutsche Porzellanindustrie den an sie gestellten Anforderungen bisher in vollem Umfange nachzukommen vermocht.

Die zum Brennen der Irdenware, der Fayence, des Steinguts, des Porzellans benutzten Öfen haben selbstverständlich Verbesserungen nach modernen Grundsätzen erfahren, indessen verbietet es der enge Rahmen dieses Vortrages, hierauf näher einzugehen. Eine einschneidende Neuerung jedoch, das Kanal- oder Tunnelofensystem Faugeron<sup>2)</sup>, das zunächst für Steingut erdosen worden war, nunmehr aber durch die energischen Bemühungen des Direktors der Porzellanfabrik von C. Tielsch in Altwasser in Schlesien, Faist<sup>3)</sup>, auch bereits in die Porzellanfabrikation, wie es heißt, mit großem Vorteil eingeführt worden ist, muß jedoch hier Erwähnung finden. Dieses System besteht im wesentlichen darin, daß die auf Wagen stehende Ware in einem geschlossenen Kanal immer stärkeren, schließlich den

<sup>1)</sup> Keramische Rundschau 1909, 292.

<sup>2)</sup> Sprechsaal 1906, Nr. 39 und 40.

<sup>3)</sup> Keramische Rundschau 1906, Heft 44—47; Sprechsaal 1908, Nr. 32.

zur Gartemperatur erforderlichen Hitzegraden entgegengeführt und nachdem die Brennzzone passiert ist, in derselben Weise durch allmählich abnehmende Temperaturen entsprechend gekühlt wird. Ob dieses System allgemeiner Einführung fähig sein wird oder, wie die seinerzeit mit großen Erwartungen eingeführten Gaskammeröfen, auf einzelne Großbetriebe beschränkt bleiben wird, läßt sich zurzeit noch nicht übersehen.

## II. Wissenschaftliche Tätigkeit.

Wenn ich nun noch mit einigen Worten auf die wissenschaftlichen Forschungen und forschenden Bestrebungen, die sich auf dem Gebiet der Tonindustrie in einschneidender Weise geltend gemacht haben und auch gegenwärtig in Wirksamkeit sind, eingehen darf, so muß ich mit der leider zu früh dahingegangenen ragenden Gestalt des Meisters und Pfadfinders auf dem Felde der modernen Tonindustrie beginnen.

Hermann August Seger nimmt in der modernen Tonindustrie eine ähnliche Stellung ein, wie Bernard Palissy oder Josiah Wedgwood zu ihrer Zeit in der ihrigen. Aber seine Bedeutung ist eine unendlich viel größere. Wenn es jenen hervorragenden Männern gelang, durch ihr Beispiel, durch ihre Erfindungsgabe, durch ihre unermüdliche Schaffenskraft und Schaffenslust die Tonindustrie mit reichen Anregungen, mit neuen Verfahrensarten, Dekorationsmethoden, überhaupt mit neuen Impulsen zu beschenken und ihr neue Bahnen anzuweisen, so bewegten sich diese doch nur immer auf rein handwerklichem Gebiet und nahmen nur selten wissenschaftliche Formen an. Ganz anders Seger. Er hatte sich die Aufgabe gestellt, das Gebiet der Tonindustrie, das als eines der letzten noch allein auf die unsicheren Stützen der Erfahrung aufgebaut war und jede wissenschaftliche Einwirkung ängstlich von sich fern hielt, mit der Fackel der chemischen Wissenschaft zu durchleuchten und das ganze Gewerbe auf eine chemisch-wissenschaftliche Grundlage zu stellen. Seiner zähen Ausdauer und Arbeitskraft ist, im Verein mit gleichgesinnten Freunden und unter tatkräftiger Mithilfe einer Anzahl einsichtiger Tonindustrieller, dieses schwierige Unternehmen glänzend gelungen. Trotzdem er früh verstarb (Seger wurde 1839 in Posen geboren und starb in Berlin am 30. Oktober 1893 nur 54 Jahre alt) ist sein Werk nicht mit ihm ins Grab gesunken. Eine zahlreiche Schar von Schülern und begeisterten Anhängern sorgt für die Fortsetzung seines groß angelegten Werkes, das nichts geringeres bezweckt, als die wissenschaftliche Erschließung eines der interessantesten Gebiete uralter menschlicher Gewerbetätigkeit und zugleich eines Teiles des

weiten Gebiets der Silicatchemie, das wie ein noch unerstiegener Berggipfel, wie ein unbekanntes Land, inmitten wohl erforschten Gebietes liegt und noch der Eroberung harret. Segers Tätigkeit<sup>1)</sup> begann mit der chemischen Untersuchung und näheren Bestimmung der Rohmaterialien der keramischen Industrie. Zusammen mit Aron lehrte er die für die feinkeramische Technik so bedeutungsvolle sogenannte rationelle Analyse kennen, d. h. die Zerlegung der besseren und reineren Tone in ihre Hauptbestandteile: in Tonsubstanz, d. i. kiesel-saure Tonerde, Quarz und unzersetzte Feldspattrümmer. Für die niedere Keramik, welche mit stark durch noch andere Beimengungen, wie kohlsauren Kalk, Eisenoxyd und -hydrat, Humusbestandteilen usw. versetzten Tönen arbeitet, erwies sich die erwähnte mechanische Analyse allerdings als nur bedingt anwendbar, dort ist die Kontrolle der Zusammensetzung der Arbeitsmasse aber auch nicht mehr von so tiefgehender Bedeutung. Durch die Kenntnis der rationellen Zusammensetzung der Tone wurde es möglich, nach ganz neuen und ungemein einfachen, chemischen Grundsätzen beliebige Massen durch Rechnung aus den allerverschiedensten Materialien aufzubauen und auf ihre Brauchbarkeit zu erproben.

