gefällt werden, mit Eisenvitriol oder Holzkohle in metallischem Zustande oder mit Schwefelwasserstoff als Schwefelgold.

Besondere Bedeutung hat neuerdings neben diesen, seit langer Zeit üblichen Verfahren die

3. Extraktion mit Cyankalium erlangt, weil sie auch die letzten Reste, selbst nach der Amalgamation, gewinnen läßt.

Der Prozeß beruht auf der Bildung eines löslichen Goldsalzes nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Cyankalium}}{4\,KCN} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kaliumgoldcyanid}}{2\,AuK(CN)_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{2\,KHO}$$

Obwohl man dabei sehr schwache Lösung, 0,2—0,8 % Cyankalium enthaltend, anwendet, bedeutet dies einen Hauptverbrauch der Cyanverbindungen, die sonst wegen ihrer Giftigkeit etwas gemieden werden. Wenn es sich um Gold handelt, scheut der Mensch ja weder Gift noch Dolch.

Immerhin ist für das Auslaugen mit Cyankalium besonders feine Verteilung der goldhaltigen Erze wesentlich. Deshalb haben in diesem Zusammenhange an Stelle der früher gebräuchlichen Poch- und Stampfwerke sogenannte Rohrmühlen feinster Konstruktion Aufnahme gefunden.

Die Rohrmühlen, welche jetzt benutzt werden, zerkleinern derart, daß die sonst unvollkommene Extraktion mittelst Cyankalium bis zu 98 % geführt wird und das Amalgamverfahren demgegenüber zurücktritt.

Das gelöste Gold kann man durch Zinkspäne abscheiden. Hauptsächlich aber erfolgt die Ausscheidung durch den elektrischen Strom. Als Kathoden werden Bleibleche, als Anoden Eisenbleche benutzt.

Haben die Kathoden genügend Gold aufgenommen, so werden sie eingeschmolzen. Das Blei wird dann oxydiert, während das Gold als solches erhalten bleibt, wobei wieder seine große Beständigkeit hervortritt.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, daß das Gold im großen allgemeinen Betriebe — abgesehen von Raritäten, die auf allen Gebieten vorkommen — nicht so gebraucht werden kann, wie es gefunden wird. Man stellt es unter Benutzung der ziemlich verschiedenen Arten des Vorkommens nach ebenso verschiedenen Methoden dar.

Auch das so gewonnene Metall ist weiter zu reinigen, so daß sich die Goldscheidung als Laboratoriumsbetrieb daran anschließt.

Nach dem Golde ist nun das

## Silizium

hervorzuheben. Es hat als solches wenig Bedeutung, um so mehr aber in Form seiner Verbindungen.

Von den letzteren ist zuerst wieder das Karbid zu nennen, weil seine Darstellung über das Element hinführt. Wenn das gleich näher zu besprechende Siliziumdioxyd, d. h. Sand, mit Kohle in elektrischen Ofen hoch erhitzt wird, bildet sich zuerst Silizium nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Siliziumdioxyd}}{SiO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2C} = \underset{\text{Silizium}}{Si} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{2CO}$$

Dann folgt, sofern Kohlenstoff im Überschuß vorhanden ist, die Bildung von Karbid, SiC, und zwar so, daß eine äußere, lockere Masse den inneren, kristallinischen Kern umgibt.

Wird diese noch höher erhitzt, so verflüchtigt sich Silizium, und Graphit bleibt zurück. Hier ist also die Umwandlung des Kohlenstoffs, der in Form von Steinkohle, Anthracit usw. verwendet wurde, klar.

Das kristallinische Siliziumkarbid ist unter dem Namen »Karborundum« berühmt geworden, weil es eine diamantartige Härte besitzt. Wenn die Härte des Diamants = 10 ist, fällt Karborundum meistens mit 9,6 aus. Dies erscheint wunderbar, wenn man sieht, daß die Kristalle mit der Hand abzubröckeln sind.

Die Kristalle werden für den Gebrauch zerkleinert; dann verbindet man mit tonigen oder anderen Bindemitteln, denen man auch wohl ein verbrennliches Bindemittel, z. B. Steinkohlenteerpech, zusetzt und glüht in elektrischen Öfen, so daß wieder harte Massen entstehen.

Mit dem Karborundpulver kann man sogar Diamant polieren. Die aus den harten Massen gefertigten Feilen dienen besonders zum Polieren und Nacharbeiten von Eisen und Stahl. Sie schneiden Glas mit Leichtigkeit wie Diamant.

Danach folgen die Verbindungen des Siliziums mit Sauerstoff, d. h.

## Kieselsäure und Silikate.

Eigenschaften der Kieselsäure. Siliziumdioxyd, $SiO_2$, das Kieselsäureanhydrid, bildet einen Hauptbestandteil unserer Erdrinde und tritt in verschiedenen Formen auf. Es ist eine weiße, amorphe oder eine in Formen des hexagonalen Systems kristallisierende Verbindung von großer Beständigkeit. Die kristallisierte hat ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen. Sie schmilzt erst im Knallgasgebläse zu einem durchsichtigen Glase ohne Veränderung und wird von den Atmosphärilien nicht angegriffen. Das Anhydrid löst sich nicht in Wasser oder anderen neutralen Lösungsmitteln.

Von den Säuren wirkt nur Fluorwasserstoff ein:

$$\underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{SiO_2} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{4HFl} = \underset{\text{Siliziumfluorid}}{SiFl_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Von den Basen bilden Alkalien und Ammoniak lösliche, Kalk, Tonerde usw. unlösliche Silikate. Doch geht dies nicht leicht vor sich. Erst bei hoher Temperatur zersetzt Siliziumdioxyd die Karbonate und Sulfite, während Sulfate auch dann noch widerstehen. Demgemäß sind die einfachsten Vorgänge:

$$\underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{SiO_2} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kaliumsilikat}}{SiO_3K_2}$$

$$\underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{SiO_2} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} = \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Natriumsilikat.}}{SiO_3Na_2}.$$

Aus den Lösungen der Alkalisilikate scheiden Säuren eine Gallerte ab, welche wahrscheinlich der Formel $Si(OH)_4$ entspricht, sogenannte Orthokieselsäure, die ein Molekül Wasser abgibt, um in die Säure der eben angeführten Salze, die Metakieselsäure, überzugehen, und ein zweites Molekül, um wieder Kieselsäureanhydrid zu werden.

Es gibt also schon zwei, dem gewöhnlichen Anhydrid entsprechende Säuren und damit zwei Reihen von theoretisch möglichen Salzen. Praktisch wird die Zahl dieser Salze, der sogenannten Silikate, dadurch sehr groß, daß die Kieselsäure unter Abgabe von Wasser Anhydrosäuren bildet, welche die Reste mehrerer Moleküle, also mehrere Atome Silizium enthalten. Dieses Verhalten führt zu den sogenannten Polykieselsäuren, und denen entsprechen außerordentlich viele Silikate. Zunächst findet der Vorgang nach der Formel

$$mSi(OH)_4 - nH_2O$$

statt. Z. B. hat man:

a) $2\,Si(OH)_4 - 2\,H_2O = Si_2O_6H_4$, aber auch
b) $2\,Si(OH)_4 - 3\,H_2O = Si_2O_5H_2$,

also zwei Polykieselsäuren mit zwei Atomen Silizium, ebenso wie zwei Kieselsäuren mit einem Atom Silizium. Dazu kommen Polykieselsäuren mit drei und mehr Atomen Silizium.

Ferner nehmen alle diese Säuren, je nach den Umständen, nicht nur ein Metall, sondern mehrere auf, und zwar einwertige, Kalium und Natrium nebeneinander, aber auch zwei- und dreiwertige, Calcium, Aluminium usw. Es kommt also eine sehr große Zahl mannigfaltiger Silikate zustande; diese haben in vielen Zweigen der Technik ihre unersetzliche Bedeutung.

Vorkommen der Säure. Das Anhydrid findet sich ganz rein und mit ausgeprägter Kristallform als Quarz und Bergkristall. Diese Kristalle sind so hart, daß sie Glas ritzen. Sie nehmen sogar ein hohe Stelle in der für Mineralien geltenden Härteskala ein. Setzt man wieder die Härte des Diamants gleich 10, so ist diejenige von Quarz gleich 7.

Diese die Härte betreffenden Zahlen, welche für Karborund, für Quarz usw. gelten, bekommen besondere Bedeutung, wenn man sich auf das Gebiet der Synthese begibt, wie bei den Edelsteinen zu erläutern sein wird.

Deutlich gefärbt ist das Siliziumanhydrid in der Form von Amethyst; bedeutend weniger rein sind der gewöhnliche Quarzsand, der Sandstein und die Kieselsteine.

Auch Hydrate kommen vor.

Als Polykieselsäuren werden angesehen, weil sie beim Glühen, etwas Wasser abgeben, erstens Achat, Chalzedon, Opal und Jaspis mit grobkristallinischer Struktur, und zweitens die geradezu durch ihre Weichheit ausgezeichnete, als Kieselgur schon früher erwähnte amorphe Art der Kieselsäure, d. h. Kieselpanzer von Infusorien.

Auch im Pflanzenreiche ist die Kieselsäure sehr verbreitet, so in Halmen der Zerealien, im Bambusrohr usw.

Silikate kommen ferner nicht nur als Mineralien vor, sondern bilden ganze Gebirgsarten. Zuerst ist der Feldspat wegen seiner technischen Bedeutung zu nennen, ferner der Tonschiefer, Hornblende, Granit und Granat. Die Silikate sind aber schwer auf Kieselsäure zu verarbeiten; überdies ist das Vorkommen der freien Säure reich genug.

Infolge dieses reichen Vorkommens gibt es keine besondere Darstellung der Kieselsäure, wohl aber Reinigung derselben durch Glühen, Waschen, Schlämmen usw., wie an Beispielen zu zeigen sein wird.

## Hauptsächliche Verwendung der Kieselsäure und der Silikate.

Mehrere Arten des Siliziumdioxyds bzw. der Kieselsäure werden zu den Edelsteinen gezählt, so der Opal, der Amethyst, der Jaspis, der Karneol usw. Außerdem findet Bergkristall wegen seines Brechungsvermögens für Licht Anwendung für optische Instrumente, z. B. für Polarisationsapparate und wegen seiner Unveränderlichkeit zu Gewichten, Schalen, Röhren usw.

Man kann aber auch die natürlich vorkommenden Stücke färben oder ihre Farbe verändern, wenn gewisse Beimengungen, welche die Farbe bedingen, vorhanden sind.

Die braune Farbe, welche natürlich vorkommende Chalzedone und Achate zeigen, rührt oft von Eisenoxydhydrat her. Dieses gibt beim Erhitzen auf Temperaturen, welche das Siliziumdioxyd nicht verändern, Wasser ab und wird dadurch rot, weil Eisenoxyd zurückbleibt. Man kann also durch bloßes Erhitzen einen natürlich vorkommenden

Achat lebhafter färben, in sogenannten Karneol verwandeln. Dies ist vielfach zu benutzen.

Andere Achate haben Adern von verhältnismäßig lockerer Struktur. Man kann daher Salzlösungen in diese Adern einführen und Niederschläge erzeugen. So z. B. färbt man die Adern blau, wenn man zuerst Blutlaugensalz und dann Eisenvitriol, beides durch Kochen mit den Lösungen allmählich einführt. Darauf beruht auch das Schwarzfärben solcher Adern. Man führt eine geeignete Zuckerlösung ein und behandelt dann mit Schwefelsäure, wodurch der Zucker verkohlt wird. Natürlich kann das Verkohlen auch durch stärkeres Erhitzen bewirkt werden, und so ist die Sache bereits von Plinius beschrieben, während neuerdings die Schwefelsäure bequemer ist.

Plinius[1]) beschreibt das Erhitzen mit Honig. Honig ist eine Zuckerlösung, und das Erhitzen geht nach der Angabe so weit, daß der Zucker verkohlt wird. Er sagt nämlich, man koche sieben Tage und sieben Nächte ohne Unterbrechung, wodurch Reinigung eintrete:

»excoqui melle septenis diebus noctibusque sine intermissione. Ita omni terreno vitiosoque decusso purgatum.«

So gibt es in den geheimnisvollen Überlieferungen früherer Zeit Anleitungen, die im Lichte neuerer Anschauung mannigfaltiger Anwendung fähig sind.

Eine ganz andere Benutzung der Kieselsäure ist die bei Dynamit erwähnte Benutzung von Kieselgur.

Es ergeben sich also schon manche Verwendungen der freien Säuren. Diese treten aber völlig zurück im Vergleich mit den Verwendungen der Salze.

Für die zahlreichen Benutzungen der Silikate ist folgendes maßgebend:

1. Die Alkalisilikate heißen Wasserglas, weil sie im Wasser löslich sind; dabei schmelzen sie leicht.
2. Calciumsilikat ist kaum löslich und schwer schmelzbar; es kommt in der Natur als Wollastonit usw. vor.
3. Aluminiumsilikat ist unlöslich und für die meisten Mittel unschmelzbar.

Demgemäß unterscheiden sich auch die Doppelsalze und die Salze, die mehrere Metalle enthalten, welche letzteren in der Technik große Rollen spielen.

Sie ordnen sich zu folgender Reihe, die gewissermaßen die Überschriften zu den nächsten Kapiteln abgibt:

[1]) Plinius, Hist. natur. Lib. XXXVII. cap. XII.

1. Kalium oder Natrium } Silikat, Wasserglas; wasserlöslich, leicht
« + « } schmelzbar;
2. Kalium oder Natrium + Calcium } Silikate, Glas, schwerlöslich und gut schmelzbar
« « « + Blei
« « « + Calcium + Aluminium
(dabei ist immer möglich Kalium + Natrium);
3. Calcium } Silikat, Zement und Mörtel, unlöslich
« + Aluminium } und schwer schmelzbar;
4. Aluminiumsilikat, Ton, unlöslich und sehr schwer schmelzbar.

Die ganze Reihe läßt die allmählich mit der Zusammensetzung wechselnden Eigenschaften hervortreten. Sie bildet den Übergang von löslichen und leicht schmelzbaren Silikaten zu unlöslichen und kaum schmelzbaren, und zwar so, daß mittlere Eigenschaften hervortreten.

Bei allen kommen mancherlei andere Metalle in Betracht, die nebenbei vorhanden sind und gewisse Eigenschaften bedingen, z. B. Farbe, Brechung des Lichtes, Härte usw. Dies kommt bei den einzelnen Gruppen zur Sprache. Der allgemeine Zusammenhang der Silikate wird dadurch nicht gestört. Die erste Gruppe derselben bildet das

## I. Wasserglas, $Si_2O_5R^1{}_2$ — $Si_4O_9R^1{}_2$.

Eigenschaften. Das Silikat von Natrium kann kristallisiert erhalten werden.

Gewöhnlich sind die Silikate der Alkalien, sowohl eines einzelnen als mehrerer, von glasartigem Aussehen und etwas gefärbt durch Eisen usw., also durch Metallverbindungen, deren Färbevermögen bei dem Glase näher zu besprechen ist.

Das Wasserglas schmilzt wie Glas; aber die Fäden, die man zieht, erstarren sofort, und die Masse ist nicht formbar. Außerdem sind sie löslich in Wasser und reagieren alkalisch.

Sie zerfallen im chemischen Sinne leicht. Schon die Kohlensäure greift diese Silikate an, und im allgemeinen ist die Beständigkeit gering, besonders wenn sie gelöst sind. Die Lösung erfolgt aber nicht gerade leicht.

Darstellung. Um Kaliwasserglas herzustellen, erhitzt man Kieselsäure mit Kaliumkarbonat und Kohle in folgendem Verhältnis. Man schmilzt zusammen:

| | | |
|---|---|---|
| Quarz oder Sand . | 45 | Teile, |
| Kaliumkarbonat . . | 30 | « |
| Holzkohle . . . . | 25 | « |

Diese wirken nur sehr träge aufeinander ein; aber in der Schmelze entsteht kaustisches Kali nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{K_2O}$$

Dieses greift bald an, und allmählich entsteht ein Kaliumsilikat.

Bei solchen langsam und auf Umwegen verlaufenden Prozessen treten leicht Nebenerscheinungen ein; z. B. erklärt sich die Färbung, und zwar die zufällige, unwillkommene Braunfärbung von Wasserglas, dadurch, daß Schwefelalkali gebildet wird, weil das Kaliumkarbonat etwas Sulfat enthält. Dann hat man:

$$\underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kohle}}{C_2} = \underset{\text{Schwefelkalium}}{K_2S} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2\,CO_2}$$

Das Schwefelkalium färbt gelb bis braun und ist das erste Beispiel für Färbemittel, die in den Schmelzen dieser Art zur Geltung kommen.

Aus der Erkenntnis des Grundes der Färbung ergibt sich nun weiter das Mittel zur Beseitigung. Unschöne braune Färbungen dieser Art kann man aufheben durch Oxydation: man braucht nur längere Zeit unter Zutritt von Luft zu schmelzen, kann aber auch andere Mittel anwenden, um die Schwefelalkalien zu zersetzen. Die Rolle des Kohlenstoffs bleibt aber wichtig.

In ganz entsprechender Weise entsteht Natronwasserglas unter Anwendung von Soda, Kohle und Sand.

Daneben gibt es sogenanntes Doppelwasserglas, d. h. Silikat von Kalium und Natrium. Dieses ist merklich leichter schmelzbar als die Silikate, die nur Kalium oder Natrium enthalten. Die Darstellung erfolgt durch Anwendung von Gemengen der Karbonate.

Diese Produkte sind »Schmelzen«, die erst bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Lösung gehen, und zwar wird das am besten unter Druck vollzogen. Da also die Lösung nicht ganz einfach herzustellen ist, so wird sie als solche in den Verkehr gebracht, 33- und 66 prozentig. Die Lösungen wiederum sind, wie erwähnt, unbeständig; schon die Kohlensäure der Luft wirkt unter Abscheidung von Kieselsäure darauf ein. Es ist daher wesentlich, daß man diese Silikate aus den Lösungen ausfällen kann und dadurch leichter lösliche Formen erhält.

Kaliumsilikat ist durch Alkohol auszufällen; bei dem Natriumsilikat muß meistens Äther angewendet werden, wozu natürlich geschlossene, mit Rührwerk versehene Gefäße erforderlich sind.