Durch die chemische Untersuchung der Ofengase schuf er ferner Klarheit über die Vorgänge in den Industrieöfen beim Brennen und über die Wirkungen reduzierender oder oxydierender Ofenatmosphäre auf die Ware. Durch die Herstellung einer Reihe von Glasuren, die bei steigender Temperatur in gewissen Zwischenräumen abschmelzen, schuf er die nach ihm benannten Seger-Kegel, durch die es möglich ist, die fortschreitende Temperatur im Industrieofen zu kontrollieren und die erreichte Gartemperatur mit aller Schärfe festzustellen — ein Hilfsmittel, dessen die Industrie heute nicht mehr entraten kann. Seger zog ferner den Schleier von dem bis dahin so ängstlich gehüteten, nur wenigen offenbarten Glasurgeheimnis, indem er die benutzten und erprobten Glasuren der chemischen Analyse unterwarf und sie alsdann in einfachste chemische Formeln kleidete, die dieses tiefe Geheimnis nicht nur jedem, mit den Grundzügen der Chemie einigermaßen vertrauten Laien zugänglich machten, sondern dem Fabrikanten zugleich auch ein Werkzeug von unendlicher Wichtigkeit in die Hand gaben, einer Wichtigkeit, deren ganzer Umfang in der Industrie auch heute noch nicht annähernd erkannt und gewürdigt wird. — Die vielen Fehlerquellen, die gerade in der keramischen Industrie die Früchte langwieriger, mühevoller Arbeit so häufig in Frage stellen, wurden von Seger aufgedeckt und zum Teil für

<sup>1)</sup> Vergl. Segers gesammelte Schriften, Berlin 1908, Tonindustrie-Zeitung.

immer beseitigt. Es geht nicht an, im Rahmen dieses Vortrages noch näher auf die großen Verdienste, die sich Seger um die Tonindustrie und ihre modernen, immensen Fortschritte erworben hat und die heute Gemeingut aller gewerbetreibenden Völker sind, einzugehen. Fest steht, daß seit dem Auftreten Segers ein Wendepunkt in der Ausübung des Gewerbes eingetreten ist. Die Tonindustrie ist aus der Empirie auf die wissenschaftliche Bahn hinausgetreten und hat sich wissenschaftlicher Führung anvertraut. Es besteht kein Zweifel, daß sie, wie alle anderen Gewerbe, die lange vor ihr diesen Weg gingen, zu einer ganz neuen und vielleicht ungeahnten Blüte gelangen wird und zum Teil schon gelangt ist. Wie alle derartigen Entwicklungen, vollzieht sich auch diese nur langsam, aber mit um so größerer Sicherheit.

Wie schon erwähnt wurde, sind die Anregungen Segers auf guten Boden gefallen. Namentlich in allerletzter Zeit regt es sich aller Orten auf dem tonindustriellen Gebiet. Zu einer ganzen Reihe von wissenschaftlichen Untersuchungen gab das Sodagießverfahren Veranlassung, d. h. jene eigentümliche verflüssigende Wirkung, welche kleine Mengen von kohlen-sauren, kieselsauren und Ätzalkalien auf Tonbreie auszuüben vermögen. Unter den Forschern, welche auf diesem Gebiet der Kolloidchemie besonders tätig gewesen sind, sind zu nennen: Förster<sup>1)</sup>, Böttcher<sup>2)</sup>, Weber<sup>3)</sup>, Simonis<sup>4)</sup>, Keppeler<sup>5)</sup>, Spangenberg<sup>6)</sup>, Rohland<sup>7)</sup>, Ashley<sup>8)</sup> u. a. Das Gießverfahren hat durch die Genannten, besonders durch Weber und Keppeler, welcher letztere neben den Alkalien sich der Humussäure als Verflüssigungsmittel bedient, eine so stark erweiterte Anwendung gefunden, daß selbst Massen mit sehr grobem Magermittelgehalt in beliebiger Scherbenstärke durch Gießen in Gipsformen zu allerlei Werkstücken verarbeitet werden können.

Das Studium der Einwirkung von Quarz, Feldspat, Kalkspat, Kaliglimmer, Magnesit, Titansäure usw. auf den aus fast reiner Tonsubstanz bestehenden Zettlitzer Kaolin hat sich insbesondere die unter Leitung von Prof. Marquardt stehende Versuchsanstalt bei der Berliner

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1905, 24.      <sup>2)</sup> Inaug.-Dissert., Dresden 1908.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 158496 [1902]; Sprechsaal 1905, 123; Tonind.-Ztg. 1907, 736; 1908, Nr. 11—14.

<sup>4)</sup> Sprechsaal 1905, 597; 1905, Nr. 31; 1906, Nr. 5.

<sup>5)</sup> D. R.-P. 201987 [1906].

<sup>6)</sup> Keppeler und Spangenberg, Journ. f. Landwirtschaft 1907, 299.

<sup>7)</sup> Chem. Ind. 30, 637; Sprechsaal 1904, Nr. 16; 1907, 344, 1144 u. a. O.; Ztschr. f. anorgan. Chem. 41, 325.

<sup>8)</sup> Sprechsaal 1910, Nr. 8.



Königl. Porzellanmanufaktur angelegen sein lassen. Die Arbeiten von Berdel<sup>1)</sup>, Simonis<sup>2)</sup> und Rieke<sup>3)</sup> haben auf diesen Gebieten eine sehr erwünschte Klarheit geschaffen. Von dem zweitgenannten wurde auch die Segersche Kegelskala<sup>4)</sup> einer sehr eingehenden Revision und Verbesserung unterzogen. — Die nach dem Institutsleiter benannte hochfeuerfeste Masse, welche die pyrometrischen Untersuchungen bei sehr hohen Temperaturen so mächtig förderte, ist rühmlichst bekannt. Desgleichen wurden für keramische Untersuchungen sehr geeignete elektrische Öfen von dem genannten Institut<sup>5)</sup> beschrieben. — Eine sehr bemerkenswerte Inauguraldissertation ging aus dem Laboratorium des Hrn. Geheimrat Witt hervor. A. Zöllner<sup>6)</sup> wies in ihr nach, daß das hochgebrannte Feldspatporzellan ein Gemenge von glasiger Grundsubstanz, mehr oder weniger stark aufgelöstem Quarz und zahllosen stäbchenförmigen Kryställchen ist, die ein filzartiges, innig mit einander verknüpftes Gerüst bilden und aus Sillimanit bestehen, dessen Isolierung ihm gleichfalls gelang. Zöllner empfiehlt diese Tatsache als optisches Unterscheidungsmittel zwischen hoch- und niedriggebranntem Porzellan, da Porzellane, die nur etwa bis zur Temperatur von Kegel 12 (1370°) gebrannt sind, keine Krystallite enthalten.

Sehr bemerkenswerte Untersuchungen über die Isolierfähigkeit von Porzellanmassen verschiedenster Zusammensetzung, sowie über die Bedingungen, welche zur Erzielung höchst möglicher Isolierfähigkeit beim Porzellan erfüllt werden müssen, veröffentlichte A. S. Watts in der Transactions<sup>7)</sup> der A. C. S. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind neuerdings von A. Zöllner<sup>8)</sup> bestätigt und mit seinen Anschauungen über die Mitwirkung der Krystallite hierbei in Einklang gebracht worden.

Ein hohes Interesse nahmen diejenigen Arbeiten in Anspruch, welche bestrebt sind, das Problem der Kaolinisierung der Gesteine zu lösen. Während H. Rösler<sup>9)</sup> in seiner Inauguraldissertation im Sinne Weinschenks die Behauptung aufstellt und zu beweisen

1) Sprechsaal 1904, 35, 71, 109 ff., ferner 675, 715, 753.

2) Sprechsaal 1907, 390 ff.

3) Sprechsaal 1905, Nr. 46—48; 1907, Nr. 15—17; 1908, Nr. 30 und 42.

4) Sprechsaal 1907, 71 und 390 ff.; 1908, 561.

5) Simonis und Rieke, Sprechsaal 1906, 590 und 1283.

6) Inaug.-Dissert., Berlin 1908; Sprechsaal 1908, Nr. 36—39.

7) Trans. A. C. S. IX, 605 [1907]; X, 540.

8) Keram. Jahrb. 1910, 101.

9) Inaug.-Diss., München 1902; Sprechsaal 1908, 661; Ztschr. f. prakt. Geol. 1908, 510; Tonind.-Ztg. 1909, 76.

sucht, daß der Kaolinisierungsprozeß mit der normalen Verwitterung der Gesteine nichts zu tun habe, vielmehr sehr wahrscheinlich auf tiefergreifende, postvulkanische, pneumatolytische und pneumatohydrogene Prozesse zurückzuführen sei, wird diese Ansicht von anderen Forschern, insbesondere von ihrem Hauptvertreter Stremme<sup>1)</sup>, lebhaft bekämpft. Letzterer sieht in der Kohlensäure das hauptsächlichste kaolinbildende Agens und weist besonders auf die Wirkung des Moorwassers als gesteinszersetzend hin. Zwar ist diese hochinteressante Streitfrage noch keineswegs entschieden, doch scheint sie ihrer Entscheidung näher und näher zu kommen und wird dann gleichfalls einen weithin sichtbaren Markstein emsiger wissenschaftlicher Tätigkeit auf dem Gebiet der Tonindustrie bilden.

Über Krystallglasuren berichteten W. Pukall<sup>2)</sup>, Körner<sup>3)</sup> und A. Heinecke<sup>4)</sup>. Letzterem<sup>5)</sup> verdankt die Industrie außerdem eine eingehende Anleitung über das Brennen von Porzellan, während P. Bartel<sup>6)</sup> sehr erwünschte Aufschlüsse über die altrömische, rote, samische oder arretinische Ware gab, welche meist mit dem Namen terra sigillata bezeichnet wird.

Alle diese und viele andere wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Tonindustrie, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, sind höchst erfreuliche Erscheinungen und geeignet, das nach dem Tode Segers etwas erloschene Interesse an der wissenschaftlichen Erforschung des in Rede stehenden Zweiges der technischen Chemie aufs neue zu beleben.

Lassen Sie mich nun zum Schluß auch noch mit einigen Worten auf meine eigenen, freilich noch nicht abgeschlossenen Arbeiten, die in Anbetracht meiner sonstigen Berufsgeschäfte und der geringen Mittel, die einer Fachschule zu Gebote stehen, immer nur bescheidenen Umfangs sein können, zurückkommen.

Ich habe es mit anderen von jeher als hinderlich empfunden, daß trotz allem, was man über das Verhalten von Silicatgemischen bisher wußte und weiß, doch so verhältnismäßig wenig und noch dazu Widerspruchsvolles über die einfachen Silicate, ihre Darstellung, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten im Feuer bekannt war und auch im Lauf der Zeit trotz mancher wertvollen Arbeit bekannt geworden ist.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. prakt. Geol. 1908, 122 ff.; Zentralbl. f. Min., Geol. u. Paläont. 1909, 427; Sprechsaal 1910, 90.

<sup>2)</sup> Sprechsaal 1908, Nr. 36, 37, 38.      <sup>3)</sup> Sprechsaal 1908, 743.

<sup>4)</sup> Tonind.-Ztg. 1909, 1586.      <sup>5)</sup> Tonind.-Ztg. 1908, 1410.

<sup>6)</sup> Tonind.-Ztg. 1909, 632.

Und doch ist es nicht von der Hand zu weisen, daß es nur auf der Grundlage einer eingehenden Kenntnis der einfachen Silicate und ihrer Eigenschaften möglich sein wird, in das Verständnis der komplizierteren Vorgänge auf dem so großen und noch so unerschlossenen Gebiet der Chemie des Siliciums endlich tiefer einzudringen.

Die bisherigen Erfahrungen der Chemiker mit der Darstellung von künstlichen Silicaten waren nicht eben sehr ermutigend, und auch die ausgezeichneten Untersuchungen von Prof. Jordis<sup>1)</sup> und seinen Schülern, die von O. Schott<sup>2)</sup> u. a., schienen nicht viel Hoffnung für ein erfolgreiches Vorgehen auf diesem Gebiet übrig zu lassen. Dennoch wurden Versuche, zunächst mehr technischer Art, gewagt. Es wurden auf dem bekannten Wege Fällungen aus selbstgefertigtem, nach dem Schema des Metasilicats zusammengesetzten Natronwasserglas und Metallsalzen dargestellt. Neu war die Anwendung der Porzellankugelmühle zu diesem Zweck, die sich allerbestens bewährt hat. Von den Ergebnissen betone ich nur zwei, die bestimmend auf die weiteren Versuche einwirkten. Das eine ist die Erkenntnis, daß es nicht gleichgültig ist, bei welcher Temperatur das Natriumsilicat dargestellt wird, und das zweite, daß es auf verhältnismäßig einfache Weise gelingt, manche von den amorphen Silicaten durch Erhitzen mit Kochsalz oder anderen geeigneten Chloriden, wie Salmiak, Chlorkalium usw., zur Krystallisation zu bringen. Zur mehr wissenschaftlichen Behandlung der Angelegenheit wurde jedoch vorerst noch ein anderer Weg eingeschlagen.