Anwendungen. 1. Wasserglas ist ein mineralischer Leim, bzw. Kitt. Wenn z. B. Kreidepulver mit Wasserglaslösung getränkt wird, so entsteht eine ziemlich harte Masse. So überhaupt werden viele mineralische Stoffe durch Wasserglas in feste und harte Poly-

silikate verwandelt. Man vermag so künstliche Steine zu bilden, auch zweierlei zu verbinden. Dies führt ferner dazu, daß man mineralische Farbstoffe durch Wasserglas mit einer aus kohlensaurem Kalk bestehenden Unterlage verbinden kann, also zur Anwendung in der Freskomalerei. Man nennt dieses Verfahren die

2. Stereochromie (στερεὸς, fest, χρῶμα, die Farbe). So sind z. B. die Kaulbachschen Wandgemälde im Treppenhause des Berliner Museums angebracht, und es ist anzunehmen, daß sie besser halten werden, als das Abendmahl des Leonardo da Vinci und andere, kaum mehr kenntliche Fresken der Alten.

Der Unterschied besteht darin, daß man früher auf frischen Kalk malte (al fresco) und diesen durch die Kohlensäure der Luft hart werden ließ, während jetzt nicht gerade frischer, aber sehr sorgfältig zubereiteter Kalk für die zu bemalende Fläche benutzt wird. Dann wählt man Farben, welche durch Alkalisilikat nicht verändert werden, und spritzt nach Fertigstellung des Bildes Wasserglas auf die Kalkwand, so daß diese durch Bildung von Silikat hart wird.

3. Wasserglas ist für Holz, Leinwand usw. ein Schutz gegen Feuer, weil durch Einwirkung der Hitze ein glasartiger, schützender Überzug gebildet wird, ein Silikat. Natürlich ist das für feinere Kleidungsstücke nicht geeignet, weil sie ihre Feinheit und Weichheit verlieren, sobald sie mit Wasserglas imprägniert sind. Dafür hat man zinnsaure Salze und Ammoniak besonders empfohlen.

Für Holz, grobe Leinwand und andere bei Theaterdekorationen anzuwendende Stoffe ist Wasserglas zuerst eine Sicherung geworden.

4. Wasserglas findet Verwendung als Zusatz zu Seifen, weil die Zersetzung des Silikats ähnlich ist wie der Zerfall der Stearate und Oleate in dünner Lösung (vgl. bei Seife). In all diesen Fällen wird allmählich Alkali frei, und dieses bewirkt die Reinigung. Wasserglas allein wirkt durch die gleichzeitig entstehenden Ausscheidungen ungleich; aber als Zusatz ist es zu gebrauchen.

5. Die Form der aus Lösungen abgeschiedenen Kieselsäure ist, wie erwähnt die einer Gallerte, entsprechend derjenigen der Tonerde, und diese wirkt als Beize, indem sie Farbstoff aufsaugt und mit dem Faserstoff fest verbindet. Viele Färbungen, namentlich der Zellulose, werden wesentlich erleichtert, wenn die Faser durch Wasserglas »präpariert« ist. Wird nämlich die Farblösung schwach sauer, so entsteht Kieselsäure auf der Faser; sie vermittelt zwischen Zellulose und dem Farbstoff.

So haben schon die einfachsten Silikate mancherlei nützliche Verwendung.

Die zweite Gruppe der Silikate heißt:

## II. Glas,

und zwar sind dies fast ohne Ausnahme Silikate von weniger einfacher Zusammensetzung. Sie enthalten fast immer zwei und mehr Metalle, deren chemischer Charakter verschieden ist.

Einer der einfachsten Fälle ist, daß in dem Silikat Natrium oder Kalium, also ein Alkalimetall, und außerdem Calcium, also ein chemisch verschiedenes Metall in Form von Polysilikat, vorhanden ist.

Polysilikate dieser Art sind in der Natur sehr verbreitet; doch kennt man kein natürlich vorkommendes Glas, also kein Doppelsilikat, welches gerade einem unserer Gläser, wie sie künstlich hergestellt werden, gleichkommt.

Da sich nun in ägyptischen Königsgräbern Glasgegenstände gefunden haben, welche ohne Zweifel mehrere tausend Jahre vor Christi Geburt dorthin gebracht wurden — namentlich viele Glasstücke, die als Spielmarken angesehen werden —, so steht zunächst fest, daß schon im Altertum Glas gemacht worden ist. Wenn man weiter fragt, wo denn im Altertum die Rohstoffe, die man für Glas nötig braucht, vorhanden waren, nämlich Soda, Kalk und Sand, so führt dies ebenfalls nach Ägypten. Kalk und Sand waren überall vorhanden, aber natürliche Soda, also Alkali gab es nur in Ägypten, wie bei Soda angegeben ist. Das ist für die Sache wesentlich, weil die ältesten Angaben über die Darstellung des Glases auf Soda Bezug nehmen.

Plinius insbesondere gibt an, daß phönizische Kaufleute am Ufer des Flusses Belus gelandet seien und sich ihr Mahl bereitet haben, indem sie die Kessel durch einige Stücke Soda stützten. Diese Soda sei mit dem Sande des Bodens zu Glas zusammengeschmolzen.

Die Hitze unter einem Kochkessel reicht zwar nicht aus, um Glas zu bilden. Aber man weiß genau, daß die Ägypter Tonwaren gemacht und hohe Temperaturen herzustellen verstanden haben.

Es spricht also alles dafür, daß in Ägypten Glas erfunden wurde, etwa dadurch, daß man Bergkristall schmelzen wollte, um Waffen oder Schmuck zu machen, und daß Kalk und Soda als Flußmittel benutzt wurden.

Dem entsprechend ist das Glas im einfachsten Falle Silikat von Calcium und Alkalimetallen, überhaupt von Alkalimetallen und anderen, im chemischen Sinne davon verschiedenen Metallen. So zusammengesetzte Silikate haben folgende

Eigenschaften. Sie sind bei leicht erreichbarer Temperatur gut schmelzbar und gehen langsam aus dem geschmolzenen Zustande in

den festen über. Zu der Schmelzbarkeit kommt infolgedessen die Formbarkeit; man kann dem geschmolzenen und allmählich wieder erstarrenden Glase jede beliebige Form geben.

Solche Silikate sind frei von der Neigung, zu kristallisieren; sie bleiben klar und nehmen keine selbständige Form an.

Polysilikate, die nur Alkalimetall, Calcium und Aluminium enthalten, sind farblos und durchsichtig. Erst das Vorhandensein anderer Metalle, z. B. des Eisens, bedingt die Farbe, die so häufig bemerkbar ist.

In dünnen Fäden erscheint das Glas weiß, wenn keine färbenden Metalle vorhanden sind; diese dünnen Fäden beweisen die Festigkeit des Glases, sogar eine gewisse Elastizität. Sie sind erstens sehr dünn zu ziehen, mit einem Durchmesser von 0,006—0,012 mm, und zweitens vollkommen biegsam wie Wolle.

In dieser und jeder anderen Form zeigt gutes Glas eine Widerstandsfähigkeit gegen die Atmosphärilien, die lange vorhält im Vergleich mit Wasserglas. Erst bei sehr langer Dauer und bei ungewöhnlichen Verhältnissen tritt der Angriff zutage, den viele alte Glassachen zeigen, wenn sie der Luft und dem Wasser ausgesetzt waren.

Zum Beispiel zeigt dies ein aus sehr gutem Glase, und zwar aus zwei gleichen, sehr dünnen Platten zusammengesetzter, in der Sammlung des Berliner Technologischen Instituts befindlicher Teller, der angeblich altgriechisch ist, in charakteristischer Weise. Die Masse irisiert auf der Oberfläche, sie zeigt alle Farben des Regenbogens, weil sich dünne Häutchen allmählich ablösen und der Angriff ins Innere weitergeht. Dieser Angriff wird von der Feuchtigkeit ausgeübt, und zwar zunächst unter Mitwirkung der Kohlensäure der Luft.

In trockener Luft hält sich das richtig hergestellte Glas, wie das Beispiel alter Gläser in ägyptischen Gräbern beweist. Aber im Freien, überhaupt wenn Wasser und Kohlensäure zusammenwirken, tritt bei langer Dauer dieser Einwirkung die sogenannte Verwitterung ein.

Dieser Prozeß wurde schon bei dem aus Feldspat entstehenden Kali erwähnt und ist später, bei Kaolin, wieder aufzunehmen. Er besteht darin, daß die Silikate, welche mehrere Metalle enthalten, in lösliche und schwerlösliche Bestandteile zerfallen.

Im einfachsten Falle hat man:

$$\underset{\text{Calciumkaliumsilikat}}{(Si_2O_5K)_2Ca} + \underset{\text{Kohlensäure}}{H_2CO_3} = \underset{\text{Calciumsilikat}}{(Si_2O_5H)_2Ca} + \underset{\text{Kaliumkarbonat.}}{CO_3K_2}$$

Die Alkalien gehen langsam in Lösung, während wasserhaltiges Calciumsilikat zurückbleibt. Dadurch wird das Glas undurchsichtig und verliert allmählich an Zusammenhang.

Bei höherer Temperatur hat Wasser allein, auch ohne Kohlen-

säure, diese Wirkung, natürlich erst nach langer Dauer. Das sieht man an Wasserstandsgläsern der Dampfkessel und in entsprechenden Fällen; sie werden matt oder bekommen sogar Rinnen. Es gibt also ungünstige Bedingungen.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen sind nicht allein die Atmosphärilien, sondern auch heißes Wasser, ja sogar verdünnte Säuren und Alkalien ohne Einfluß. Nur Fluorwasserstoff wirkt sofort auf Glas ein, andere Säuren, auch Alkalien, erst sehr langsam.

Zeigt sich nun eine Einwirkung der Atmosphärilien in kürzerer Zeit oder in auffallendem Maße, so ist dies ein Beweis, daß das Glas nicht die richtigen Mengenverhältnisse der Metalle, vielmehr zu viel Alkali enthält und sich dadurch in seinem Verhalten dem Wasserglas nähert, matt wird oder sogar abbröckelt. Andererseits hat ein Überwiegen des Calciums in dem Polysilikat auch seine Folgen: das Glas wird schwer schmelzbar und spröde.

Die Zusammensetzung sogenannter Normalgläser ist diejenige von Trisilikaten der Alkalien und des Calciums. Sie entspricht ungefähr der Formel

$$K_2(Na_2)CaSi_6O_{14}\,^{1)},$$

d. h. wir haben Trisilikat der Alkalien und Trisilikat des Calciums im Verhältnis 1 : 1. Bei diesen Normalgläsern kann das Verhältnis etwas anders sein, ohne Schädigung der Eigenschaften, so daß man die Sache allgemeiner ausdrückt durch die Formel:

$$x(R'_2Si_3O_7),\ y(R''Si_3O_7)$$

und hinzufügt, daß $x : y$ nicht gerade gleich 1 : 1 zu sein braucht. Es kann sich bis $x : y = 5 : 7$ verschieben.

Dabei ist zunächst angenommen, daß R′ gleich Kalium oder Natrium, R″ gleich Calcium ist. Außerdem kann als einwertiges Metall Thallium in Betracht kommen. Als zweiwertige Metalle spielen Blei, Barium und Zink wesentliche Rollen, mit anderen Mengenverhältnissen.

Also erhalten wir: R′ = K, Na, (Tl).

R″ = Ca, Pb (Ba, Zn).

Unwesentlich, aber häufig vorhanden sind Aluminium, Eisen usw.

Im ganzen gilt natürlich solche Zusammenstellung der Elemente bei einem amorphen Stoffe wie Glas nur als allgemeiner Ausdruck, der niemals mit der Strenge einer chemischen Formel zutrifft.

Neben der Kieselsäure ist zuweilen Borsäure in geringerer oder größerer Menge als Bestandteil der Gläser vorhanden.

---

[1]) $K_2(Na_2)$ bedeutet: Kalium oder Natrium.

In welcher Weise die Eigenschaften der Gläser von der chemischen Zusammensetzung abhängen, hat sich besonders bei dem Thermometerglas herausgestellt.

Gläser, welche Kalium und Natrium enthalten, ziehen sich, wenn sie einmal auf 100° oder mehr erwärmt wurden, äußerst langsam wieder zusammen, so daß der Hohlraum eines Thermometers zunächst größer bleibt, als er ursprünglich war. Der Nullpunkt wird also nicht richtig von dem Quecksilber bezeichnet. Die Differenzen sind zwar klein, aber doch so, daß sie bei Fiebermessungen wesentlich sind.

Deshalb mußte ein besonderes Thermometerglas gemacht werden, und zwar hat sich ergeben, daß die Zusammenziehung bald und richtig erfolgt, wenn das Glas nur ein Alkalimetall, also nur Kalium oder nur Natrium enthält.

Diese Abnormität stimmt mit derjenigen des Schmelzpunktes bei den einfachsten Silikaten; auch da war Wasserglas, welches Kalium und Natrium enthält, merklich leichter schmelzbar als diejenigen, die nur ein Metall enthalten.

Ein zweites Beispiel ist folgendes, bei dem das Verhalten bei rascher Erhitzung in Betracht kommt. Nach Einführung des Auerschen Gasglühlichts mußte ein besonderes Glas für Lampenzylinder gemacht werden, nämlich ein für Temperaturunterschiede wenig empfindliches, weil die meisten gebräuchlichen Zylinder beim Erglühen der sogenannten Glühstrümpfe zersprangen.

Im ganzen ist also zu sagen: obwohl man Normalgläser hat, die eine gewisse Vorstellung von dem Mengenverhältnis der wichtigsten Bestandteile geben, bleibt das Wort Glas ein Sammelbegriff, der ziemlich verschiedene Dinge bezeichnet, und zwar ist die Verschiedenheit schon lange nicht mehr etwas Zufälliges. Sie wird mit Rücksicht auf diesen oder jenen Verwendungszweck absichtlich bewirkt. Die bei den Eigenschaften vorangestellte Schmelzbarkeit z. B. wird größer oder kleiner gemacht, je nach dem Gebrauchszweck, und es wurde schon angegeben, daß ein Glas für den gewöhnlichen Gebrauch zu schwer schmilzt, wenn es eine von der Formel erheblich abweichende Menge von Calcium enthält.

Ebenso wie Calcium in größerer Menge, so machen Magnesium und Aluminium das Glas strengflüssig. Leichter schmelzbar dagegen wird es durch Blei, auch durch Wismut und durch Borsäure. Während dies ohne Färbung erfolgt, wirken Eisen und Mangan ebenfalls in dem Sinne, daß das Glas leichter flüssig wird, sie geben aber immer dem Polysilikat eine Farbe, wie später noch zu erörtern ist.

Das spezifische Gewicht und die optischen Eigenschaften werden besonders durch Blei und durch Thallium verändert.

Calciumalkaliglas ist das leichteste, und zwar hat es das spezifische Gewicht von 2,3—2,4; aluminiumhaltiges und eisenhaltiges ist in der Regel etwas schwerer; große Unterschiede aber werden hauptsächlich durch Blei und Thallium bewirkt, so daß man mit Gläsern, die diese Metalle enthalten, zum spezifischen Gewicht von 6,3 kommt. Zugleich verändern diese beiden Metalle die optischen Eigenschaften. Das bleihaltige Polysilikat hat im allgemeinen viel mehr Glanz als Calciumalkalisilikat. Dies in Verbindung mit der Schleifbarkeit des Bleiglases bedingt dessen allgemeine Verwendung für Dekorationszwecke. Auch erhöhen Blei und Thallium den Brechungsexponenten des Glases bedeutend. Während Calciumalkaligläser den Exponenten des Bergkristalls 1,5 (auf den luftleeren Raum bezogen) gerade noch erreichen, kommt man mit Blei- und Thalliumalkalisilikaten viel weiter, nämlich bis zu 1,962 (Bleisilikatglas von Schott) bzw. 1,96 (Thalliumglas von Lamy). Damit wird jedoch der Diamant noch lange nicht erreicht, denn dieser hat den Brechungsexponenten 2,506.

Alle gut hergestellten Gläser sind in hohem Grade undurchlässig für Gase. Z. B. hat G. Quinke 17 Jahre lang Kohlensäure und Wasserstoff unter Druck von 44—120 Atmosphären in Gläsern ohne Verlust gehalten. Was »gut hergestellt« bedeutet, ist später zu erörtern: Temperatur bei der Darstellung, Dauer der Abkühlung usw. sind auf die physikalische Beschaffenheit des Glases von großem Einfluß.

Die chemische Untersuchung des Glases ist im allgemeinen diejenige der Silikate. Die meisten der in Betracht kommenden schweren Metalle verraten sich durch die Farbe, Blei aber nicht. Dieses wiederum ist qualitativ zu erkennen, weil Bleiglas beim Glühen nach einiger Zeit schwarz wird. Die Schwärzung verschwindet wieder, wenn man einen Salpeterkristall auf der geschwärzten Stelle schmilzt.

Nächst der chemischen Untersuchung sind physikalische Proben auch hier unentbehrlich, wie wir an Beispielen noch sehen werden. Sie beziehen sich auf Härte, spezifisches Gewicht, optische Eigenschaften usw.

Nach dieser Zusammenstellung der wesentlichen Eigenschaften kommen wir zu der Darstellung. An die Darstellung schließt sich die Formgebung und die Färbung bzw. Veredelung der hergestellten Massen und Gebrauchsformen. Es ist daher von vornherein zu betonen, daß für die verschiedenen Zwecke ganz verschiedene Sorten hergestellt werden.

Viele davon sind auf den ersten Blick so ähnlich, daß eine Ver-

wechselung leicht ist. Im ganzen haben sich die Unterschiede durch neuerdings gemachte Beobachtungen verschärft, und man weiß die Darstellung dem Zwecke anzupassen. Immerhin bleibt auf diesem Gebiete noch viel zu tun. Es werden auch immer höhere und bestimmtere Anforderungen an die Beschaffenheit der für verschiedene Zwecke erforderlichen Glasarten gestellt, so daß die Darstellung erst im allgemeinen zu beschreiben und dann auf Besonderheiten Rücksicht zu nehmen ist. Daraus ergeben sich die Abschnitte. Wesentlich handelt es sich um folgende, deutlich verschiedene Glassorten:

1. Kaliumcalciumsilikat, Kristallglas, vollkommen farblos, strengflüssig, durch chemische Beständigkeit ausgezeichnet. Es wird besonders in mäßig abgekühltem Zustande durch Blasen usw. zu »Hohlglas« geformt.
2. Natriumcalciumsilikat; in dickeren Schichten bläulichgrün gefärbt, weil immer Spuren von Eisen durch Natriumsulfat usw. hineinkommen. Schon bei »Sulfat« verriet sich der Eisengehalt durch die gelbe Farbe, die beim Glühen auftritt. Das Glas ist weniger strengflüssig und weniger beständig. Auch die Art der Verarbeitung ist eine andere. Es wird gegossen, d. h. in vollkommen flüssigem Zustande verarbeitet.
3. Zwischen diesen beiden erkennbar verschiedenen Glassorten stehen natürlich solche von mittlerer Zusammensetzung, Kalium und Natrium enthaltend. Sie haben demgemäß mittlere Eigenschaften, und zwar weniger bestimmte, so daß sie für schon erwähnte Zwecke auszuschalten sind. Namentlich sind aber folgende Glassorten davon zu unterscheiden.
4. Aluminiumcalciumalkaliglas, welches für die gewöhnlichen Flaschen dient und färbende Metalloxyde, besonders Eisen und Mangan, in größerer Menge enthält.
5. Kaliumbleiglas, ausgezeichnet durch Glanz und Lichtbrechung, d. i. z. B.: a) Flintglas für optische Zwecke, zuweilen auch Borsäure und Baryt enthaltend, b) Straß, die Grundlage der künstlichen Edelsteine. Dazu gehört auch Thalliumglas; es ist ein Thalliumbleisilikat mit hohem Brechungsvermögen.
6. Absichtlich gefärbte Gläser und Kunstgläser der verschiedensten Art.

Für alle sind die wichtigsten Rohstoffe folgende:

1. Kieselsäureanhydrid; es kommt in Form von Sand, Quarz oder Feuerstein zur Verwendung. Sand und Quarz pflegt man, um sie mürbe zu machen, auszuglühen; die anderen sind zu zerkleinern.

Für farbloses Glas muß natürlich die Kieselsäue frei von Eisen usw. sein. Wenn das Eisen, wie häufig der Fall, mechanisch als Oxyd

beigemengt ist, so kann man durch Waschen mit Salzsäure reinigen. Ferner ist zur Reinigung der Kieselsäure Schlämmen oft von Bedeutung, weil sich schwere Beimengungen als untere Schicht absetzen und organische Stoffe obenauf schwimmen. Der Schlämmprozeß wird bei Porzellan noch näher erläutert werden.

Für geringere Glassorten nimmt man mit Vorliebe einen Sand, der Mergel oder Ton enthält, weil dieser leicht schmilzt. Natürlich kommt dann Aluminium in die Schmelze, und ist gewöhnlich eine Färbung durch Eisen oder Mangan in den Kauf zu nehmen. Auch Borsäure erhöht die Schmelzbarkeit der Masse.

2. Alkalien werden von Kieselsäureanhydrid bei Schmelzhitze aufgenommen, und zwar nicht nur aus Karbonaten, sondern auch aus Sulfiten. Es kommt also nicht nur Soda und Pottasche zur Verwendung, sondern viel Natriumsulfat, obwohl dieses als solches nicht zersetzt wird, mit Kohle. Im einfachsten Falle hat man unter Reduktion des Sulfats zu Sulfit:

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Kieselsäure}}{SiO_2} = \underset{\text{Natriumsilikat}}{Na_2SiO_3} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

Dabei ist zweierlei zu bemerken. Erstens darf die Menge des Kohlenstoffs nicht zu groß sein, weil sonst Schwefelnatrium, $Na_2S$, gebildet und das Glas dunkel wird: auf 100 Teile trockenes Sulfat kommen nur 8—9 Teile Kohle. Ferner enthalten bei solchem Betriebe, der meist ein großer ist, die Gase der Schmelzöfen viel Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd.

3. Kalk findet in der Regel als Kreide oder Kalkstein oder Marmor Verwendung; er gibt also auch Kohlensäure ab. Wo Calciumsilikat (Wollastonit) zur Verfügung steht, z. B. in Böhmen, ist dies ein vortrefflicher Zusatz. Die Bildung des Doppelsilikats erfolgt in der Schmelze in allen Fällen.

Infolge etwaiger Unreinigkeiten der Kalksalze entstehen natürlich ebenfalls Gläser, die gefärbt sind und Aluminium enthalten, weil durch die Materialien Ton hineingebracht wird.

4. Blei wird als Oxyd oder Karbonat und besonders als Mennige verwendet. Letztere hat allgemein den Vorzug, weil Bleioxyd durch mancherlei Vorgänge reduziert werden kann; nur muß Mennige frei von Eisen und Mangan sein. Denn bei den bleihaltigen, zur Dekoration oder für optische Zwecke dienenden Gläsern ist die Farblosigkeit meistens wesentlich.

In gewisser Weise kann man die Glasmasse auch reinigen, und zwar beim Schmelzen.

Als »Reinigungsmittel« dient z. B. Manganhyperoxyd, also Braun-

stein seit ältester Zeit; daher der Name Pyrolusit von πῦρ, Feuer, und λούω, waschen. Dabei könnte Oxydation mitwirken, indem Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt wird, so daß statt der grünen Farbe des Oxyduls nur eine schwach gelbliche des zum Teil abgeschiedenen, in geringer Menge in das Silikat aufgenommenen Oxyds erscheint. Richtiger ist wohl, optische Wirkung anzunehmen; Mangansilikat ist violett und hebt als Komplementärfarbe den gelblichen Ton auf, den das Glas etwa erhalten könnte, z. B. eine schwache Wirkung von Schwefelnatrium.

Ähnliches wird durch Selen- und Didymsalze bewirkt. Braunstein dient außerdem, wie Eisenoxyd, um Flaschenglas nach Bedarf und Gewohnheit dunkel zu färben.

Von dem Zusatz der arsenigen Säure, der früher allgemein war, kann jetzt Abstand genommen werden. Das Schwefeldioxyd aber will seiner Menge nach ebenso kontrolliert sein wie beim Betriebe der Schwefelsäurefabriken: sonst treten Schädigungen der Vegetation in der Umgegend ein.

Dadurch sind die Rohstoffe gegeben für die Hauptglassorten. Es wird also noch abgesehen von Kunstprodukten, z. B. dem gefärbten Glase, weil für dieses noch besondere Zusätze in Betracht kommen.

Die vier ersten Glassorten sind es, welche für die großen Betriebe der Scheibenfabrikation, der Flaschen- und Trinkglasherstellung usw. dienen. Für diese sind die Rohstoffe leicht zu beschaffen.

Weit schwieriger ist es, für die Mengenverhältnisse der Rohstoffe leitende Gesichtspunkte anzugeben. Sucht man zunächst aus der Zusammensetzung der besten Erzeugnisse Rückschlüsse zu ziehen auf die anzuwendenden Mengen der Rohstoffe, so ergeben schon diese Analysen große Verschiedenheiten.

Auch in den Calciumalkalisilikaten einfachster Zusammensetzung fehlen andere Bestandteile nicht ganz. Man kann aber annehmen, daß Aluminium oder Eisen aus Verunreinigungen der Rohstoffe herstammen, ohne auf die Konstitution des Silikats wesentlichen Einfluß zu haben. Doch sieht man schon hieraus, daß die für Normalglas gegebene Formel sich nicht etwa mit Notwendigkeit aus den Analysen ergibt, sondern nur das allgemeine Bild ist, welches die Summe unserer Erfahrungen veranschaulicht.

Jene Formel lehrt erstens, daß in gutem Glase etwa 1 Atom Calcium auf 2 Atome Alkalimetall kommt, also 9,6 % Natrium auf 8,4 % Calcium; sodann, daß die Kieselsäure in Form einer höheren Anhydrosäure vorhanden ist und Silizium selbst etwa 30 % ausmacht.

Zur Bildung der höheren Anhydrosäure ist Zeit erforderlich; man muß nicht nur zusammenschmelzen, sondern die Masse lange Zeit

hindurch geschmolzen halten. Bei diesem Schmelzen, das meist mit Gasentwicklung bei hoher Temperatur vor sich geht, werden nun die Alkalien in merklicher Weise verflüchtigt. Deshalb muß man mehr Alkali zusetzen, als sich nach der Formel berechnet.

| | Z. B. ergibt die Berechnung | | Wirklich verwendet werden | |
|---|---|---|---|---|
| Kieselsäureanhydrid | 100 | Teile | 100 | Teile, |
| Natriumsulfat . . | 36 | « | 38 | « |
| Kohlenstoff . . . | 1,5 | « | 2,5 | « |
| Calciumkarbonat . | 37 | « | 37 | « |

Dies entspricht einem Alkaliverlust von 6 %. Bei mancher Ofeneinrichtung kann der Verlust aber auch 10 % betragen; also muß man noch mehr verwenden. Dies kann nur durch Vorversuche entschieden werden.

Auch für die übrigen Zusätze sind keine allgemeinen Regeln zu geben.

Ein Satz für braunes Flaschenglas besteht z. B. aus gewöhnlichem, gelbem Sand, Kalk meistens als Karbonat, Natriumsulfat und Holzkohle als Hauptbestandteilen. Dazu kommt Manganhyperoxyd (Braunstein), Eisenoxyd (Rückstände anderer Betriebe) und viel Glasbrocken der gleichen Masse, damit man immer die gleiche Farbe erzielt.

Auch das gewöhnliche Flaschenglas muß gleichmäßig beschaffen sein. Es wird, wie alle derartigen Dinge, nach Probe geliefert, und man würde glauben, Ausschußware zu bekommen, wenn es verschieden aussähe. Man macht es außerdem absichtlich dunkel, d. h. von gleichmäßig brauner Farbe, weil helle Flaschen für Getränke nicht gern genommen werden. Es besteht die Ansicht — ob mit Recht oder Unrecht, sei dahin gestellt —, daß Bier und Wein in hellen Flaschen durch Licht angegriffen werden. Also ist die Färbung im allgemeinen schon hier üblich.

Die Mengenverhältnisse, die für diesen oder jenen Zweck passen und dann natürlich immer einzuhalten sind, müssen also durch Vorversuche ermittelt werden.

Im übrigen ist das Gemenge der trockenen Rohstoffe nicht allein

1. zu einer Schmelze zu vereinigen, sondern es handelt sich
2. um das Verhalten der Schmelze bei der hohen Temperatur, die erforderlich ist, in längerer Zeit, und
3. um das Verhalten der Schmelze beim Abkühlen.

Schon der Übergang solcher Gemenge in den Zustand des klaren flüssigen Glases ist weder einfach noch schnell. Die Temperatur, welche zur Bildung des Silikats von verwickelter Zusammensetzung erforderlich ist, schätzt man auf 1200—1250°. Dabei entstehen die

Polysilikate als eine Masse, die wie dicker Zuckersaft fließt. Sie ist aber nicht sofort durchsichtig und klar. Ungelöste Massen, sogenannte »Glasgallen«, bleiben übrig, und Gase (Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd oder Bestandteile der Luft) werden von der zähflüssigen Schmelze eingeschlossen.

Wollte man also die Masse in diesem Zustande, wenn Gallen und Gase darin verteilt sind, erstarren lassen, so würde man ganz Unbrauchbares erhalten. Die Konsistenz des Zuckersaftes gestattet aber die Ausscheidung fester und gasförmiger Stoffe, wenn man nur die nötige Zeit läßt und nachhilft.

Den stattfindenden Vorgang nennt man die »Läuterung«. Für diesen Vorgang ist also die Temperatur von 1200° lange zu erhalten, so daß im ganzen diese Temperatur, die schon für den Schmelzprozeß erforderlich ist, in den Glasöfen herzustellen und stundenlang zu erhalten ist.

Bei solcher Konsistenz und Temperatur treten die Gase aus. Ferner kann man die Abscheidung der Gallen bewirken, weil sie schwerer sind. Der Grundsatz, auf welchem die Trennung der Glasmasse von den Nebenstoffen beruht, ist demnach wieder auf die Benutzung der Verschiedenheit des spezifischen Gewichts zurückzuführen.

Diese Trennung wird begünstigt, wenn man die Masse etwas bewegt. Man darf aber nicht an Rührvorrichtungen oder dergleichen denken, weil diese wieder alles vermengen würden. Die zur Trennung mitwirkende Bewegung besteht vielmehr darin, daß die Masse in Fluß gebracht wird, namentlich dadurch, daß man sie über eine Erhöhung, eine sogenannte Brücke fließen läßt.

Daraus erklären sich die Einrichtungen der Schmelzgefäße und Schmelzöfen.

In diesem für die Läuterung herzustellenden und einige Zeit zu erhaltenden Zustande kann das Glas zwar gegossen, aber nicht durch Blasen und Pressen verarbeitet werden, weil es zu flüssig ist. Dafür ist eine wesentlich niedrigere Temperatur, Rotglut, d. i. 700—800°, am passendsten. Bei Rotglut ist die Schmelze noch ganz dehnbar und plastisch, zwei Stücke verbinden sich völlig miteinander, man kann dünne Fäden ziehen usw. Also ist eine zweite Temperatur für die gewöhnliche Verarbeitung einzuhalten. Auch die Verarbeitung erfordert ihre nicht unbedeutende Zeit.

Gar zu lange dürfen aber die hohen Temperaturen nicht währen, weil gutes, fertig gebildetes Glas seine Durchsichtigkeit verliert, wenn es zu lange hohen Temperaturen ausgesetzt bleibt; es wird zum Teil kristallinisch und bildet eine Masse, die unter dem Namen »Réaumurs Porzellan« bekannt ist, es »entglast«.

Diese Art der Entglasung ist im wesentlichen eine Kristallisation. Wenn übermäßig lange oder hoch erhitzt wird, gruppieren sich in der Flüssigkeit die Moleküle zu — wahrscheinlich verschiedenartigen — Kristallgruppen. Das Ganze wird undurchsichtig und ändert seine Eigenschaften. Man sieht also, daß Kristallbildung, so schätzenswert sie in anderem Zusammenhange ist, hier einen Fehler bedeutet.

Endlich, d. h. nach richtigem Schmelzen und Läutern folgt die Formgebung und dann eine planmäßige Abkühlung. Dazu werden die geformten Gegenstände zunächst in einen auf 300° erwärmten Raum gebracht. Diese dritte Temperatur ist diejenige des »Kühlraums«. Wenn dies nicht geschieht, wird das Glas spröde.

Das Verhalten spröder Stoffe wurde schon bei dem Eisen als ein ungünstiges bezeichnet. Sie leisten unter Umständen starken Widerstand, aber wenn sie nachgeben, entstehen lauter kleine Stücke. Das läßt sich beim Glase zeigen, und zwar an Glaskörpern, welche mit der Temperatur von 700—800° in Wasser gefallen, also plötzlich abgekühlt sind. Man kann sie, obwohl eine feine Spitze daran entstanden ist, hart auf den Tisch werfen. Diese Spitze ist auch nicht leicht abzubrechen. Aber wenn durch Abbrechen der Zusammenhalt aufgehoben wird, so zerfällt das Ganze mit Geräusch zu losem Pulver. Sie haben eine harte Schale, aber keinen inneren Zusammenhang, weil die Schale zu groß für den Inhalt ist.

Eine ähnliche Erscheinung bieten die »Bologneser Flaschen«, die man beim Aufblasen stark in der Luft hin und her bewegt hat, so daß sie äußerlich schneller erkalteten als gewöhnlich, während die innere Partie davon unberührt blieb. Auch sie kann man ohne Schaden auf den Boden werfen; aber sie zerspringen, wenn man sie im Innern ritzt, z. B. mit einem Feuerstein.

Es wird dadurch bewiesen, daß auch die unrichtige Kühlung vermieden werden muß. Denn es kommen dadurch »Fehler« zustande, die sich nicht immer sogleich zu erkennen geben. Es ist aber klar, daß jede dadurch bezeichnete Vernachlässigung ihre Folgen hat, die häufig erst spät oder zufällig zutage treten. Eine Scheibe z. B., die aus solchem Betriebe hervorgegangen ist, wird verändert, wenn einmal plötzliche Erschütterung eintritt und sie dadurch an ihrer empfindlichen Seite angegriffen wird. Sie bekommt dann feine Haarrisse, und wenn die Ungleichheit im Innern groß ist, zerfällt sie vollständig.

Es handelt sich also bei der Glasfabrikation nicht bloß um Herstellung einer hohen Temperatur, sondern um Herstellung verschiedener Temperaturen und um Einhaltung dieser Temperaturen während beliebig langer Zeit. Dazu reicht das Mittel, welches beim Phosphor

benutzt wurde, der elektrische Ofen, nicht aus. Man kommt auf das schon bei dem Eisenhochofen und bei der Stahlbereitung nach Siemens angedeutete Verfahren der Gasheizung zurück. Diese hat bei der Glasfabrikation eine besondere Ausbildung erfahren, weil man mit langer Dauer zu rechnen hat. Schmelzen und Läutern dauert viele Stunden, Abkühlen bei 300° sogar tagelang. Dabei ist nun auch kontinuierliche Arbeit eingeführt, d. h. es sind einzelne Abteilungen des Glasofens

| | |
|---|---|
| dauernd auf etwa . . . . . | 1200° |
| andere auf etwa . . . . . | 700—800° |
| wieder andere zum Kühlen auf etwa . | 300° |

zu erhalten.

In Anbetracht dieser Verhältnisse ist bei der Glasbereitung nichts wichtiger als Temperatur und Einrichtung von Schmelz- und Kühlöfen.

Die Ofeneinrichtungen bleiben ferner von hervorragender Bedeutung auf dem ganzen Gebiete der Silikate. Daher sind hier die Grundsätze, nach welchen man eine rationelle Feuerung anlegt und durch Verbrennung von Kohlen oder Koks hohe Temperaturen erzeugt, zu erläutern.

Wenn Kohlen auf einem Roste brennen, so beobachtet man zweierlei:

1. Glühen fester Körper,
2. Brennen von Gasen und Dämpfen.

Der feste Körper, welcher glüht, ist immer Kohlenstoff; die Gase und Dämpfe sind hauptsächlich Kohlenstoffverbindungen, aber verschieden, wie gleich näher zu erörtern ist.

Beide Vorgänge geben Wärme; im ganzen verläuft aber die Verbrennung zu unregelmäßig, als daß man beide Vorgänge vollständig ausnutzen könnte. Man muß sich wesentlich an den einen oder an den anderen halten.

Rückt man den zu heizenden Gegenstand recht nahe an den glühenden Kohlenstoff — was zunächst das richtige zu sein scheint —, so gehen viel Gase an diesem zu heizenden Gegenstand vorbei, ohne richtig zur Wirkung zu kommen. Daraus erklären sich besondere Vorkommnisse, z. B. Kohlenoxydvergiftungen. Sie sind die Folge mangelhaft eingerichteter oder schlecht geleiteter Feuerungen. Unverbranntes Kohlenoxyd tritt in den Raum und übt seine schädliche Wirkung, statt zu verbrennen und Wärme zu erzeugen.