Dieser gründete sich auf die Beobachtung, daß bei dem üblichen Aufschließungsprozeß von Silicaten mit der mehrfachen Menge an kohlensaurem Alkalicarbonat die Zersetzung nur in verhältnismäßig wenigen Fällen soweit geht, daß die mit Kieselsäure verbundenen Basen in Carbonate übergehen oder sich als Oxyde abscheiden, während die Kieselsäure sich mit dem Alkali verbindet. Die durch Säuren unzersetzbaren Silicate werden in den meisten Fällen nur in andere, einfachere verwandelt, die von Säuren leicht in ihre Bestandteile zerlegt zu werden vermögen. Diese letzteren aber sind in reinem Zustande nicht selten krystallisiert und somit als einheitliche Körper anzusprechen. Man gewinnt sie leicht beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. eines Metalloxyds in Form eines Salzes desselben mit 4—8 Mol. Kieselsäureanhydrid und 16 Mol. entwässertem Natriumcarbonat, eine Mischung, die im Platintiegel bei einer Tempe-

1) Jordis und Kanter, Ztschr. f. anorgan. Chem. 1905, Bd. 43; Ztschr. f. angew. Chem. 1906, Heft 41; Jordis und Hennis, Journ. f. prakt. Chem. 1908, Bd. 77.

2) Inaug.-Dissert., Heidelberg 1906.

ratur von etwa Silberschmelzhitze leicht niedergeht. Der Prozeß gleicht im übrigen ganz dem bekannten Aufschließungsverfahren bei den Silicaten. Die erhaltenen krystallisierten Körper erwiesen sich jedoch meist als natriumhaltig und waren zum Teil auch wenig beständig. Die Methode wurde daher zugunsten einer anderen wieder aufgegeben.

Mit mehr Aussicht auf Erfolg, zumal nach mancherlei wichtigen Beobachtungen und Erfahrungen, wurde eine dritte Methode in Angriff genommen. Es war die alte, viel angewandte der Darstellung der Silicate auf nassem Wege durch Umsetzung und Fällung. Aber das zugehörige reine Natriummetasilicat wurde aus doppeltkohlensaurem Natrium und reinem, gemahlenem Quarzsand in Platingefäßen in einer kleinen Gasmuffel erschmolzen. Man trieb die Temperatur aus ganz bestimmten Gründen jedoch nicht höher, als zur völligen Auflösung des Sandes erforderlich war, weil höhere Temperaturen das Endprodukt anscheinend schädlich beeinflußten. Diese Temperatur fällt mit dem Schmelzpunkt des Goldes zusammen. Um völlig sicher zu sein, daß der Prozeß in allen Schichten der Schmelze auch wirklich zu Ende ging, pulverte man das schön krystallisierte Material nochmals gröblich und schmolz es ein zweites Mal bei derselben Temperatur ein. Während des Pulverns zerfällt es beim Anstoß zum Teil von selber in lange, seidenglänzende, spießige Krystalle, die sich im Wasser nicht viel schwerer als Sodakrystalle unter geringer Erhöhung der Temperatur desselben lösen und ganz frei von Kohlensäure sind. Die nach dem Lösen immer etwas getrübe Flüssigkeit klärt sich nach etwa 24 Stunden und kann bei der Filtration durch das Tonfilter krystallklar erhalten werden. In diesem Zustand kann sie wie eine Kochsalz- oder Sodalösung beliebig lange und in jeder beliebigen Verdünnung unverändert aufbewahrt werden. Schmelzen, welche zum Orthosilicat führen sollten, waren immer stark kohlen-säurehaltig und daher unbrauchbar.

Mit Hilfe dieser Lösung wurden nun — ich beabsichtige, erst nach Abschluß der Arbeiten hierüber eingehender zu berichten — die bekanntesten Metallsilicate nach dem Verfahren der Wechselersetzung in wäßriger Lösung dargestellt. Wegen der außerordentlich voluminösen Niederschläge und wegen des Erfordernisses, sie so rein als nur immer möglich auszuwaschen, wurde in starken Verdünnungen gearbeitet, so daß die zum Fällen benutzte Silicatlösung auf 1 l Wasser nur 1.625 g Natriummetasilicat enthielt. Das in ca. 2 l gelöste, möglichst neutrale Metallsalz wurde dann unter Umrühren damit vermischt. In den meisten Fällen erwies sich diese Methode als durchaus vorteilhaft; in anderen blieb der ganze Niederschlag oder ein Teil davon in

kolloidaler Suspension, so daß die ganze Flüssigkeit filtriert werden mußte, was mit Hilfe des Tonfilters immer leicht zu bewerkstelligen war. Bei einigermaßen genauer Abmessung der theoretischen Mengen der Reagenzien, die aufeinander wirken sollten, zeigte sich nach der Fällung kein irgendwie beachtenswerter Überschuß des einen oder anderen Reaktionsproduktes. Die untersuchten Fälle erstreckten sich auf Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Fe, Fe<sub>2</sub>, Al, Mn, Ni, Co, Cu und Pb. In einem Falle, beim Blei, erwies sich der schneeweiße Niederschlag bald nach der Fällung als aus lauter feinsten, im Sonnenschein flimmernden Blättchen bestehend. Die blaugrüne Fällung des Eisenoxydulsalzes oxydiert sich allmählich an der Luft und wird braun; etwas Ähnliches geschieht beim Manganniederschlag, dessen Farbe von Rosa in Braunschwarz übergeht. Beim mehr oder weniger heftigem Glühen der Niederschläge, die auch nach dem Trocknen im Wasserbade meist noch stark wasserhaltig sind, tritt meist Krystallisation ein und mehr oder weniger Schwerlöslichkeit in Säuren. Eine Ausnahme hiervon macht das Bleisilicat. Es schmilzt schon bei beginnender Rotglut.