Ferner brennen diese Gase häufig an einer ganz anderen Stelle, wenn dort Luft zutritt und die Entzündungstemperatur gegeben ist. Man sieht die Flamme noch über den Ofen, wie bei dem Eisenhoch-

ofen hervorgehoben wurde, und dies hat dazu geführt, die sogenannten Gichtgase oben zu sammeln und unten wieder zuzuführen.

Das Gewöhnliche ist — abgesehen von diesen besonderen Fällen —, daß die Gase von einer Feuerung in einen langen Kanal treten, welcher sie zum Schornstein führt. Sie werden dabei vollständig abgekühlt und entzünden sich nicht mehr, wenn sie an die Luft treten.

Man weiß aber schon lange, daß sie brennen können, und daß sie viel Wärme zu liefern imstande sind. In Zahlen ausgedrückt hat man folgendes:

1 kg Steinkohlen liefert durchschnittlich 8000 Kalorien. Die Untersuchung unverbrannter Gase, die von mangelhaften Feuerungen zum Schornstein abziehen, hat ergeben, daß mit diesen viel Heizkraft verloren geht, daß oft 1 kg solcher Gase noch 5600 Kalorien liefert, wenn man es richtig benutzt.

Versucht man nun das Umgekehrte, d. h. trifft man die Einrichtung, daß die Verbrennungswärme der entstehenden Gase und Dämpfe vollständig ausgenutzt wird, so muß man auf die strahlende Wärme des auf dem Roste glühenden Kohlenstoffs verzichten, indem man den Gasen Raum gibt. Dazu konnte man sich viel schwerer entschließen, weil der Verlust von Wärme jedem klar ist. Man weiß aber nun, daß dieser Verlust ein verhältnismäßig geringer ist. Diese Erkenntnis hat die sogenannte Gasfeuerung zu allgemeiner Aufnahme gebracht.

Unter Gasfeuerung, wie sie in großen technischen Betrieben mit bestem Erfolge angewendet wird, versteht man also nicht die Benutzung fertigen, gereinigten Leuchtgases, sondern eine besondere Art der Heizung, bei welcher auf die strahlende Wärme des glühenden Kohlenstoffes verzichtet wird, während man die Verbrennungswärme der Gase vollständig ausnutzt, ja sogar die Temperatur der Verbrennung in gleich anzugebender Weise bedeutend steigert.

Diese Gasfeuerung kann mit jedem Brennmaterial betrieben werden: mit Holz, Braunkohlen, Steinkohlen und Koks. Sie erfordert gemauerte Schächte, in denen das Brennmaterial so verbrannt wird, daß alle entstehenden Gase gesammelt und benutzt werden.

Nach der Art des Brennstoffes sind aber diese entstehenden und zur Heizung dienenden Gase verschieden. Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn man Koks verbrennt; denn diese bestehen nur aus Kohlenstoff und etwas Asche. Es entsteht daher nur ein einziges brennbares Gas: Kohlenoxyd.

Man wird nun zunächst einwenden, daß die Verbrennung darüber hinwegführen könnte, so daß gleich Kohlensäure entsteht. In der Tat ist das nicht der Fall, wenn die Kohlensäure in einer Koksfeuerung

immer wieder mit glühendem Kohlenstoff in Berührung kommt. Dann hat man den für die Gasfeuerung sehr wesentlichen Vorgang:

$$\underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} = \underset{\text{Kohlenoxyd (brennbares Gas).}}{2\,CO}$$

Wenn dies also — durch die gleich näher anzugebende Einrichtung — bewirkt wird, so entsteht Kohlenoxyd in zweierlei Weise: erstens durch unvollständige Verbrennung und zweitens durch Reduktion von Kohlensäure. Etwas anders erscheint die Sache bei Benutzung von Holz, Steinkohle usw. für den gleichen Zweck. Denn diese enthalten Wasserstoff und Sauerstoff neben Kohlenstoff. Man erhält also nicht nur Kohlenoxyd als brennbares Gas, sondern daneben Methan oder andere Kohlenwasserstoffe, auch Wasserstoff. Schließlich aber kommt man auf das Kohlenoxyd als auf das Wesentliche bei dieser Feuerung zurück. Alles übrige erweist sich als unbedeutend.

Sobald man nun dazu übergeht, die beiden Vorgänge, die man in einem gewöhnlichen Ofen beobachtet, von einander zu trennen, wird die ganze Feuerung etwas anders, sowohl äußerlich, als auch dem Wesen nach.

Äußerlich hat die Gasfeuerung, d. h. die Benutzung der auf einem gewöhnlichen Herde durch Erglühen von Steinkohle usw. entwickelten brennbaren Gase den Vorzug, daß man den zu erhitzenden Gegenstand nicht über dem Herde anzubringen braucht, sondern die brennbaren Gase beliebig dahin leiten kann, wo man sie nötig hat. Damit verbindet sich, daß man den Gasstrom reguliert, also daß man den Heizeffekt stark oder schwach machen kann, je nachdem man viel oder wenig Gas verbrennt.

Dem Wesen nach stellt sich die Sache erst recht verändert dar. Man verzichtet auf die strahlende Wärme der auf gewöhnlichem Herde glühenden Steinkohle und muß deshalb suchen, den Hauptbrennwert in die Gase zu verlegen.

Dies geschieht zunächst dadurch, daß man möglichst viel Kohlenoxyd macht, überhaupt möglichst viel brennbare Gase und Dämpfe. Man leitet also erstens nur soviel Luft zu, als zur Unterhaltung des Glühens von Kohlenstoff erforderlich ist, und sorgt durch Lagerung der Kohlen dafür, daß alle Kohlensäure wieder mit glühendem Kohlenstoff in Berührung kommt, also reduziert wird; zweitens nimmt man die Mitwirkung des Wassers zu Hilfe und erhält durch glühenden Kohlenstoff Wasserstoff und Kohlenoxyd:

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO}$$

Dabei oxydiert sich ein Teil des Kohlenstoffes auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, was den Vorzug hat, daß die Gase nicht übermäßig durch den Stickstoff der Luft verdünnt werden.

Dieser Vorgang findet zwar bald sein Ende, weil viel Wasser die Verbrennung unterbricht, er ist aber unter allen Umständen mitzunehmen, weil Kohlenoxyd nur regelmäßig fortbrennt, wenn es feucht ist. Dies erklärt den allgemeinen, auf den ersten Blick widersinnigen Gebrauch, die zu verbrennenden Kohlen naß zu machen.

Also ist das erste die zweckmäßige Herstellung von regelmäßig brennenden Gasen. Dazu dienen die »Generatoren oder Gaserzeuger«, d. h. schachtförmige Brennräume, die eine regelmäßige Zuführung des Brennstoffs und ebenso regelmäßige Ableitung sämtlicher Gase gestatten.

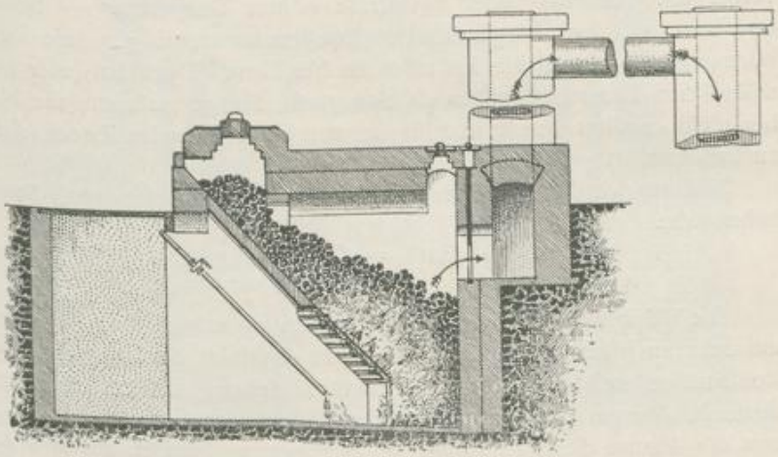


Fig. 80. Gaserzeugungsofen.

Sie sind im einfachsten Falle mit Klappen versehen, durch welche die Kohlen eingeschüttet werden. Sie haben auch wohl deutlich erkennbare Zuführung von Wasser (vgl. Figur 80).

Sonst aber führt man die Kohlen durch eine Schneckenvorrichtung in den besser abgeschlossenen Brennschacht und macht sie feucht, so daß immer Wasser in dem geringen, erforderlichen Maße zutritt. An Stelle der Kohlen treten häufig Koks.

Wenn nun die Generatorgase an einer ganz anderen Stelle entzündet und benutzt werden, so ist aus dieser veränderten Form der Feuerung klar zu ersehen, was von der Gesamtwärme, über die man verfügen kann, unbenutzt bleibt; es ist, wie schon oben gesagt, die strahlende Wärme des im Generator glühenden Kohlenstoffs.

Auf den ersten Blick erscheint dieser Betrieb als ein verschwenderischer. Er ist es in Wirklichkeit nicht, weil etwas Wesentliches hinzukommt, nämlich daß man die Heizkraft von Gasen bedeutend steigern kann, und zwar durch Mittel, die bei jedem Ofenbetriebe zur Verfügung stehen. Darin liegt das zweite Neue, und dies ergibt sich aus folgender Betrachtung. Wenn man das vom Generator kommende Gas durch einen langen Kanal leitet, so daß es kalt wird, und dann entzündet, so ist die Temperatur, welche bei der Verbrennung entsteht, lange nicht so hoch, als wenn man dasselbe Gas vorher auf 1000° erhitzt und dann verbrennt.

Die Verbrennungstemperatur wird aber noch größer, wenn man nicht allein das Gas, sondern auch die zum Verbrennen nötige Luft vorher auf 1000° — oder irgendeine höhere Temperatur — bringt und nun mit dem vorgewärmten Gase zusammenbringt. Jede Vorwärmung ist so gut wie kostenlos zu bewirken. Denn bei jeder gewöhnlichen Feuerung geht noch eine große Menge verloren, die bisher nicht erwähnt wurde und für den nun hervortretenden Zweck leicht zu benutzen ist.

Nehmen wir den einfachsten Fall: es verbrenne Kohlenoxyd. Dann haben wir:

$$\underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \text{Luft} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N_2}$$

Die Wärme, welche durch die Verbrennung entsteht, wird insofern nur sehr unvollständig ausgenutzt, als die Produkte der Verbrennung, Kohlensäure und Stickstoff, nicht kalt abziehen, sondern eine bedeutende Menge von Wärme entführen. Bei der Gasfeuerung wird nun die Wärme dieser Produkte der Verbrennung benutzt, um sowohl Luft als Generatorgas vorzuwärmen. Darin liegt die zweite Neuerung, und dadurch wird eine viel vollkommenere Ausnutzung der Gesamtwärme herbeigeführt, als früher in irgendeiner Weise möglich war.

Diese Vorheizung der Luft und des Generatorgases bewirkt man leicht in den »Regeneratoren« oder »Wärmespeichern«. Darunter versteht man große, zum Teil mit Backsteinen ausgesetzte Räume, welche durch die Hitze der Verbrennungsgase auf hohe Temperatur gebracht werden. Durch die Wärmespeicher läßt man sowohl das Generatorgas als auch die Luft durchgehen, bevor sie zusammentreten. Sie entzünden sich dann sofort, natürlich mit hoher Temperatur.

Die Anwendung dieser Grundsätze auf den vorliegenden Fall, d. h. auf das Schmelzen des Glassatzes, ergibt folgendes:

Generatorgas wird verbrannt und dient zum Schmelzen von Glassatz bei 1200°. Dann zieht nachher von dem Glasofen ein

Strom von Kohlensäure und Stickstoff ab, der beinahe 1200° hat, und der die Wärmespeicher auf eine Temperatur von über 1000° bringt.

Läßt man nun Generatorgas und Luft durch die Wärmespeicher gehen, bevor sie zusammentreten, so werden sie derartig vorgewärmt, daß man nachher sofort wieder die Höhe von 1200° erzielt und halten kann, da ja das Ganze regulierbar ist.

Natürlich werden die Wärmespeicher dadurch abgekühlt; man muß also wieder Kohlensäure und Stickstoff, die heißen Verbrennungsprodukte, zutreten lassen und immer wechseln. Deshalb hat man zwei

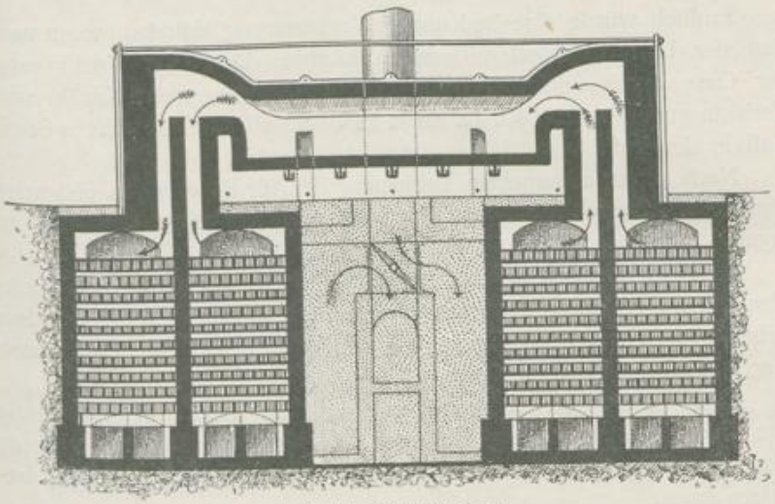


Fig. 81. Regenerativofen.

Systeme nebeneinander und Wechselklappen, durch welche den Gasen und der Luft die Wege angewiesen werden.

Auf der vorstehenden Zeichnung sieht man rechts und links unten je zwei Wärmespeicher. Rechts oben treten die vorgeheizten Gase und vorgeheizte Luft in den Schmelzraum, links oben ziehen Kohlensäure und Stickstoff ab. In der Mitte unten ist die Wechselklappe.

Im ganzen ergibt sich aus der vorstehenden Betrachtung, daß die Verschwendung beim Betriebe von Feuerungen an anderer Stelle liegt, als es anfangs schien.

Große Verschwendung von Wärme findet statt, wenn man die Gase, die von einer Feuerung abziehen, mit der ganzen Menge von Wärme, die sie enthalten, ins Freie treten läßt. Denn man kann diese

Wärme benutzen, um die Gase, die man erst verbrennen will, vorzuheizen; dann erzielt man bedeutende und regelmäßige Effekte.

Tut man dies, so ist auf die strahlende Wärme des Kohlenstoffs ohne Bedenken zu verzichten, wie es bei der Gasfeuerung geschieht. Deshalb ist diese Feuerung allen Betrieben angepaßt und viel im Gebrauch bei großen Betrieben.

Natürlich kann die Einrichtung auch in vielen Fällen so getroffen werden, daß die Heizgase unmittelbar von dem Schacht in die Feuerung treten. Dann braucht man diese nicht wieder anzuwärmen, sondern nur die Luft ist vorzuwärmen und mit den heißen Gasen zusammenzubringen.

Endlich würde eine bedeutende Verbesserung eintreten, wenn man statt der Luft Sauerstoff verwenden könnte. Denn die Verdünnung der Gase durch Stickstoff bedingt große Räume, weite Kanäle und Verluste von Wärme. Wir haben ja $^2/_3$ Stickstoff im Gase und $^4/_5$ Stickstoff in der Luft.

Nach dieser allgemeinen Darlegung der für Feuerungen geltenden Grundsätze bleibt folgendes über den gegenwärtigen Zustand zu sagen.

Im Betriebe der Glasfabriken gibt es noch, wie früher, Schmelzöfen mit gewöhnlicher Feuerung für kleinere, kunstvolle und besondere Arbeit. Für den großen allgemeinen Betrieb aber dient die Gasfeuerung hier wie auf anderen Gebieten.

Dabei hängen die Temperaturen, die man erzielt, in erster Linie von der Zusammensetzung der Gase ab, um so mehr, als man für diese Feuerung alle Arten von Brennstoffen, auch geringwertige, benutzen kann.

Die Hauptbestandteile sind Kohlenoxyd und Stickstoff der Luft. Daneben ist einerseits Wasserstoff, andererseits Kohlensäure gewöhnlich; zuweilen findet man Kohlenwasserstoffe und bei fehlerhaftem Gange der Arbeit Sauerstoff (aus der Luft). Z. B. hat man im Generatorgase aus Koks bei richtigem Gange:

| | |
|---|---|
| Kohlenoxyd . . | 33,5 % |
| Stickstoff . . . | 64,2 % |
| Wasserstoff . . . | 1,5 % |
| Kohlensäure . . | 0,8 % |

Ein solches Gas entwickelt pro Gewichtseinheit 758 Kalorien, während reines Kohlenoxyd bei Verbrennung zu Kohlensäure 2440 Kalorien liefert. Es ist eben stark verdünntes Kohlenoxyd.

Die Steigerung des Effekts durch die Vorwärmung des Generatorgases ist also wesentlich.

Die Gasanalyse hat in diesem Zusammenhange allgemeinere Bedeutung erlangt und deshalb eine besondere Form angenommen. Man stellt immer fest, wieviel Kohlenoxyd und Kohlensäure vorhanden ist, sowie ob Sauerstoff fehlerhaften Gang anzeigt. Dies ist in einfacher Weise möglich mit dem Orsatschen Apparat[1]), welcher hat:

A. ein graduiertes Sammelrohr, in welchem ein bestimmtes Volumen der Gase durch Ansaugen aufgenommen wird, nachdem man die Luft verdrängt hat; ferner sind drei Absorptionsröhren für Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sauerstoff angebracht, und zwar geschieht dies durch Zutretenlassen des Gases, bis keine Verminderung mehr stattfindet durch

B. 1. Kupferoxydulammoniak. Dabei hat man Kupferdraht in den feinen Absorptionsröhren, um die Lösung gesättigt zu halten, und bindet Kohlenoxyd;
2. Kalilauge: sie bindet Kohlensäure;
3. alkalische Lösung von Pyrogallussäure: sie bindet Sauerstoff.

Nachdem die drei wesentlichen Bestandteile völlig absorbiert sind, bleibt hauptsächlich Stickstoff übrig. Dieser kann nun weiter untersucht werden, und davon hängt es ab, ob Gasanalysen in sonst üblicher Art angeschlossen werden.

Hierbei ist indessen zu bemerken, daß die Kohlenwasserstoffe in diesem Zusammenhange wenig Wert haben, weil sie leicht zersetzt werden, und daß auch der Wasserstoff nur untergeordnete Bedeutung hat. Das Wesentliche der Generatorgase bleibt das Kohlenoxyd.

Die hierdurch kurz bezeichnete Art der Untersuchung findet auch sonst auf Fabrikgase ihre Anwendung. Z. B. stellt man im Schwefelsäurebetriebe fest, wieviel Sauerstoff in den aus der Kammer tretenden Gasen vorhanden ist, und regelt danach den Zutritt der Luft. Wenn nur ein einziges Gas zu untersuchen ist, dient die auf gleichem Prinzip beruhende Bürette von Bunte.

Gase dieser Art, die zu einem Dritteil aus Kohlenoxyd bestehen, kann man nicht ohne Gefahr in die Wohnungen einleiten und dem allgemeinen Verkehr übergeben. Dazu sind sie zu giftig. Aber im Fabrikbetriebe, wo sie nur einen bestimmten Weg zu gehen haben und einem bestimmten Zweck dienen, haben sie große Bedeutung.

Es bleibt also gewöhnliches, im Hausgebrauche befindliches Leuchtgas und Generatorgas zu unterscheiden. Im ganzen gibt es verschiedene, für Leucht- und Heizzwecke dienende Gase. Leuchtgas aus

[1]) Vgl. Post, Technische Analyse, S. 245.

Steinkohlen, Generatorgas, Fettgas für Beleuchtung, Acetylen, Wassergas für Heizung, karburierte Gase für Beleuchtung usw.

Nach diesen theoretischen Betrachtungen stellt sich die Praxis der Glasfabrikation wie folgt dar.

Bei kleinerem Betriebe findet man als Schmelzgefäße sogenannte »Häfen« oder »Wannen«, und zwar noch häufig in Öfen mit direkter Feuerung, einfachem Luftzutritt, Aschenfall usw. Bei Holzfeuerung können die Schmelzgefäße offen sein; bei Steinkohlenfeuerung entsteht aber so viel Ruß, daß man die schmelzende Masse in der langen Zeit,

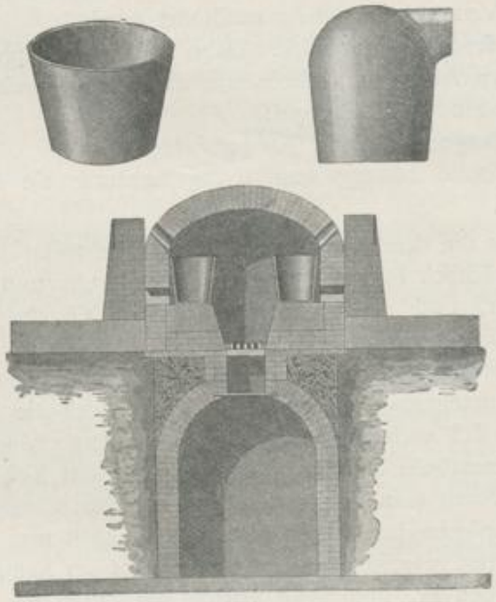


Fig. 82. Glasofen mit Häfen.

die erforderlich ist, dagegen schützen muß. Dann also finden die sogenannten »Haubenhäfen« Anwendung.

Auf der Zeichnung sieht man offene und Haubenhäfen, ihre Stellung im Ofen und die Arbeitsöffnungen, welche darauf hinführen (vgl. Figur 82).

Außerdem gibt es Häfen mit Scheidewand, die nicht bis auf den Boden geht.

Diese bringen die einfachste Form des Hilfsmittels zur Ausscheidung der Glasgallen zur Anschauung. Die schmelzende Masse muß von einer Abteilung zur anderen fließen. Dabei bleiben die schwereren,

nicht in die Schmelze übergegangenen Nebenstoffe zurück. Auch gehen die Gase unten schwerer durch.

Immer muß man erstens die Temperatur von 1200° hervorbringen und »halten«, zweitens die Temperatur »ablassen« bis auf 800°, um weiterarbeiten zu können; es ist also beständiger Wechsel nötig.

Alles dies geschieht besser in einem mit Gasfeuerung betriebenen Ofen, welcher in verschiedene Abteilungen zerfällt, und durch welchen die Glasmasse wandert. Diese Abteilungen sind den verschiedenen Vorgängen angepaßt und werden immer auf den dafür geeigneten Temperaturen erhalten.

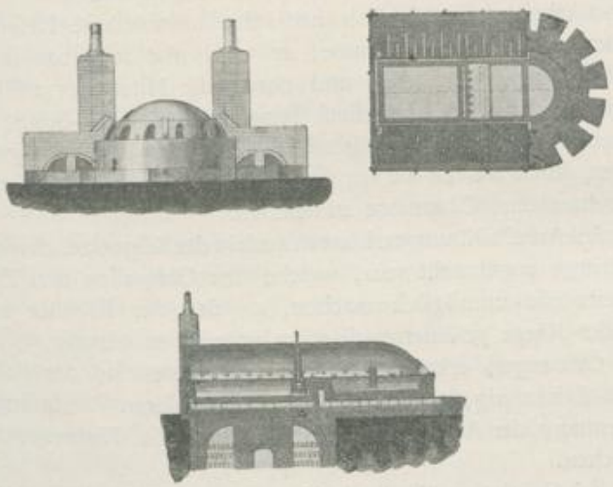


Fig. 83. Wannenofen für Glas.

Man hat nebeneinander in der Durchschnittszeichnung rechts oben:

A. Schmelzraum } mit 1200° links,
B. Läuterungsraum }
C. Arbeitsraum mit 800° rechts,

alle drei so bemessen, daß die Masse nicht zu lange darin verbleiben muß.

Der Schmelzraum, in welchen die Rohstoffe eingetragen werden, bleibt fortwährend auf der Temperatur von etwa 1200°, weil durch Schlitze des Mauerwerks von der einen Seite Generatorgase, von der anderen Seite Luft, beide stark vorgeheizt, zutreten und über dem wannenförmigen Raum den Verbrennungsvorgang unterhalten (vgl. Figur 83).

Dasselbe findet über dem Läuterungsraum statt, und unter beiden Räumen liegen die zum Vorheizen von Gas und Luft erforderlichen Wärmespeicher (untere Zeichnung). Zwischen Schmelzraum und Läuterungsraum ist eine niedrige Scheidewand, welche die Hauptmenge der Glasgallen zurückhält. Die schon ziemlich klare Masse fließt dann über eine Brücke und gibt dort auch die Hauptmenge der eingeschlossenen Gase ab.

In dieser Einrichtung und darin, daß man die Masse fließen läßt — aus einer Abteilung in die andere —, liegt das dem Betriebe angepaßte Hilfsmittel für die Trennung. Denn es handelt sich auch hierbei darum, zu trennen: feste Massen, sogenannte Gallen, flüssige Masse, Glas, und Gase, Stickstoff der Luft, Schwefeldioxyd usw.

Der »Arbeitsraum« endlich hat keine unmittelbare Heizung wie die beiden erstgenannten Räume; er wird nur mittelbar durch die strahlende Hitze der ersteren und durch die Hitze der zufließenden Glasmasse auf der erforderlichen Temperatur von 7—800° erhalten. Er hat eine größere Zahl geräumiger, über der Wanne angebrachter Öffnungen, durch welche die vor den Ofen hintretenden Arbeiter brauchbare, geschmolzene Glasmasse entnehmen.

Vor den Arbeitsöffnungen können auch in der Schmelze schwimmende Schamottringe angebracht sein, welche den Glasgallen den Zutritt zu der Arbeitsstelle unmöglich machen, so daß der Arbeiter aus dem Inneren der Ringe geläutertes Glas zu entnehmen vermag.

Die Öffnungen erkennt man am deutlichsten auf der links oben stehenden Zeichnung, während die beiden anderen Zeichnungen den Zusammenhang der Abteilungen des Ofens und die Wärmespeicher veranschaulichen.

Die bei Rotglut stattfindende Verarbeitung führt dann zu Hohlglas durch Blasen und entsprechende Hilfsmittel. Die so verarbeiteten Glasarten sind hauptsächlich Kaliglas und Flaschenglas, d. h. durch Eisen usw. gefärbtes Glas.

Zur Formgebung dienen einfache, aber wichtige Instrumente: erstens die »Pfeife« oder das Blasrohr, eine 1,5—1,8 m lange Röhre aus Schmiedeeisen, mit glattem, im Munde leicht zu drehenden Mundstück und kleinem Wulst am Ende, wo das Gas anhaften soll. Über diese Röhre kann ein hölzerner Griff geschoben werden, wenn sie warm wird.

Außerdem hat man Scheren, Hefteisen, Formen und sogenannte Marbel, auch Motzen genannt, d. h. Stücke Holz oder Metall mit runden Vertiefungen, in denen man die an der Pfeife befindliche Glasmasse abrunden kann, wenn die Marbel feucht sind.

Die Hauptsache bei dieser Arbeit ist, daß man die richtige Menge

an die Pfeife bringt. Ferner ergeben sich bei größeren Objekten gewisse Abschnitte.

Die einfachen Formen, welche von jeher im Gebrauch sind, namentlich für eckige Gegenstände, haben allmählich solche Verbesserungen erfahren, daß sie für Flaschen — auch für starke, sogenannte Champagnerflaschen — völlig ausreichen. Sie sind aus Gußeisen hergestellt, und zwar so, daß man sie leicht auf- und zuklappen kann.

Der Arbeiter bläst also die Flaschenform ungefähr, indem er beim Aufblasen etwas schwenkt und im angefeuchteten Marbel dreht. Dann geht er an die halb aufgeklappte Form, führt das Arbeitsstück hinein, klappt die Form, die am Boden steht, mit dem Fuß zu und erzielt so die Formung der Flasche. Dazu gehört auch schon die übliche Erhebung im Boden der Flasche sowie etwa aufzupressende Schrift, welche in der Form vertieft angebracht ist.

Ebenso reichen die Formen als Hilfsmittel für Gläser und andere Gegenstände einfacher Art aus.

Flaschen, die dem gewöhnlichen Gebrauch dienen, sind in solcher Zahl erforderlich, daß die Mundbläserei mit der Pfeife nicht genügt. Die Hütten der Aktien-Gesellschaft vorm. Fr. Siemens stellen jährlich 65 000 000 Flaschen her. Obwohl dabei Hunderte von Glasbläsern beschäftigt sind, kann diesen doch nur ein Teil der Arbeit zugemutet werden. Sie blasen die aufgenommene Glasmasse nur eben auf. Das weitere Aufblasen des so entstandenen »Külbchens« wird durch Preßluft besorgt, nachdem man die Pfeifen vertikal in die dazu hergerichteten Ständer eingehängt hat.

Bei weniger einfachen Formen ergibt sich aber bald die Notwendigkeit, mit dem Arbeitsstück, an welchem nacheinander mehreres anzubringen ist, an die heiße Arbeitsöffnung des Ofens zurückzugehen und es von neuem weich zu machen. Neben der Maschinenbläserei ist also die Mundbläserei in Verbindung mit der Geschicklichkeit des einzelnen nicht zu entbehren.

Im allgemeinen ergibt sich keine besondere Schwierigkeit, solange die zu verarbeitende Masse klein ist. Wenige Beispiele genügen, um die Wirkung der Hilfsmittel, welche dabei in Betracht kommen, klarzumachen.

Glasröhren entstehen aus der zunächst als Hohlkugel aufgeblasenen Masse. Der Glasbläser hält diese Hohlkugel an seinem Blasrohr, während sein Hilfsarbeiter ein Eisen an der anderen Seite anheftet und zieht, indem er sich regelmäßig, aber doch schnell entfernt. Bei stärkeren Röhren muß der Bläser dabei weiterblasen; auch muß während

des Ziehens gedreht werden. Abgeplattete Formen werden erhalten, wenn man nach dem Aufblasen die Luft anzieht, solange das Glas noch weich ist. So entstehen Uhrgläser jeder Größe, nicht nur für Taschenuhren, sondern auch großer Dimension, für Hausuhren.

Kelchartige Erweiterungen sind zustande zu bringen, indem man erweichte Röhren mit feuchten Holzstäben an einer Seite erweitert. Dies ist ein wichtiges Mittel. Nachher wird ein Fuß angesetzt, um ein Kelchglas entstehen zu lassen usw.

Die Glasbläserei benutzt also, wie man sieht gewisse, nicht unwesentliche Hilfsmittel. Eigentliche Schwierigkeiten treten bei dieser Art der Arbeit erst ein, wenn es sich um Formung größerer Massen handelt. Schon bei der Herstellung von Fensterscheiben gewöhnlicher Art ist es nötig, viele Arbeiten nacheinander vorzunehmen und zu diesem Zwecke wiederholt mit den an der Pfeife haftenden Glasmassen an den Ofen zu gehen, um diese Massen, die halbfertig sind, wieder zu erweichen und weiter zu verarbeiten.

Man muß also nach einem festen Plane vorgehen, wie es z. B. geschieht bei der Herstellung des sogenannten Walzenglases.

Zunächst muß man bei solcher Arbeit eine größere Menge Glasmasse an die Pfeife bringen, mehr, als die nachher in der fertigen Scheibe verbleibende ist; denn es gibt Abfall. Eine Masse von 2 kg ist kaum genügend; man kann bis zu 7 kg an der Pfeife aufnehmen, aber das gelingt natürlich nicht mit einem Male.

Wiederholt wird mit der Pfeife in die Arbeitsöffnung hineingefahren und immer wieder etwas geblasen, damit sich die Öffnung nicht verstopft, ferner auf dem Marbel abgerundet. Auch muß das Ganze weich bleiben, und man darf keine Luftblasen zwischen die nacheinander aufgenommenen Massen bringen.

Die ganze Masse bringt man durch Aufblasen, Wiederanheizen und weiteres Blasen unter Drehen in die Form eines hohlen Sphäroids.

Das einfache Mittel, dessen man sich bedient, um von der durch Aufblasen der Glasmasse zunächst entstehenden Kugelform zu der Form eines Sphäroïds und einer Walze zu kommen, ist Schwenken der Masse, während sie weich ist, und während geblasen wird. Es muß aber, da man ein großes Arbeitsstück an der Pfeife hat, der nötige Raum vorhanden sein.

Der Arbeiter steht also auf einer Brücke und schwenkt kräftig in die Tiefe neben ihm sowie nach oben. Dieses Mittel führt, wenn es richtig angewendet wird, zur Bildung von ovalem Sphäroid und einer Walze.

Natürlich muß man aber wiederholt an die heiße Arbeitsöffnung des Ofens gehen, um die Masse weich zu erhalten. Die richtig ge-

formte, hohle Walze wird dann nur an einer kleinen Stelle wieder erweicht und rasch aufgeblasen. Nun kann man die aufgeblasene Seite vorsichtig vor der heißen Arbeitsöffnung erweichen und allmählich durch Aufbiegen in Zylinderform bringen, oder man sprengt diese Seite so weit ab, daß man ein Stück von gleichmäßiger Walzenform zurückbehält.

Jedenfalls hat das Absprengen an der Seite, die im Glase dick und ungleich ist, zu erfolgen, und zwar geschieht dies in besonderer Weise. Man legt die Walze in einen Ring aus Eisendraht, welcher rotglühend gemacht ist, so daß das Glas nur an der abzusprengenden Stelle sehr heiß wird. Dann wird schnell Wasser, und zwar tropfenweise, auf diese Stellen gebracht und dadurch abgesprengt.

In ähnlicher Weise wird durch Aufsprengen der Zylinder »geöffnet« und muß dann gestreckt werden.

Dies geschieht in einem »Streckofen«, der auf die zum Erweichen nötige Temperatur gebracht ist und ebene große Steinplatten enthält, auf welche man Gips oder dergleichen streut, um das Anhaften zu verhindern, und die Glaswalzen legt. Jede derselben ist dann in dem Grade, wie sie erweicht, in die Form einer möglichst ebenen Platte überzuführen. Dabei kommt wieder das bei der Kelchform schon erwähnte Hilfsmittel, die feuchten Holzstäbe, in Anwendung. Trockene Stäbe würden ankohlen oder ankleben. Viel Wasser würde sprengen, aber feuchtes Holz ist anwendbar.

Man kann sich also die Zeit nehmen, ruhig mit dem sogenannten Plättholz auseinanderzubiegen und glatt zu machen. Die so hergestellten Scheiben kommen dann in einen besonderen Kühlofen, wo sie ganz langsam erkalten.

Auf diese Weise gelangt man zu den Scheiben, welche dem gewöhnlichen Hausbedarf genügen. Man kann bis zu 1,5 m lange und 1 m breite Platten ohne Schwierigkeit gewinnen, so daß noch ganz ansehnliche Scheiben zu den geblasenen gehören.

Ob dies der Fall ist, läßt sich leicht erkennen. Geblasene Scheiben lassen die Linien eines dahinterliegenden Gegenstandes nicht unverändert. Denn es hängt mit dem Verfahren der Darstellung zusammen, daß diese Scheiben nicht überall gleich dick sind, und daß sie keine ganz planparallele Flächen haben.

Namentlich der letztere Umstand bewirkt, daß die Linien eines hinter der Scheibe liegenden Gebäudes nicht ganz richtig erscheinen, sondern etwas verzogen sind.

Diese mit dem Blasen und dem Plätten, also mit der ganzen Art der Arbeit zusammenhängenden Mängel sind zwar in manchen Fällen

ohne Bedeutung, aber durchaus nicht immer. Dazu kommt, daß man schwer über die angegebenen Größenverhältnisse hinausgehen kann.

Die Schwierigkeit, weiterzugehen, liegt nicht sowohl in dem Blasen, als in der wiederholten Handhabung und Wiederanheizung größerer Massen von Glas an der Pfeife oder ähnlichen Instrumenten.

Was das Blasen betrifft, so kann man, wie erwähnt, Luftdruckapparate zu Hilfe nehmen, wenn die Kraft der Lungen nicht mehr ausreicht, und die gewöhnlichen Säureballons liefern den Beweis, daß man recht große, kugelartig geformte Behälter zu blasen vermag, wenn die Regelmäßigkeit der Form nicht gerade wichtig dabei ist.

Aber die wiederholte Anheizung solcher Formen erfordert übertrieben große Arbeitsöffnungen mit starker Wärmestrahlung an den Öfen, und die Handhabung der halbweichen, wieder erstarrenden Glaskörper macht um so größere Schwierigkeiten, je größer dieselben sind. Sie ist durch Maschinen nicht zu besorgen.