Am meisten mußte natürlich das auf diese Weise dargestellte Aluminiumsilicat interessieren, und auf dieses will ich daher im Rahmen dieses Vortrags auch nur näher eingehen, weil ja nicht ausgeschlossen ist, daß es mit der, einstweilen noch hypothetischen Tonsubstanz, jenem gleichfalls aus kieselaurer Tonerde bestehenden, die spezifischen Eigenschaften jener bildsamen Erdarten, welche unter dem Namen »Tone« zusammengefaßt werden, bedingenden, wesentlichen Bestandteil derselben in irgend einer Beziehung steht. Die Analyse ergab überraschenderweise, daß das aus der Kombination von Natriummetasilicat und Ammoniakalaun erhaltene Produkt nicht dem Meta-, sondern mehr dem Orthosilicat entsprach, welches auf 3 Mol. Kieselsäure 2 Mol. Tonerde erfordert. Der Niederschlag enthält außerdem noch 6 Mol. Wasser.

Ber. für 3 SiO <sub>2</sub> , 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O:	Gef.:
SiO <sub>2</sub> 36.59	38.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 41.46	40.22
H <sub>2</sub> O 21.95	21.01
100.00	100.00

Weil nun aber der schon erwähnte integrierende Bestandteil der Tone, die sogen. Tonsubstanz, welche in der reinsten Form im geschlämmten Zettlitzer Kaolin und im englischen China clay auftritt, auf 2 Mol. Kieselsäure nur 1 Mol. Tonerde neben 2 Mol. Wasser enthält, ließ sich mit dem erwähnten Niederschlag zunächst nicht viel anfangen.

Eine Mischung von 2 Mol. Natriummetasilicat mit 1 Mol. Natriumaluminat in alkalischer Lösung lieferte einen starken, weißen, jedoch auch

stark natriumhaltigen Niederschlag von wenig konstanter Zusammensetzung. Aber dieser Niederschlag und, wie sich später ergab, auch der vorbemerwähnte, aus Ammoniakalaun und Natriummetasilicat in neutraler, wäßriger Lösung erhaltene, natriumfreie, löst sich glatt in einem allerdings beträchtlichen Überschuß von Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd. [Auf 1 g  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  und 1.6 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kommen allein 16.3 g  $\text{NaOH}$  in 55 ccm Wasser.] Erwärmt man aber diese klare, erforderlichen Falls durch das Tonfilter filtrierte Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so trübt sie sich schnell unter Abscheidung eines reichlichen, weißen, nunmehr aber krystallisierten Niederschlags, der sich durch längeres Auswaschen mit heißem Wasser vom anhaftenden Alkali nahezu vollständig befreien läßt. Diese stabile, wohl charakterisierte Verbindung zeigt erst einige Ähnlichkeit mit der hypothetischen, natürlichen Tonsubstanz, denn sie hat die Zusammensetzung  $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ :	Gef.:
$\text{SiO}_2$ 37.50	36.96
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 31.88	32.01
$\text{Na}_2\text{O}$ 19.37	19.80
$\text{H}_2\text{O}$ 11.25	10.83
100.00	99.60

Gelang es, aus dieser Substanz das  $\text{Na}_2\text{O}$  auf irgend einem Wege zu eliminieren, so mußte man zur Tonsubstanz gelangen. — Die Ausbeute betrug nur 67.2 %. Sie steigerte sich etwas bei Anwendung von 2 Mol. Natriumaluminat auf 3 Mol. Natriummetasilicat, doch nicht sehr erheblich. Die Lauge enthält stets noch beachtenswerte Mengen von Kieselsäure und Tonerde, welche durch Salmiak oder durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt werden können. Der amorphe weiße Niederschlag aber ist in beiden Fällen stark natriumhaltig, so daß die Möglichkeit des Vorhandenseins von alkalilöslichen Isomeren nicht ausgeschlossen ist.

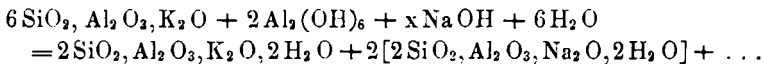
Einen Zeolith von derselben Zusammensetzung hatte, wie mir durch private Mitteilung bekannt wurde, F. Singer auf dem Schmelzwege und durch Auslaugung der Schmelze mit Wasser erhalten. Er versuchte auf dem Wege des Austausches das Natrium durch Ammonium zu ersetzen und letzteres durch andauerndes Erwärmen mit Wasser allmählich zu entfernen.

Weil die immerhin bemerkenswerte Bildungsweise des in Rede stehenden krystallisierten Körpers eine ganze Reihe theoretischer Ausblicke eröffnete, wurde vor der weiteren Verfolgung des Tonsubstanz-Problems zunächst die natürliche sogen. Tonsubstanz, die, wie bereits erwähnt, in den besten Marken des geschlämmten Zettlitzer Kaolins und des englischen China clay in der reinsten Form zur Erscheinung gelangt, auf ihr Verhalten gegen Natronhydrat untersucht; desgleichen

wurde das Muttergestein, aus dem sie durch irgend einen Zersetzungsprozeß entstanden ist, der Feldspat, derselben Untersuchung unterworfen.

Dabei ergab sich, daß der Kaolin schon beim bloßen Digerieren mit heißer, starker Natronlauge (auf 10 g Kaolin in 200 ccm Wasser kamen 50 g Natriumhydroxyd) im Wasserbade in wenigen Tagen viel Natrium aufnimmt und sich in eine trockne, sandige, in Salzsäure fast vollständig lösliche Masse verwandelt. (Während viertägiger Digestion gingen 1.11 g in Lösung, während 10.71 g als Rückstand hinterblieben.) Beim Kochen in einem großen Überschuß von konzentriertester Natronlauge (auf 1 g Kaolin in 15 ccm Wasser kommen nicht weniger als 18 g Natriumhydroxyd) löst er sich fast vollständig auf, scheidet beim Abkühlen und Verdünnen aber eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz aus, welche sich als mit dem oben erwähnten Körper identisch erwies. Beim Kochen und schließlichen Schmelzen mit Natronhydrat und Wasser (auf 70 g Kaolin kamen 300 g Natronhydrat, 10 g Tonerdehydrat und 150 ccm Wasser) erhält man nach dem Auslaugen der erstarrten Schmelze eine weiße, schön krystallisierte Substanz, welche mit dem erwähnten, aus Natriummetasilicat und Natriumaluminat in stark alkalischer Lösung gewonnenen Zeolith gleiche Zusammensetzung hat. Die Ausbeute betrug rund 78 % der theoretischen. In der Lauge bleibt also auch hier ein Teil Tonerde, verbunden mit Kieselsäure und Alkali, in Lösung. Die gelöste Substanz kann durch Salmiak oder Kohlensäure leicht zur Abscheidung gebracht werden. Die zugesetzten 10 g Tonerdehydrat hatten den Zweck, in dem Kaolin stets noch vorhandene freie Quarz-Kieselsäure gleichfalls in den Zeolith überzuführen.