Demnach sind zwei Anforderungen durch dieses Verfahren, d. h. durch Blasen, mit allen erwähnten Hilfsmitteln nicht zu erfüllen:

1. die Herstellung von Glasscheiben, welche vollkommen planparallel und überall gleich in der Stärke sind;
2. die Bewältigung von Glasmassen, welche für Platten von besonderer Größe erforderlich sind. Dies ist um so weniger durchführbar, als die Platte wegen der Haltbarkeit um so dicker sein muß, je größer sie wird.

Beide Forderungen erfüllt man durch »Gießen«. Da die Anforderung großer Scheiben mit planparallelen Flächen zuerst bei den Spiegeln auftrat, heißt das gegossene Glas vielfach »Spiegelglas«, obwohl es auch anders gebraucht wird.

Beim Gießen wird viel mehr Masse auf einmal verarbeitet als beim Blasen; z. B. 300 kg für einen Guß. Ferner gießt man diese Massen, wenn sie dünnflüssig, also viel heißer als die zum Blasen benutzten Massen sind. Demgemäß sind auch die für beide Zwecke benutzten Glassorten verschieden. Zum Blasen dient Kaliglas und naturfarbiges Flaschenglas. Das gegossene Glas dagegen ist ein leicht zu schmelzendes Natronglas. Es wird dargestellt, indem man Kalk, Kieselsäure, Natriumsulfat und Kohle zusammenschmilzt. Dabei findet der bei den Natriumverbindungen hervorgehobene große Verbrauch von Sulfat statt.

Die Produktion von Spiegelglas in Deutschland wird auf 800000 qm geschätzt. Davon kommen große Mengen zur Ausfuhr, besonders nach Amerika.

Bei dem Schmelzprozeß findet eine Reduktion des Sulfats und Entwicklung von Schwefeldioxyd statt, was bei solchen Massen etwas ausmacht:

$$\underset{\text{Kieselsäure}}{SiO_2} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} = \underset{\text{kieselsaures Natron}}{SiO_3Na_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

Dann erfolgt die Aufnahme des Calciums usw.

Die aus solchem Satz hergestellte Schmelze wird zunächst in besondere Wannen übergeschöpft, so daß man die für einen Guß passende Menge, z. B. 300 kg , abmißt. Diese Menge bedarf dann wieder einer Läuterung, weil Luftblasen hineingekommen sind.

Wenn man sich durch Proben überzeugt hat, daß die Masse den richtigen Flüssigkeitsgrad hat, wird solche Wanne mittels Krahnvorrichtung aus dem Ofen gehoben, schwebend über den Gießtisch gebracht und mit einem Male entleert.

Der Gießtisch besteht im wesentlichen aus einer großen, z. B. 4 m langen, 2,5 m breiten Platte aus Kupfer oder Bronze. Sie muß völlig eben und glatt poliert sein, dabei so stark, daß sie sich durch die Hitze nicht wirft (bei obigen Maßen 27 Tonnen). Auf der Platte liegen an den beiden langen Rändern zwei metallene Leisten, deren Dicke die Stärke der zu gießenden Glasplatte bestimmt.

Über diese Leisten geht sofort nach dem Entleeren der Wanne eine schwere Metallwalze, die das Ganze gleichmäßig auswalzt. Alle Metallteile werden natürlich stark angewärmt, ehe man die flüssige Glasmasse aufbringt, und dann auf Rollen vor den Ofen hinbewegt.

Den ganzen Apparat sieht man in der nachstehenden Figur 84.

Nachdem die Walze ihren Weg vollendet hat, biegt man mit eisernen Instrumenten die eine Kante auf, um eine Handhabe zu bekommen. Sobald dann die Platte erstarrt ist, wird sie abgehoben und in den Kühlofen geschoben, wo sie mehrere Tage bleibt. Dann erst beginnt die weitere, nicht unbedeutende Arbeit.

Fast nie gelingt der Guß ganz ohne Fehler. Dies ist mit ein Grund, weshalb man nicht Platten von jedesmaliger Gebrauchsgröße, sondern die größtmöglichen gießt, die nachher zerschnitten werden, so daß die fehlerhaften Stellen ausfallen. Die unregelmäßigen Ränder werden zunächst abgeschnitten und dann gleichmäßige Stücke hergestellt, die auf beiden Seiten zu schleifen sind.

Das gegossene Glas ist nämlich auf der Plattenseite ziemlich glatt, die von der Walze berührte Seite zeigt aber wellige Rauheit, abgesehen von besonderen Fehlern. Daher erfolgt zuerst ein »Rauhschleifen«, indem man je zwei Glastafeln mit den rauhen Seiten gegeneinander einspannt, Sand und Wasser hinzubringt und reibende, schleifende Bewegung längere Zeit unterhält.

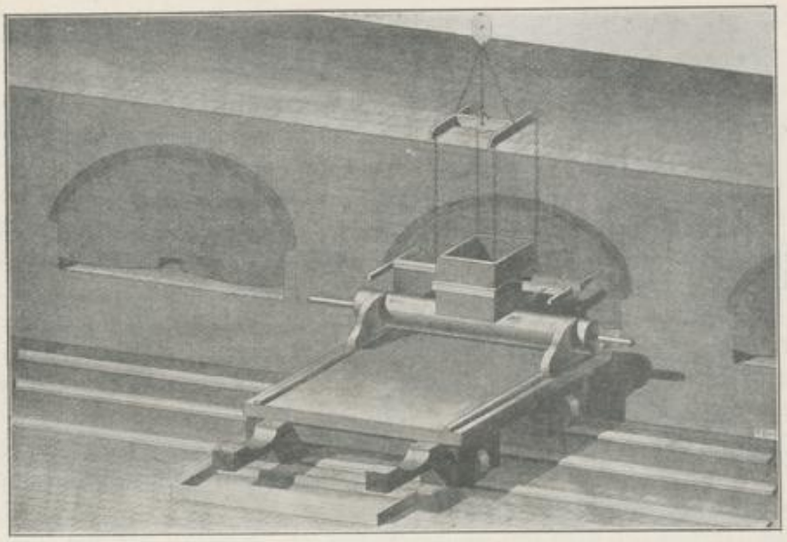


Fig. 84. Gießtisch für Glas.

Dazu dienen z. B. die sogenannten »Fliegrahmen«, ziemlich schwere, eiserne Rahmen, in welche man kleinere Platten einspannt, um dieselben auf größeren, als Unterlage eingespannten Platten in drehende und schiebende Bewegung zu setzen. Erst wenn dieser Rauhschliff so weit gegangen ist, daß keine großen Unebenheiten mehr vorhanden sind, erfolgt, ebenfalls mit Hilfe von Sand, das »Klarschleifen« und endlich das »Polieren« mit einer Einrichtung wie beim Rauhschleifen, aber unter Anwendung von harten Schleifmitteln, mit Wasser.

Namentlich dient dazu der auf der Insel Naxos im griechischen Archipelagus gefundene Schmirgel, d. i. eine Tonerde von korundartiger Härte. Derselbe ist vorher fein zu mahlen und zu schlämmen. Außerdem wird Eisenoxyd, durch Kalzinieren von Eisenvitriol erhalten, viel benutzt.

Den Schleifapparat sieht man auf Figur 85.

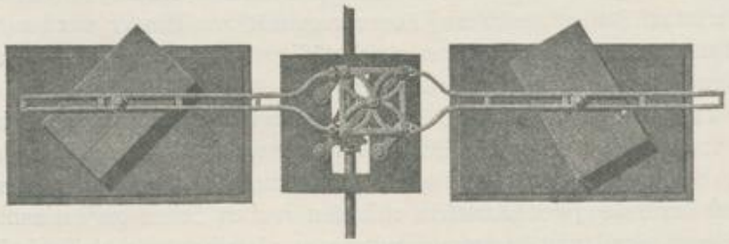


Fig. 85. Schleifapparat für Glas.

Im ganzen geht bei dieser umständlichen Zurichtung beinahe die Häfte der gegossenen Glasmasse ab, und zwar in Form unbrauchbaren Schleifpulvers. Von einem 32 kg schweren Rohglas bleiben etwa 17 kg übrig in Form eines 7 mm starken, 1 qm großen Spiegelglases.

Aus diesem Grunde behält das Blasen der Scheiben als ein weniger mit Verlust verbundenes Verfahren seine Bedeutung. Auch bei der Walzenarbeit muß man ja viel abschneiden; aber diese Abschnitte gehen als »Glasbrocken« wieder in den Ofen und bleiben brauchbar.

Der kostspieligeren Darstellung entspricht nun eine größere Gleichmäßigkeit der gegossenen und geschliffenen Scheiben. Da man zweimal geläutert hat — erst wie gewöhnlich beim Schmelzen, dann nach Überfüllen in die einzelnen Wannen —, so sind Glasgallen und Luftblasen entfernt. Da ferner die Platte aus einer viel stärkeren herausgeschliffen wurde, so ist sie mit planparallelen Flächen versehen und verzieht die Linien der Gegenstände nicht, wie die durch Blasen, Strecken und Plätten hergestellten. Dieser Umstand hat besonders für Spiegel seine Bedeutung.

»Spiegelfabrikation« ist ein viel bearbeitetes, aber nicht abgeschlossenes Kapitel. Spiegel hat es schon vor langer Zeit gegeben. Natürlich wünschten die Damen des Altertums sich zu spiegeln; die römischen Jünglinge haben sich sogar rasiert — mit sorgfältig ausgewählten und passend hergerichteten Glasscherben.

Die Spiegel des Altertums, wie sie z. B. in Pompeji gefunden wurden, sind meistens Bronzeplatten, die glatt poliert waren und immer nachpoliert werden mußten. Weiße Farbe hat man diesen Metallspiegeln durch Einlegen von Metallfolien oder von Amalgam zu geben gewußt.

So geschieht es heute noch in China und Japan. Dort ist es allgemein üblich, eine weiße Legierung (1—2 Teile Zinn und 1 Teil Quecksilber, also ein Amalgam) auf Bronzeplatten aufzutragen und so Spiegel zu machen [1]). Glas ist demnach für diese Sache nicht unbedingt erforderlich.

Schon die Römer haben aber ausnahmsweise Glas dafür verwendet. Z. B. ist auf der Saalburg ein antiker Glasspiegel gefunden worden, d. h. ein farbloses Glas mit abgeschliffener Oberfläche, welches mit Goldfolie hinterlegt ist. Andere derartige Objekte sind mit Bleifolien hinterlegt [2]).

---

[1]) Vgl. Rein, Japan II, S. 533.
[2]) Vgl. Wiener Monatshefte für Chemie 1910 S. 781.

Bei uns hat man sich völlig daran gewöhnt, Glas für Spiegel zu verwenden, und wählt nun als Hintergrund ein Metall oder Amalgam von möglichst weißer Farbe. Natürlich ist es dabei wesentlich, daß die Glasplatte vollkommen planparallel ist und die Linien des zu spiegelnden Gegenstandes nicht verändert. Ferner fragt es sich, ob das Amalgam oder Metall ohne Einschluß fremder Körper mit dem Glase zu verbinden ist. Dies geschieht bei den Amalgamspiegeln in folgender Weise.

Die Glasplatte wird mechanisch gereinigt und mit Alkali von allem Fett befreit. Dann wird eine entsprechende, etwas größere Zinnfolie, feines geschlagenes Blatt aus möglichst reinem Zinn (98 % Zinn enthaltend), auf dem mit der Wasserwage eben gestellten »Belegstein» glatt ausgebreitet und allmählich mit so viel Quecksilber übergossen, als durch Adhäsion daran haftet.

In diese Quecksilberschicht schiebt man die vollkommen gereinigte Platte, indem man jede Luftblase vermeidet.

Nachher wird durch Beschweren mit Gewichten die Hauptmenge des Quecksilbers bald entfernt. Dann wird allmählich gehoben und nach und nach das überschüssige Quecksilber in einzelnen Tropfen zum Ablaufen gebracht, was mindestens acht Tage dauert. Endlich wird die Platte abgehoben.

Auf eine Platte von 1 qm kommen 25—30 kg Quecksilber, und schließlich bleiben darauf etwa 5 g eines chemisch sehr beständigen, durch helle Farbe ausgezeichneten Amalgams, welches etwa 23 % Zinn und 77 % Quecksilber enthält. Natürlich erfüllt sich dabei der ganze Raum mit Quecksilberdämpfen, was auf die Dauer von den Arbeitern empfunden wird. Sie bekommen Speichelfluß und andere Krankheitserscheinungen.

Es steht also mit dieser Arbeit etwa so wie mit der Herstellung von Zündwaren, welche weißen Phosphor enthalten. Man muß sie aufgeben, wenn es nicht möglich ist, die Schädlichkeit dabei zu vermeiden.

Obwohl die Spiegel allen Anforderungen entsprechen, ist es bei uns so weit, daß nur noch kleine Betriebe auf Bestellung diese Art der Arbeit ausführen.

Schon J. Liebig hat sich eingehend damit beschäftigt, etwas Ähnliches an die Stelle zu setzen. In der Tat kann man das Glas mit einer spiegelnden Schicht metallischen Silbers überziehen, wenn man anwendet:

1. ammoniakalisches Silbernitrat in Lösung,
2. Milchzucker mit Alkali zur Reduktion oder andere Reduktionsmittel. Jetzt dient gewöhnlich Silbernitrat und Weinsäure dazu.

Solches Verfahren hat keinerlei sanitäre Bedenken. Außerdem hat das Silberverfahren den Vorzug, für gebogene Flächen ebensogut zu passen wie für glatte, — andererseits aber große Schattenseiten.

Der metallische Niederschlag, der aus einer Lösung entsteht, schließt natürlich etwas fremde Stoffe ein, und dies genügt, um den Angriff durch die Atmosphärilien einzuleiten; auch wird Silber durch Schwefelverbindungen, namentlich durch Schwefelwasserstoff angegriffen.

Alle Silbergegenstände verändern sich daher so, daß man sie von Zeit zu Zeit putzen muß; der Silberspiegel wird unansehnlich, wenn er der Luft bewohnter Räume ausgesetzt ist, während Amalgam unverändert bleibt. Auch die Seeluft wirkt ein, weil sie Chlornatrium mitführt. Für Seestädte sind daher solche Spiegel nicht voll anerkannt. Für überseeische Transporte setzt man die Silberspiegel in Zinkkästen, welche verlötet werden.

Um diesen Veränderungen vorzubeugen, hat schon Liebig galvanische Überkupferung angeordnet. Jetzt werden meistens Lacküberzüge zum Schutze angebracht. In beiden Fällen kommt es darauf an, daß die Überzüge nicht abblättern oder Risse bekommen. Sonst leitet sich der Angriff in der Luft enthaltener Stoffe allmählich, aber deutlich ein. Man bemerkt größere Flecke oder lauter kleine Punkte, die unwirksam sind und sich allmählich vergrößern, so daß ein Sternenhimmel entgegenleuchtet.

Die größere Beständigkeit ist also zunächst ein unbestreitbarer Vorzug des Zinnamalgams gegenüber dem aus wässeriger Lösung abgeschiedenen Silber. Dazu kommt, daß die Bilder, welche beide Arten von Spiegeln geben, nicht gleich sind. Was dies betrifft, so sind die Linien des Bildes von seiner Farbe zu unterscheiden.

Die Linien eines Gegenstandes werden von dem Spiegel richtig wiedergegeben, wenn das Metall oder Amalgam gut reflektiert, und wenn die Glasplatte vollkommen planparallel ist.

Mit der Farbe ist es etwas anderes. Namentlich Farben, die wenig von Weiß abweichen, die Farbe des Elfenbeins, der Seide und auch diejenige der menschlichen Haut, werden durch manchen Spiegel auffallend verändert. Sie erhalten einen grünlichen Farbenton. Auch unsere Fingernägel nehmen den Ausdruck der abgestorbenen an, wenn man sie in solchem Spiegel ansieht. Daraus ergibt sich, daß ein Spiegel über unsere Gesichtsfarbe nicht unbedingt die Wahrheit sagt, sondern schmeicheln und beleidigen kann. Der Abnehmer und namentlich die Abnehmerin zieht das erstere vor; deshalb haben verschiedene Spiegel nicht gleichen Wert.

Die Sache ist nicht immer so ungünstig, wie hierdurch bezeichnet

ist; aber Amalgam und Silber sind stets von verschiedener Wirkung. Das erstere kann man gegen das Licht halten, wie man will: es zeigt seinen silberhellen Farbenton immer. Das Silber aber, in so dünner Schicht, erscheint, wenn man es gegen die Sonne hält, geradezu blau, immer bläulich oder gelblich, je nachdem man die eine oder die andere Seite betrachtet. Der Silberbelag läßt also blaue Strahlen durch und reflektiert das Licht mit gelblichem Tone. Deshalb ist das Bild des Silberspiegels nicht ganz so angenehm, wie das des Amalgamspiegels.

Nun gibt es ja andere Metalle, die wie Silber aus der Lösung zu reduzieren sind. Versucht man dies aber, so findet man, daß die Farbenunterschiede noch größer werden.

Platinspiegel werden zuweilen hergestellt, indem man das Platin nicht unter und hinter dem Glase, sondern auf dem Glase sich abscheiden läßt, in folgender Weise.

Platinchlorid, welches 100 g Platin enthält, wird mit 1400 g eines ätherischen Öles, welches beim Erhitzen das Metall reduziert und selbst ohne Rückstand verbrennt, zusammen verrieben. Dies ist gewöhnlich Lavendelöl, und zwar bedeutet das angegebene Verhältnis einen großen Überschuß, der allmählich durch Dekantieren entfernt wird. Nachher wird noch etwas Bleiborat, welches beim Schmelzen die Masse verbindet, zugesetzt und nochmals sorgfältig vermengt. Dann wird die Masse mit dem Pinsel aufgetragen und durch Erhitzen das Platin als Metall reduziert.

Dies hat ebensowenig wie die Goldabscheidung sanitäre Einflüsse.

Die Reduktion des Goldes geschieht, entsprechend derjenigen des Silbers, durch Stärkezucker in alkalischer Lösung, und zwar hinter dem Glase. Das Platin sowohl wie namentlich das Gold zeigt aber ganz deutlich die Färbung des Bildes.

Die Goldschicht hinter Glas läßt ebenso deutlich grüne Strahlen durch, wie die möglichst dünn ausgewalzte Goldplatte selbst. Die Folge davon ist eine rötliche Färbung des Bildes. Bei Spiegelung in Platin oder Gold denkt man an Abstammung von Negern oder rothäutigen Indianern.

Aus dem Ganzen geht hervor, daß die Amalgamspiegel für die richtige Farbenwiedergabe vorzuziehen sind.

Dabei ist aber das geschilderte Verfahren der Darstellung so ungesund, daß sie aus diesem Grunde allmählich von den Aufsichtsbehörden verboten wird.

Von diesem Gesichtspunkte aus hat es ein Interesse, festzustellen, daß es andere Methoden der Befestigung gibt, als die für Amalgam in der Spiegelfabrikation bei uns gebräuchliche ist. Zunächst ist zu er-

innern, daß die Japaner dasselbe Amalgam, welches man bei uns benutzt, auf Bronzeplatten in anderer Weise anbringen, indem sie auf Glas verzichten. Ebenso ist bei Platin das Glas Nebensache. Aber auch wenn man Glas für Spiegel behalten will, was ja unbedingt seine Vorzüge hat, findet man sich nicht einfach beschränkt auf die geschilderte Art der Befestigung des Amalgams.

Hinter Glas werden ja mancherlei Stoffe zu dekorativen Zwecken angebracht, und dabei kommen andere Verfahren der Befestigung in Gebrauch, die vielleicht auch für Amalgam passen könnten.

Darauf beruht z. B. die Nachahmung von Perlen. Die sogenannten Wachsperlen sind kleine Glaskugeln, die man im Innern mit der aus den Schuppen der Weißfische hergestellten sogenannten Perlenessenz, d. h. einer Suspension von Schuppen, überzogen hat. Die Befestigung dieser Schicht am Glase geschieht durch Eingießen von Wachs.

Zuerst werden die Schuppen der Weißfische, d. h. die ganz feinen, mit bloßem Auge nicht mehr unterscheidbaren, die man durch Dekantieren, Waschen mit Alkohol usw. ausgesondert hat, in Verbindung mit einem Klebstoff in die Glaskugel gegossen, so daß eine dünne Schicht vorläufig haftet. Dann wird Wachs nachgegossen und dadurch die wirkliche Befestigung erzielt.

Schließlich ist aber die Täuschung doch sehr leicht zu erkennen; die Glaskugel gibt bald nach und zeigt ihren Inhalt, während die echte Perle hart ist, massiv aus Calciumkarbonat gefügt, mit geringen Einschlüssen, die den eigentümlichen Glanz geben.

Da diese Einschlüsse, welche die Perle etwas grau, rosa usw. erscheinen lassen, mit dem Calciumkarbonat von einem Tier, nämlich von der Perlmuschel, Meleagris margaritifera, abgesondert werden, so mögen sie wohl ähnlich den Fischschuppen beschaffen sein.

Es ist keine besonders kostbare Substanz, die den Wert der Perle bestimmt. Das Gefüge der langsam entstehenden Perle ist das Eigentümliche, ebenso wie die Kristallform des Kohlenstoffs beim Diamanten.

Demgegenüber ist das Gefüge der künstlichen Perle ein so abweichendes, daß die Imitation wertlos ist. Man erkennt aber darin ein anderes Verfahren der Befestigung von Stoffen hinter Glas.

Ebenso könnte man zunächst das Amalgam unter Benutzung von Abzügen fertig machen, so daß dabei die Schädlichkeit der Quecksilberdämpfe vermieden wird. Dies muß jetzt schon geschehen, wenn gebogene Flächen durch Amalgam spiegelnd zu machen sind.

Dann wäre im allgemeinen das Amalgam (mit Wachs oder Paraffin) zu schmelzen, so daß die Dämpfe nicht schädlich werden, und auf

die Glasplatte zu gießen, damit es sich durch größeres spezifisches Gewicht darauf absetzt und erkaltet.

In dieser Richtung bewegen sich die neueren Patente auf dem Gebiete der Spiegelfabrikation. Die Sache bedarf aber noch der eingehenden Bearbeitung und ist ein ebenso lohnendes Arbeitsgebiet, wie das der Herstellung überall zu benutzender Zündwaren.

---

Durch alle bisher gemachten Angaben sind zwei Arten von Glas charakterisiert, und zwar die am meisten benutzten. Es sind dies:

1. Calciumalkalisilikate, in denen die Nebenbestandteile eine untergeordnete Rolle spielen. Sie sind ganz oder beinahe farblos und dienen für Fensterscheiben und alle Glasgegenstände, bei denen Durchsichtigkeit von Bedeutung ist;

2. Silikate, die außer Calcium und Alkalimetall merkliche Mengen von Aluminium, Eisen usw. enthalten. Sie haben Farbe, welche zwar nicht ein für allemal bestimmt ist, aber doch immer gleichmäßig für größere Mengen herzustellen ist, und heißen nach ihrer Hauptverwendung Flaschenglas.

Für beide in größtem Umfange benutzte Glasarten ist die Verarbeitung durch Blasen und Gießen sowie durch Formen und Schleifen nun genügend bezeichnet.

Allerlei Besonderheiten, sowohl bezüglich der Darstellung als auch der Verarbeitung, kommen aber in Betracht, wenn es sich handelt um

3. bleihaltige Glasarten. Der Bleigehalt der Gläser gibt sich durch höheren Glanz und durch optische Eigenschaften, insbesondere Lichtbrechungsvermögen zu erkennen.

Da diese Gläser verhältnismäßig weich und gut zu schleifen sind, werden sie für viele Zwecke benutzt, nämlich

1. ganz allgemein für Gebrauchsgegenstände, welche glänzen und strahlen sollen, also für Kronleuchterbehänge u. dgl.; auch Trinkgläser, die klingen, und viele Glaswaren, die sich durch feinen Schliff auszeichnen, sind bleihaltig.

Besonders bleihaltiges Glas dient außerdem

2. für Glasscheiben und prismatisch geschliffene Glasstäbe, welche dem Zwecke, das Licht zu zerstreuen, angepaßt sind, z. B. für Schiffslaternen, die weithin leuchten sollen, für die sogenannte Laterne der Leuchttürme, die eine Zusammenstellung prismatischer, geschliffener Glasstäbe um ein intensives Licht ist;

3. für optische Zwecke, d. h. für Herstellung von Brillen, von Okulargläsern für Mikroskope, für Prismen in optischen Instrumenten usw.;

4. für die Nachahmung von Edelsteinen.

Diesen verschiedenen Verwendungen entsprechend, sind die Glassätze, die mit Blei hergestellt werden, verschieden, schon für den erstgenannten Zweck, noch mehr für die anderen.

Schon die Silikate des Bleies allein sind lichtbrechende Gläser, deren spezifisches Gewicht bis zu 6,33 geht. Sie enthalten 20 % Kieselsäure, $SiO_2$, 80 % Bleioxyd, PbO, und 0,1 % Arsensäure, $As_2O_5$. Hier ist also die Ausnahme, auf welche bei der Begriffsbestimmung Rücksicht genommen wurde: ein Glas, welches nur ein Metall und kein Alkali enthält. Diese Ausnahme bestätigt aber nur die Regel, daß Glas im allgemeinen Alkalimetall und chemisch davon verschiedenes Metall enthält.

Diese Bleisilikate sind meistens gelblich gefärbt und haben mehr theoretische Bedeutung. Praktisch wichtiger sind die bleihaltigen Gläser, die sich der bei Calciumalkalisilikaten gegebenen Formel $K_2CaSi_6O_{14}$ anpassen, also im einfachsten Falle der Formel $Pb(SiO_2 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2 \cdot OK)_2$ entsprechen.

Sie enthalten oft noch diesen oder jenen anderen Bestandteil, der dem Glase besondere Lichtbrechung verleiht oder sonst einen Einfluß auf die Eigenschaften hat. Wenn also die Hauptmasse des Bleiglases hergestellt wird durch Verschmelzen von Mennige, Kaliumkarbonat, Kalk und Kieselsäure, so ist nun zu sagen, daß diesem Satz außerdem zugefügt wird, je nach dem Verwendungszweck: Tonerde (Aluminiumhydroxyd), Borsäure, Zinkoxyd und Baryt, der gewöhnlich in der Form des Bariumnitrats zur Anwendung gebracht wird.

Beispiele solcher Erzeugnisse sind:

a) Brillengläser und Gläser für optische Instrumente,

b) Gläser für photographische Apparate.

Das Wort »Brille« stammt von Beryll; denn Berylle und Bergkristalle wurden zuerst geschliffen, um als Lichtsammler zu dienen.

Der Kaiser Nero scheint der Erste gewesen zu sein, der ein Monokel trug. Denn es wird berichtet, daß er, um die Gladiatorenkämpfe im Circus maximus besser zu verfolgen, einen geschliffenen Beryll vor's Auge klemmte. Im Mittelalter kommt dann der Gebrauch auf, den Inhalt von Reliquienbehältern und Monstranzen dadurch besser sichtbar zu machen, daß man solche geschliffene Steine in die Behälter einsetzte. Dies führte weiter zur Erfindung der Brillen im vierzehnten Jahrhundert. Die jetzt benutzten Gläser, welche, wie erwähnt, Brechungsexponenten bis zu 1,96 haben, werden als Augengläser von jeder erforderlichen Stärke hergestellt.

Bei der Benutzung für optische Instrumente ist zu beachten, daß stark brechende Gläser leicht Bilder mit farbigen Rändern geben. Solche Ränder sind deutlich an den aus Flintglas hergestellten Prismen zu bemerken, kurz: um so mehr, je bleihaltiger das Silikat ist. Sie werden störend bei den Bildern im Fernrohr, im Opernglase und ähnlichen Beobachtungsmitteln. Deshalb macht man besondere »achromatische«, d. h. farblose Linsen für Fernrohre usw., indem man das Bleiglas unmittelbar verbindet mit anders brechendem, sogenanntem Kronglas.

Flintglas und Kronglas sind alte, schon von Faraday eingeführte Bezeichnungen für verschiedene, mit oder ohne Borsäure hergestellte Gläser. Zum Beispiel gibt es ein Jenenser Glas, genannt Borosilikatflint für Objektive ohne sekundäres Spektrum, dessen mittlere Luftbrechung ausgedrückt wird durch die Formel $n_D = 1{,}550$. Für photographische Apparate sind Objektive herzustellen, die wieder andere, aber ebenso bestimmte Eigenschaften besitzen müssen.

Dieser Forderung entspricht z. B. ein Jenenser Glas, genannt »schweres Barytkronglas«, dessen mittlere Lichtbrechung ausgedrückt wird durch $n_D = 1{,}613$.

Es ist nicht zufällig, daß diese Feinheiten der Glasfabrikation sich besonders in Jena ausgebildet haben. Jena[1]) ist der Sitz der berühmten Firma Zeiß, welche solche Gläser für ihre optischen Instrumente gebraucht. Man sieht also, daß die wunderbare Vollendung der Ferngläser für den Handgebrauch, wie sie mit den Prismengläsern von Zeiß in Jena angefangen hat, und die Verbesserung der optischen Instrumente überhaupt mit dem Studium der dafür erforderlichen Glasarten zusammenhängt.

---

[1]) Wie lange die Glasbläserei schon in Jena geschätzt ist, geht aus folgendem Passus eines Schreibens von Döbereiner an Goethe hervor:

*„Auch melde Höchstdenselben, daß ein sehr geschickter Glasbläser bei mir angekommen, welcher jedes physikalisch-chemische Glasgeräth bestens auszuführen im Stande ist. Das Großherzoglich chemische Laboratorium bedarf in diesem Augenblicke wieder mancherlei Geräthe dieser Art, teils zu dogmatisch-chemischem Zweck, teils zur praktischen Uebung eifriger Studiosen; und ich wage es daher, Ew. Excellenz untertänigst zu bitten, das Höchstdieselben gnädigst geruhen mögen, mir zur Darstellung dieser Bedürfnisse eine Summe von* ***25 Talern*** *angedeihen zu lassen. Der Glasbläser wohnt bei mir im Hause und verspricht, jeden Auftrag möglichst billig und bestens auszuführen.*

*Ehrfurchtsvoll beharret*

*Euer Excellenz*

*untertänigster*

*Jena, 29. November 1822.* *Döbereiner.“*

Über die Darstellung der Bleigläser ist noch folgendes zu bemerken. Je höher der Bleigehalt steigt, um so schwieriger ist es, vollkommen homogene Schmelzen zu machen. Nicht allein die Möglichkeit der Reduktion von Blei, die bei höherer Temperatur eintritt, kommt in Betracht, auch die Sonderung in bleireichere und bleiärmere Schichten während des Schmelzens und Läuterns.

Gerade hierbei kommt es aber, wegen der angedeuteten Art der Benutzung, auf die Gleichmäßigkeit der Schmelze besonders an. Deshalb erfordern alle Bleigläser besondere Rücksicht bei der Darstellung. Man arbeitet mit kleineren Mengen und sorgt dafür, daß diese gleichmäßig bleiben, sobald die Läuterung eingetreten ist, die infolge der Benutzung ausgesucht reiner Stoffe glatt verläuft. Eine solche, richtig geläuterte Masse kann natürlich auch mit Rührapparaten bearbeitet werden, da sie keine Gallen und keine Gase mehr enthält.

Also kommt man auf kleinere Öfen zurück und hat eine passend hergerichtete Schmelzwanne mit Rührvorrichtung. Diese Rührer können darin bewegt und auch entfernt werden. Dies geschieht, nachdem die gleichmäßige, blasenfreie Masse hergestellt ist; dann läßt man in der Wanne erkalten, was immer mehrere Tage dauert.

Nachher wird die Wanne zerschlagen und der Glasblock angeschliffen, um zu beurteilen, wie große Stücke fehlerfrei zu erhalten sind. Demgemäß wird zerlegt und werden die einzelnen Stücke zunächst wieder durch Abschmelzen der Ränder und Kanten in runde Form gebracht. Daraus schleift man z. B. die optischen Gläser, und zwar gehört eine dicke Scheibe dazu, um ein kleines Okular für Mikroskope zu schleifen; eine Linse von 33 cm Durchmesser ist schon ein Objekt von großem Wert, und Prismen sind teures Glas. Zum Schleifen wird schließlich ein Kohlenstoff von diamantartiger Härte benutzt, den man durch Erhitzen von Retortengraphit mit Teer unter hohem Druck erhält. Somit hat man kleinen Betrieb mit lauter Besonderheiten.

Ähnlich steht es mit der Nachahmung der Edelsteine, auf die sich seit alter Zeit die Gewinnsucht gewisser Leute gerichtet hat. Schon Seneca berichtet, daß »Plumbum vitreum« dafür gebraucht werde; er wußte also schon, daß man sich des Bleies bediente. Im dreizehnten Jahrhundert war Venedig für diese Kunst bekannt, und zu Ende des achtzehnten Jahrhunderts fand der Wiener Goldschmied Joseph Strasser einen dazu besonders geeigneten Glasfluß, der nach ihm »Straß« benannt ist.

Der Straß gehört nicht nur zu den Bleigläsern, sondern ist nach Dumas' Analyse auch kalihaltig; er fand:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure . . . . | 38,2 % |
| Bleioxyd . . . . . | 53,0 % |
| Tonerde . . . . . | 1,0 % |
| Kali . . . . . | 7,8 % |
| Borsäure und Arsensäure | Spuren. |

»Straß« hat alle Eigenschaften der Bleigläser, läßt sich also auch leicht schleifen, z. B. wie Diamant geschliffen wird. Dadurch täuscht man aber keinen Kenner; denn das Bleiglas erreicht erstens den Brechungsexponenten des Diamants nicht und zweitens besitzt es nicht dessen ebenso charakteristische Härte.

Etwas täuschender sind gefärbte Edelsteine nachzuahmen, und zwar gibt es dafür mit viel Sorgfalt ausgearbeitete Vorschriften. Durch Zusammenschmelzen von Straß mit gewissen Metallpräparaten erzielt man die Edelsteinfarben in durchsichtigem Glase, und zwar sicher diejenige von:

Smaragd (grün) und
Saphir (blau).

Grünes Silikat, und zwar von verschiedenen, denjenigen des Smaragds gleichen Farben, entsteht beim Zusammenschmelzen von

1000 Teilen Straß mit
8 « Kupferoxyd und
0,2 « Chromoxydul

bzw. durch Zusatz von Eisenoxyd in geringer Menge.

Blaues Glas, wie Saphir erscheinend, entsteht aus

1000 Teilen Straß mit
15 « Kobaltoxydul;

rotes Glas, wie Rubin aussehend, mit Goldpurpur $Au_2O,Sn_2O_3$. Alle diese Fälschungen sind leicht zu erkennen, und zwar meistens ohne Beschädigung des Objekts.

Eingreifende chemische Reaktionen, durch welche die Zusammensetzung ermittelt werden könnte, sind hierbei freilich in der Regel nicht zulässig. Es ist nicht angängig, ein Stück abzuschlagen und zu analysieren. Dazu ist das echte Objekt zu wertvoll.

Wenn z. B. behauptet wird, daß ein echter Edelstein vorliege, so kommt in Betracht, daß dieser seinen Wert durch die Verstümmelung verlieren würde.

Man wird daher zunächst fragen, ob man den Stein glühen darf, um zu entscheiden, ob er echt ist. Wenn dies erlaubt ist, so ist zu erinnern, daß ein echter Rubin beim Glühen farblos wird und beim Erkalten erst grün, dann wieder ebenso schön rot wie zu Anfang.

Die Rubinimitation dagegen wird beim Glühen dunkel wie jedes Bleisilikat und verliert die Schärfe ihres Schliffes, was bei dem natürlichen Mineral nicht eintritt.

Es kann aber auch sein, daß die Glühprobe nicht gestattet wird. Denn es gibt Edelsteine, welche beim Glühen nicht, wie der Rubin, vorübergehende, sondern dauernde Farbenveränderung erleiden. Dies tritt ein, wenn die Farbe von organischen Stoffen herrührt, wie beim Rauchtopas, oder aus Gründen, welche bei den Färbungen des Achats angegeben wurden.

Wenn also die Glühprobe auch nicht gestattet wird, kommt es auf genaue Bestimmung der physikalischen Eigenschaften an. Die beste Unterscheidung liegt in genauer Bestimmung der Härte. Dabei unterscheiden sich natürliche Edelsteine von solchen Nachahmungen ebenso deutlich wie die natürliche Perle von der Wachsperle.

Auch bei den Edelsteinen liegt der Wert nicht bloß in der äußeren Schönheit, d. h. in dem Lichtbrechungsvermögen und der Farbe, sondern in der Widerstandsfähigkeit, und zwar gilt dies ebenso in physikalischer wie in chemischer Beziehung.