Gemahlener Feldspat mit Natriumhydroxyd, Wasser und Aluminiumoxydhydrat im Verhältnis von 33 g Feldspat zu 300 g Natriumhydroxyd und 19.2 g  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  in 200 ccm Wasser in der Silberschale bis zum Steifwerden der Masse erhitzt, geht ebenfalls leicht in Natriummetasilicat und den in Rede stehenden Zeolith über, und zwar am leichtesten und bequemsten dann, wenn man durch Zugabe der erforderlichen Menge Tonerdehydrat dafür Sorge trägt, daß das entstehende Natriummetasilicat sich gleichfalls in Aluminiumnatriumsilicat zu verwandeln vermag.



Die Ausbeute betrug 43.47 g.

Diese letztere Tatsache gab Veranlassung zur direkten Darstellung des Körpers aus reinem Quarzsand, Tonerde-, Natronhydrat und Wasser nach demselben, beim Feldspat und beim Kaolin angewandten Verfahren. [In Anwendung kamen 18.75 Sand, 24.37  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ,

150 NaOH und 75 ccm Wasser.] Das Resultat war nach dem Auslaugen eine schöne, weiße, krystallisierte, mit der in Rede stehenden gleichfalls identische Substanz. Die Ausbeute betrug 60 % der theoretischen; 40 % blieben in Lösung.

Wendet man an Stelle von Natriumhydroxyd kohlensaures Natrium an, so erhält man in allen Fällen dieselbe Verbindung, jedoch ist in diesem Falle intensives Glühen erforderlich.

Das Natrium-aluminium-silicat besteht aus kleinen, weißen, mikroskopischen Kryställchen ohne glänzende Flächen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie fischrogenartig oder wie Perlenschnüre aneinander gereiht. Die Substanz schmilzt, wenn auch schwierig, auf dem Platinblech in der Gebläsestichflamme. Ihr Schmelzpunkt liegt nach der Segerschen Skala jenseits desjenigen des Kegels 7, d. h. jenseits 1270°. In Ermangelung geeigneter Vorrichtungen hat eine genaue Messung bisher nicht stattfinden können. Es ist das übrigens dieselbe Temperatur, bei welcher sich die sogenannte Salzglasur auf den Steinzeuggefäßen bildet. In der Tat hat Maekler<sup>1)</sup> gefunden, daß die Zusammensetzung dieser Glasur neben — allerdings mehr — Kieselsäure zugleich Tonerde und Natrium enthält.

Die Substanz ist nicht ganz unlöslich in heißem Wasser. Längeres Kochen mit diesem entzieht ihr auch etwas Alkali. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht und klar auf. Beim Glühen entläßt sie die 2 Mol. Wasser. Der krystallinische Rückstand löst sich auch nach sehr heftigem Glühen gleichwohl leicht in verdünnter Salzsäure. Beim Digerieren mit doppeltkohlensaurem Natrium im Einschlußrohr bei 180° bleibt der Körper unverändert, desgleichen beim Erhitzen mit Kochsalz auf beliebig hohe Temperaturen.

Aus den geschilderten Darstellungsmöglichkeiten scheint sich die wichtige Tatsache zu ergeben, daß,

wo Kieselsäure und Tonerde, sei es im freien, sei es im gebundenen Zustande, unter dem Einfluß sehr konzentrierten und überschüssigen heißen Ätzalkalis zusammenkommen, als Endprodukt stets eine Verbindung entsteht, welche auf 1 Mol. Tonerde 2 Mol. Kieselsäure, 1 Mol. des betreffenden Alkalioxyds und 2 Mol. Wasser enthält.

Kohlensaures Alkali bewirkt eine ähnliche Reaktion, jedoch erst beim Glühen und Auslaugen der Schmelze mit Wasser.

Inwieweit dieser Satz auch auf die Erdalkalien zutrifft, entzieht sich zurzeit noch meiner Kenntnis; doch deuten die Darstellungsweise und das Verhalten der hydraulischen Körper anscheinend ziemlich deutlich darauf hin, daß dort ähnliche Verhältnisse vorliegen.

<sup>1)</sup> Tonind.-Zeitung 1905, 251.

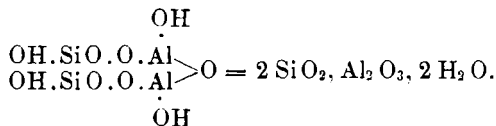


Es sei auch — im Hinblick auf die Bildung der schon wiederholt erwähnten Salzglasur, wenn Ton im hoch erhitzten Zustande mit Dämpfen von Kochsalz zusammenkommt — noch darauf hingewiesen, daß Zettlitzer oder englischer Kaolin (China clay), mit Kochsalz in der 10-fachen Menge geschmolzen, schon bei Silberschmelzhitze (950°) unter Wasser-Verlust und Chlorwasserstoff-Entwicklung nahezu soviel  $\text{Na}_2\text{O}$  aufnehmen als der Bildung des weiter oben besprochenen Körpers  $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$  entspricht. Dies sind theoretisch 21.8 %. Die beiden Kaoline gehen dabei in eine krystallinische Form über und zeigen beim Auslaugen mit Wasser silberglänzende, flimmernde Blättchen, die jedoch bald, wahrscheinlich durch Wasser-Aufnahme, sich in eine krystallinische Masse umwandeln. In der Regel sind ihnen viele, aus Eisenoxydsilicat bestehende, rote Kryställchen beige-mischt. Mit Salzsäure behandelt, quillt die krystallinische Masse auf, gibt  $\text{Na}_2\text{O}$  an die Säure ab und addiert dafür Wasser. Eine nähere Untersuchung dieser Dinge ist in Vorbereitung.

Faßt man nun alle die höchst bemerkenswerten Vorgänge, welche zur Bildung des Aluminiumnatriumsilicats führen, seine Eigenschaften sowie seine leichte Bildungsweise, nicht nur aus den elementaren Stoffen, wie Kieselsäureanhydrid und Tonerdehydrat, sondern auch aus den erwähnten Mineralien, wie Kaolin und Feldspat, zusammen, so kann man sich des Eindrucks, daß es zu der natürlichen Tonsubstanz wirklich in näherer Beziehung steht, nicht erwehren. Es ist aber auch schwer, sich der Grundansicht, welche Karl Zulkowski<sup>1)</sup> in seinem Aufsatz: Über die Konstitution des Glases und verwandter Erzeugnisse mit Rücksicht auf die Tonsubstanz aussprach, zu verschließen. Dort heißt es:

»Wenn man die Strukturformel des Kaolinitis in Betracht zieht, so findet man, daß derselbe keine salzartige Verbindung darstellt, wie man aus der Bezeichnung »kieselsaure Tonerde« schließen könnte. Diese Verbindung ist vielmehr eine vier-basische Säure und das geglühte Produkt deren Anhydrid.«

Die erwähnte Strukturformel, welche er aus theoretischen Erwägungen über die vermutlichen Vorgänge bei dem Verwitterungsprozeß des Feldspats ableitet, hat die Form:

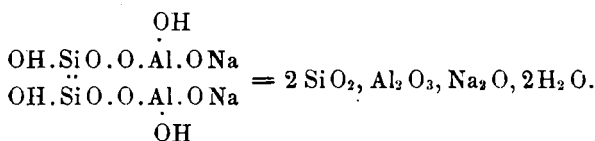


<sup>1)</sup> Chem. Industrie 1899, 280.

Durch Zusammenschmelzen von Zettlitzer Kaolin mit steigenden Mengen von kohlen-saurem Kalium versucht er, aus dem durch entweichende Kohlensäure hervorgerufenen Gewichtsverlust die Menge des aufgenommenen Alkalis zu berechnen und die Vierbasizität der von ihm nunmehr mit dem Namen »Aluminiumkieselsäure« bezeichneten Tonsubstanz zu beweisen.

Existiert eine solche Aluminiumkieselsäure oder kurz »Kaolin-säure« in der Tat, so würde der vorliegende Körper, das Aluminiumnatriumsilicat, das Natriumsalz einer solchen darstellen, aber das einer nur zweibasischen Säure, die wahrscheinlich auch noch mehr Hydroxylgruppen enthält, welche bei der Einwirkung überschüssigen Alkalis vielleicht ebenfalls in Aktion treten, aber bei der Behandlung mit Wasser oder schwachen Säuren die aufgenommene Basis alsbald wieder fahren lassen. Der Kaolin aber wäre dann — entgegen der Ansicht Zulkowskis — nicht als die Säure selber, sondern als das Anhydrid dieser zweibasischen Säure anzusehen.

Aus dem Verhalten des Kaolins oder Kaolinitz gegen Natriumhydroxyd, welches eine einfache Addition von 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  darstellt, glaube ich nämlich schließen zu dürfen, daß die vermutete Anhydridbindung, die auch Zulkowski annimmt, sich löst und an Stelle des einen Atoms Sauerstoff zwei, durch Natrium abgesättigte Hydroxylgruppen treten. Das setzt dann allerdings voraus, was Zulkowski nicht angenommen zu haben scheint, daß zwischen den beiden Siliciumatomen eine Doppelbindung besteht, denn sonst müßte das Molekül des Kaolinitz in zwei einfachere Moleküle zerfallen. Demnach möchte ich die Konstitution des kaolinsäuren Natriums, wenn ich es so nennen darf, wie folgt annehmen:



Es lag natürlich nahe, die Existenz dieser Aluminiumkieselsäure durch ihre Reindarstellung zu bestätigen und sie durch Abscheidung aus ihrem Natriumsalz zu gewinnen. Weil der Körper jedoch gegenüber starken Säuren empfindlich ist, wurde zunächst nach der folgenden Methode verfahren.

1. 5 g kaolinsäures Natrium wurden im Soxhletschen Extraktionsapparat im Kohlensäurestrom mit Wasser ausgelaugt. Es gelang bei ununterbrochenem Betriebe in rund 11 Tagen oder 264 Stunden der Substanz den größten Teil ihres Alkalis zu entziehen und durch Wasser zu ersetzen. Aber die Methode hatte zugleich den Nachteil,

daß auch Kieselsäure neben Spuren von Tonerde in Lösung gingen, wodurch eine Anreicherung der Tonerde unvermeidlich war. Der ausgelaugte Körper zeigte unter dem Mikroskop noch genau die fischrogenartige Struktur der ursprünglichen Substanz. Die Analyse ergab:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	36.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	37.49
Na <sub>2</sub> O . . . . .	7.10
H <sub>2</sub> O . . . . .	19.95
	101.36.

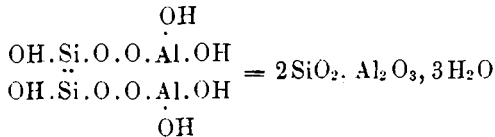
Daraus folgt, das auf 1 Molekül Tonerde nur noch 1.67 Moleküle Kieselsäure (bei 0.31 Mol. Natriumoxyd und 3 Mol. Wasser) kommen. Es scheint demnach, daß durch den Auslaugprozeß zugleich eine teilweise Zersetzung der Kieselaluminiumsäure herbeigeführt wird.

Ein besseres Resultat wurde durch die folgende Methode erzielt:

2. 30 g kaolinsaures Natrium wurden mit 100 ccm Wasser übergossen und durch allmählichen Zusatz von 80ccm verdünnter Salzsäure gelöst. Nach der Verdünnung auf 3 l wurde mit einem geringen Überschuß von Ammoniak gefällt. Der weiße, etwas glasig aussehende, sehr voluminöse Niederschlag setzt sich klar ab. Er wurde mit Hilfe des Tonfilters abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Nach der Theorie mußten sich in der Mutterlauge 10.92 g Kochsalz vorfinden. Sie enthielt davon 10.62 g. Die Analyse ergab:

Ber. für 2SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O:	Gefunden:
SiO <sub>2</sub> 43.47	42.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 36.91	36.33
H <sub>2</sub> O        19.57	20.00
99.55	Na <sub>2</sub> O    2.15
	100.55.

Es gelang zwar auch auf diese Weise nicht, die Substanz vollständig vom Natrium zu befreien, jedoch enthielt sie nunmehr, wie die Analyse zeigt, nur noch 2.15 % und blieb im übrigen unzerstört. Auch ein Ammoniakgehalt von 1.26 % konnte durch eine besondere Analyse nachgewiesen werden. Das Verhältnis zwischen Kieselsäure, Tonerde und Wasser in der bei 100° getrockneten Substanz entspricht aber ziemlich genau der Formel



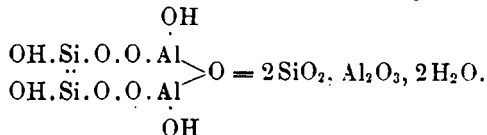
also der erwarteten Aluminiumkiesel- oder Kaolinsäure.

Der Körper sieht im getrockneten oder gepulverten Zustande rein weiß aus, ist amorph und in der Gebläsestichflamme unschmelzbar.

Frisch gefällt, löst er sich leicht in verdünnten Säuren und fällt auf Zusatz von Ammoniak wieder aus. Bei 100° getrocknet, ist er in kalten Säuren nur schwierig löslich. Von kochenden Säuren wird er in jedem Falle unter Abscheidung von Kieselsäureflocken leicht zersetzt. Mit Kochsalz bei Silberschmelzhitze gegläht, verhält er sich genau wie der Zettlitzer und der englische Kaolin, d. h. er verwandelt sich in eine krystallinische Substanz, die auf dem Platinblech in der Gebläsestichflamme schmilzt, mit verdünnter Salzsäure aufquillt und an diese Natrium abgibt. Eine Mischung aus Kieselsäure- und Tonerdehydrat, in derselben Weise behandelt, zeigte diese Eigenschaften nicht. Unähnlich dem Kaolin verhielt sich der Körper insofern, als ersterer seine beiden Wassermoleküle erst beim Glühen entläßt. Die erwähnte Substanz aber verliert über die Hälfte ihrer drei Moleküle Hydratwasser schon bei Temperaturen bis zu 350°; den Rest allerdings erst beim Glühen. An Stelle von Tonsubstanz in eine Porzellanmasse von der Zusammensetzung 50 Tonsubstanz, 25 Quarz und 25 Feldspat, unter Berücksichtigung des Mehrgehaltes an Wasser, eingerechnet, liefert sie eine, wenn auch wenig, so doch deutlich bildsame Masse, die nach dem Brennen bei einer Temperatur von Kegel 12 (ca. 1370° C) sich in ein schönes, weißes, transparentes Porzellan verwandelt. Eine genau ebenso zusammengesetzte Masse, in welcher anstelle von Tonsubstanz gleichwertige, aber unverbundene Mengen von Kieselsäure- und Tonerdehydrat eingeführt wurden, unterschied sich schon durch den Mangel an Bildsamkeit von der ersteren. Sie vermochte aber auch im Feuer — sie wurde zugleich mit der ersterwähnten Probe an derselben Stelle des Ofens, also auch bei derselben Temperatur gebrannt — kein eigentliches Porzellan zu liefern.

Es gelang bisher nicht, die Kaolinsäure durch Entziehung eines Moleküls Wasser in ihr Anhydrid, also in die natürliche Tonsubstanz oder in einen dieser gleich zusammengesetzten Körper mit ähnlichen Eigenschaften zu verwandeln, doch werden die Versuche hierzu eifrig fortgesetzt.

Was jedoch die Konstitution dieses Anhydrids anlangt, so würde ich mich der Ansicht Zulkowskis<sup>1)</sup> nicht anschließen können, sondern vielmehr die nachfolgende für wahrscheinlich halten, zumal sie der ungemein hohen Stabilität des Kaolins mehr gerecht wird.



<sup>1)</sup> l. c.

Erwähnen will ich noch, daß die Verhältnisse beim Eisen, zum Teil auch beim Mangan, ganz ähnliche sind, nur ist die Aufnahmefähigkeit für Alkalien nicht mehr so ausgeprägt.

Zum Schluß darf ich vielleicht noch darauf hinweisen, daß ich in meinem Assistenten Hrn. Dr. A. Berge, welcher mir auch bei der Fortsetzung der Arbeit zur Seite stehen wird, einen ebenso umsichtigen wie unermüden Mitarbeiter fand, dem ich hinsichtlich der bisherigen Förderung der Untersuchung außerordentlich viel verdanke.

### 329. A. Michaelis und August Lachwitz: Über die Pyrine des 1,3-Dimethyl-pyrazolons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Zur Darstellung dieser Verbindungen gingen wir von dem 3-Methyl-5-chlor-pyrazol,  $\text{N} \begin{cases} \text{NH} \cdots \cdots \text{C Cl} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{cases}$ , aus, das durch Einwirkung

von Jodmethyl in das Jodmethylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols übergeht, indem nicht allein an das 2-Stickstoffatom Jodmethyl angelagert, sondern auch das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Methyl ersetzt wird. Durch Einwirkung von Schwefelnatrium und von Anilin auf dasselbe wurde leicht das Thiopyrin und Anilopyrin, durch Einwirkung von Silberoxyd und von Ammoniak schwieriger das Antipyryn und das Iminopyryn erhalten.

#### 3-Methyl-5-chlor-pyrazol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ .

Das zur Gewinnung dieser Verbindung nötige 3-Methylpyrazolon wird leicht durch Zusatz einer 6-prozentigen Lösung von Hydrazinhydrat zu unter Wasser befindlichem Acetessigester unter gelindem Erwärmen und kräftigem Schütteln erhalten. Das Pyrazolon scheidet sich beim Erkalten der Lösung zum Teil in weißen Krystallen aus, der Rest wird durch Eindampfen erhalten (Schmp.  $215^\circ$ ). 1 Mol.-Gew. desselben wurde dann mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid 6 Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt und der Rohrinhalt, eine zähflüssige, gelblich rot gefärbte Masse, in Eiswasser gegossen, zwecks Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorids. Nach Neutralisation der Lösung mit Soda wurde das Chlorpyrazol durch Ausschütteln mit Äther und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Petroläther und Ligroin isoliert.