Beides ist am meisten bei den Diamanten ausgeprägt, und beides findet seinen Ausdruck in der Härte. Der Diamant ist ein Kohlenstoff von so dichter Struktur, daß alle gewöhnlichen Angriffe physikalischer und chemischer Art daran scheitern. Ebenso sind, abgesehen von den färbenden Stoffen, Saphir, Rubin und Korund nichts als Aluminiumoxyd; aber diese Tonerde ist aus natürlichen Prozessen mit solcher Härte hervorgegangen, daß sie physikalisch und chemisch ganz ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit besitzt.

Der Smaragd ist Berylliumsilikat, ebenfalls von solcher Härte, daß er dadurch leicht von grünem Bleiglase zu unterscheiden ist.

Natürlich genügt es aber zur Feststellung der Härte nicht, daß man Glas ritzt; denn das tut, wie schon bei den Eigenschaften bemerkt, auch Quarz und tun alle scharfgeschliffenen Steine, die härter als dies oder jenes Glas sind. Man muß vielmehr richtig nach der Härteskala unterscheiden, um zu urteilen. Denn in dieser Skala haben die Edelsteine ihre bestimmte Nummer. Dadurch ergibt sich im allgemeinen: die auf diesem Wege immer wieder versuchte Nachahmung der Edelsteine ist als solche durch Anwendung der richtigen Untersuchungsmethoden zu erkennen.

Zugleich aber wird man auf den richtigen Weg gewiesen, der zu künstlicher Herstellung farbiger Edelsteine führt.

Wenn man Rubin machen will, muß man die Temperatur herstellen, bei welcher Tonerde zu klarer Masse schmilzt, und die Färbe-

mittel — Chrom usw. — anwenden, welche den natürlichen, im wesentlichen aus Tonerde bestehenden Rubin gefärbt haben.

Das ist Synthese und der synthetische Rubin ist von dem natürlichen so wenig zu unterscheiden, wie künstliches Alizarin von natürlichem. Der synthetische Rubin zeigt z. B. das für den natürlichen charakteristische Verhalten beim Glühen. Er verliert die Farbe und nimmt sie wieder an. Er hat die gleiche Härte, den Dichroismus und alle Eigenschaften des natürlichen Steines, behält auch die scharfen Linien seines Schliffes.

Solche Synthesen lassen sich durchführen, wenn es sich um Tonerde als Grundlage der Edelsteine handelt, also bei Rubin unter Zufügung ganz geringer Mengen von Chromoxyd. Natürlich erfordert die Sache immer viele Besonderheiten.

Wenn man einfach Tonerde mit Chromoxyd schmilzt, entstehen kleinkristallinische, undurchsichtige Gebilde. Um einen synthetischen Rubin, d. h. ein durchsichtiges, schönes Präparat zu erhalten, muß man in stark oxydierender Flamme arbeiten und außerdem langsam den Schmelzkörper entstehen lassen.

Es wird also sogenanntes Rubinpulver, d. h. Tonerde mit Chromoxyd, allmählich auf einen Magnesiastab aufgestreut, während von beiden Seiten Knallgasflamme mit viel Sauerstoff mitwirkt, und so gearbeitet, daß ein langsames Wachsen des Schmelzkörpers eintritt.

Ob es gelingen wird, die zum Schmelzen von Kohlenstoff nötige Temperatur zu erreichen und Diamanten herzustellen, ist zweifelhaft, weil der Kohlenstoff überhaupt nicht gern in den flüssigen Aggregatzustand übergeht.

Jedenfalls ist dieses Beispiel geeignet, den Unterschied zwischen minderwertiger Nachahmung und richtiger Synthese klarzumachen. Obwohl nun dadurch die Nachahmung der Edelsteine durch Glas als etwas Wertloses gekennzeichnet ist, eröffnet sich im ganzen durch die absichtliche und bestimmte Färbung des Glases ein großes und noch sehr dankbares Feld der Tätigkeit.

Farbiges Glas ist für das Kunstgewerbe sehr wesentlich, und zwar ist die jetzige umfangreiche Benutzung des farbigen Glases eine »renaissance«, bei welcher man sich auf vortreffliche Vorbilder aus dem Altertum und dem Mittelalter stützen kann, aber viel bessere Mittel als damals zur Verfügung hat.

Dabei kann jedes farblose Glas als Masse dienen; doch bedient man sich meistens des leicht schmelzenden Bleiglases.

Die Farbe wird gegeben durch geringe Mengen von

1. Metalloxyden,

2. Oxyden schwerer Metalle, z. B. von Mangan, Eisen, Zinn, Kupfer, Kobalt, Antimon, Uran und Chrom,
3. Salzen und salzartigen Verbindungen von Calcium, Blei, Silber und Gold,
4. Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelkalium und Schwefelnatrium.

Beim Wasserglase ist die Braunfärbung durch Schwefelkalien bereits erwähnt. Die nun dazu kommenden Metalle und Metallpräparate bewirken eine große Mannigfaltigkeit von Färbungen des Glases.

Wesentlich dreierlei ist zu unterscheiden:

I. Das Metallpräparat suspendiert sich beim Schmelzen in dem Glase, so daß letzteres Farbe bekommt und seine Durchsichtigkeit verliert. Man erhält weiße oder bunte undurchsichtige Gläser, sogenannte Emailgläser und Glaspasten, die schmelzbar und formbar sind.
II. Das Metall tritt in den Bestand des Silikats ein; man bekommt dann die Farbe eines Polysilikats und behält die Durchsichtigkeit. Es entstehen sehr mannigfaltige und farbige durchsichtige Gläser.
III. Das Metallpräparat erfährt in der Schmelze eine Reduktion, so daß Oxydul oder Metall gebildet wird. Dann kommen Farbeneffekte zustande, weil diese Veränderungsprodukte im Glase sich verteilen.

Für I. geben Emailgläser und Glaspasten Beispiele sehr bekannter Benutzung. Wenn z. B. Zinnoxyd in ein Glas, zu dessen Schmelzen keine hohe Temperatur erforderlich ist, also in ein Bleialkalisilikat, eingerührt wird, während das Glas erkaltet, so entsteht ein weißes schmelzbares Email, das allgemein zu den Zifferblättern der Uhren verwendet wird.

Ähnlich wirken andere weiße Stoffe, die sich beim Schmelzen des Glases nicht verändern, z. B. arsenigsaures Blei. Schwächer wirkt Calciumphosphat, mit dem man das sogenannte Beinglas, d. i. Milchglas, macht.

Groß ist die Zahl der bunten Glaspasten. Schon die Oxyde des Eisens allein, die durch Glühen von Eisenvitriol erzeugt werden, liefern eine große Zahl von Abstufungen des Braun, Rot und Violett, die sich als solche der Glasmasse mitteilen lassen. Mit anderen Metalloxyden läßt sich jeder Farbenton erreichen, und dadurch erhält das Kunsthandwerk grüne, blaue, gelbe und andere »schmelzbare Farben«.

Diese werden in mannigfacher Weise benutzt. Man kann sie

1. nebeneinander und miteinander verschmelzen, so daß geflammte Muster entstehen;
2. in Schnittstücken zu Mustern und zu feinen Darstellungen vereinigen, so daß Mosaikarbeiten einfacher Art oder solche von künstlerischem Werte entstehen;

3. dienen sie für Emailarbeiten auf Kupfer und Messing. Man bringt auf diesen Unterlagen Scheidewände (cloison) aus feinen Metallstäben an, fügt die pulverisierte Paste von bestimmten Farben zwischen diese Scheidewände ein, schmilzt sie an, schleift nachher und poliert. So erhält man »objets cloisonnés.«

Zu diesen Glaspasten gehört der mit Gold hergestellte »leberige Fluß.« Der Goldpurpur, $Au_2O$; $Sn_2O_3$, ist eine »salzartige Verbindung«, die braune Pasten liefert. Sie läßt aber bei höherer Temperatur Metall, nämlich Gold entstehen und wirkt dann, wie unter III. erläutert wird.

II. Farbige durchsichtige Gläser entstehen in sehr vielen Fällen dadurch, daß ein Metall oder mehrere Metalle in den Bestand des Polysilikats eintreten.

In dieser Gruppe ist das kobalthaltige Polysilikat am wichtigsten. Intensive Blaufärbung entsteht immer, wenn man Kobaltoxydul, CoO, mit einem Glase zusammenschmilzt. Diese Färbung ist außerordentlich haltbar und in jeder Abstufung herzustellen; sie findet daher zahlreiche Anwendungen und ist um so mehr an die Spitze dieser Gruppe zu stellen, als sie eine lange Geschichte hat und zugleich das Wesen dieser Art von Färbung klar erkennen läßt.

Blaues Glas hat man schon im Altertum herzustellen verstanden. Dies erscheint nicht wunderbar, wenn man bedenkt, daß erstens Kobalterze, nämlich Speiskobalt nnd Glanzkobalt, in der Natur sehr verbreitet sind und zweitens unter leicht eintretenden Bedingungen der auffallende Farbenton auftreten mußte, nämlich wenn ein solches Erz geröstet wurde und dann mit einem Silikat zusammenschmolz.

Das Wesen der Sache wurde auch schon ziemlich früh verständlich gemacht. Genaueres weiß man darüber durch Christian Schürer seit dem 16. Jahrhundert, nämlich daß Kobalt mit Alkali und Kieselsäure die blaue »Smalte« bildet.

Dieses, jetzt in großem Maßstabe und aus reinen Materialien gewonnene Produkt entspricht ungefähr der Formel $K_2CoSi_6O_{14}$, ist also als ein Glas, welches Kobalt an Stelle von Calcium enthält, anzusehen; denn für Kaliumcalciumsilikat ergab sich die allgemeine Formel:

$$K_2CaSi_6O_{14}.$$

Smalte ist also ein Glas, welches himmelblau und durchsichtig erscheint; sie wird nicht nur als Glas, sondern als Farbstoff in größtem Umfange verwendet, was besonders in der Keramik von Wert ist. Sie ist ein blaues Doppelsilikat.

Es kommt nun dazu, daß man im Glase auch ein anderes Blau, mit Hilfe von Kupfer, herstellen kann, und so ergibt sich die Möglichkeit, Nuancen von Blau hervorzubringen. Wenn Kobalt und Kupfer

nebeneinander verwendet werden, so erhält man Veränderungen der blauen Farbe, also Grünblau usw., nach Bedarf.

So entwickelt sich unter Zuziehung anderer Metalle jede erforderliche Färbung des Glases. Wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, färbt Eisen das Glas in unschöner Weise, wenn es in unbestimmtem Gemenge vorhanden ist, wie in dem gewöhnlichen Flaschenglase. Mißt man aber bestimmt ab, so färbt Eisen in brauchbarer Weise grün und Mangan in hervorragendem Maße violett. Beides ist nun wieder mit den erstgenannten Färbungen zu verbinden, und so bekommt man sehr viele Abstufungen und Farben durch geeignete Anwendnng von Kobalt, Kupfer, Eisen und Mangan. Auch geben Chrom, Kupfer und Zinn Färbungen des Glases, welche nicht nur einzeln, sondern auch für Übergangsfarben, also zusammen zu benutzen sind.

Nimmt man dazu noch die eigentümliche fluoreszierende Färbung, welche durch Uranverbindungen hervorgerufen wird, so ist von allen diesen zu sagen: es sind farbige Polysilikate, die als solche oder gemengt mit anderen zur Wirkung kommen.

III. Undurchsichtige oder durchsichtige farbige Gläser kommen aber noch in anderer Weise zustande. Die dritte Gruppe umfaßt die durch Reduktionsvorgänge hervorgerufenen Färbungen.

Dabei ist zunächst an den häufig in der Glasschmelze eintretenden Reduktionsvorgang zu erinnern, welcher Schwefelalkalien entstehen läßt. Diese färben gelb oder gelbbraun bis braun. So gibt es andere Vorgänge von Reduktion in der Glasschmelze, die mehrfach benutzt werden.

Am deutlichsten liegt ein solcher Vorgang bei kupferhaltigem Glase vor. Als »Vitrum haematinum«, d. h. blutrotes Glas, bezeichnet schon Plinius den sogenannten Hämatin, und man ruft jetzt Rot im Glase hervor, wenn man Kupferverbindungen mit Kohle oder anderen Reduktionsmitteln einschmilzt, so daß Kupferoxydul in dem Polysilikat entsteht. Es ist der sogenannte Kupferrubin, welcher neuerdings für Dreifarbenphotographie Benutzung findet.

Schmilzt man dann weiter mit Eisenfeile, so wird das Glas rotbraun und zeigt beim Erkalten in der gefärbten Masse glänzende Flitter: es ist der sogenannte »Aventurin« entstanden.

M. v. Pettenkofer hat diesen Vorgang erklärt; man nimmt an, daß metallisches Kupfer die glänzenden, kleinen Körper ausmacht, welche man in dem rotbraun gefärbten Glase sieht.

Auch Chromverbindungen lassen sich so reduzieren; aber es entsteht nicht Metall, sondern Oxydul in dem sogenannten »Chromaventurin«, der mit Kaliumchromat dargestellt wird.

Solche Reduktionserscheinung gibt auch die Erklärung der Färbungen,

welche durch Goldpräparate erzeugt werden, wenn bei höherer Temperatur eine Reaktion eintritt, die zu vollständiger Veränderung führt.

Das im Zusammenhange der Herstellung roter Gläser vielgenannte Goldpräparat entsteht durch Einwirkung von Zinnsesquioxyd auf Goldchlorid. Zum Beispiel erwärmt man Zinnchloridchlorammonium mit Zinn, bis dieses aufgelöst ist, und fügt schwache Goldlösung zu, um Goldpurpur, $Au_2O$; $Sn_2O_3$, auszufällen.

Das ist die Beobachtung, welche Cassius in Leyden schon 1663 machte, und seitdem wird diese Fällung benutzt, um Rubinglas herzustellen. Die Erklärung ist noch sehr neu. Das Gold, welches nach seiner chemischen Natur kein farbiges Doppelsilikat bilden kann, wird in der Schmelze reduziert und so fein verteilt, daß es nicht in Form von Flittern erkennbar bleibt, sondern Farbe gibt, indem eine feste Lösung entsteht.

Diese Farbe ist rot oder blau, wie R. Zsigmondy gefunden hat, bei Lösungen von metallischem Gold in reinem Wasser[1]). Man stellt diese Lösungen dar, indem man Goldchloridlösung durch Pottasche schwach alkalisch macht, zum Kochen bringt und dann durch Formaldehyd reduziert.

Die Lösungen bleiben jahrelang unverändert; man kann aber durch Zusatz von Salz das Gold verdrängen, d. h. wie andere gelöste Stoffe aussalzen. Auch im Glase erhält man durch Reduktionsvorgänge Blau und Rot; benutzbar ist aber namentlich Rubinrot.

Färbungen, die in dieser Weise zu erklären sind, kommen wohl häufiger vor. Besonders erinnert diese Färbung des Glases an das blaue Steinsalz und den ebenso blauen oder violetten Sylvin. Denn auch dabei war ein Mettall — Natrium oder Kalium — als solches die Erklärung für die eigentümliche Farbe des durchsichtig gebliebenen Minerals (vgl. S. 17).

Hiernach können Metalle oder Metallverbindungen auf dreierlei Art das Glas färben:

1. durch Vereinigung mit dem geschmolzenen Glase ohne weitere Veränderung. Dann wird das Glas undurchsichtig und bekommt die Farbe des betreffenden Präparats;
2. durch eine Reaktion, welche farbige Polysilikate, meist durchsichtige, bildet;
3. indem Reduktion eintritt, mit verschiedenem Erfolge.

Da nun Übergänge eintreten, je nach Temperatur und Dauer der Erhitzung, so kann man jeden Farbenton und jede Schattierung im Glase hervorrufen. Es gehört aber viel Übung und genaue Kenntnis des Wesens der Glasflüsse dazu, um gewisse Erfolge in der Schmelze

[1]) Annalen der Chemie Bd. **301**, 30 (1898).

zu erzielen, namentlich immer wieder denselben Farbenton zu erhalten, wie es für technische Zwecke erforderlich ist.

Man kann sich leicht vorstellen, wie geheimnisvoll diese Effekte erscheinen mußten, solange man nicht wußte, wodurch sie zustande kommen, solange sie aus unerklärlichen Gründen wieder ausblieben, nachdem sie schon oft beobachtet waren; sie blieben »arcana«, und wer sie kannte, war ein »Arkanist«.

Aber auch jetzt noch verdient dieses Gebiet wissenschaftlich besser bearbeitet zu werden, da noch vieles empirisch und doch für die Praxis sehr wertvoll ist.

Die Anwendungen dieser farbigen Gläser liegen sowohl auf dem Gebiete der Kunst und des Kunsthandwerks, als auf demjenigen der Industrie. Seit den ältesten Zeiten bekannt sind:

I. undurchsichtige Mosaiken. Zuerst ist Mosaik, d. h. musivische Arbeit wohl mit Hilfe von Stiften und Würfeln aus buntem Marmor gemacht worden. Noch jetzt findet man dies bei Ausgrabung römischer Villen, z. B. in Algerien aus der Zeit, da Feldherr Probus, der nachmalige Kaiser, in Numidien befahl.

Daraus entwickelte sich dann die entsprechende Arbeit mit Glaspasten, welche nach alten Mustern lange Zeit hindurch von der fabrica vaticana (päpstliche Anstalt) in Rom angefertigt wurden. Die alten Muster sind berühmt.

So findet sich die Hagia Sophia in Konstantinopel, die Capella palatina in Palermo mit berühmten Mosaiken ausgestattet, die um so glänzender wirken, als sie auf Goldgrund angebracht sind. Dieser Goldgrund besteht ebenfalls aus kleinen Glasstücken, die wie Gold erscheinen, weil dünne Goldblättchen, wie die bei dem Metall erwähnten, äußerst wenig wiegenden und deshalb nicht so sehr kostbaren, zwischen Glasplatten eingeschmolzen sind.

Nach diesen Vorbildern arbeitete man immer. Es geschah aber lange Zeit hindurch ausschließlich von der erwähnten, dem Vatikan unterstellten Fabrik. Sie lieferte sowohl Kopien wie Ausschmückungen für Kirchen usw. in Pastenarbeit; sie tut es noch jetzt.

Erst ganz neuen Datums ist das Wiederaufleben dieser Kunst für allgemeine dekorative Zwecke. Dabei haben besonders Venetianer, in erster Linie Salviati mitgewirkt. Eine vorzügliche Probe Salviatischer Kunst ist die große Rundmosaik an der Siegessäule zu Berlin, welche alle erforderlichen Farben und Nuancen nach dem A. v. Wernerschen Bilde mit richtiger Wirkung wiedergibt, besonders auch die Farben der Uniformen.

Vergleicht man den dort entfalteten Reichtum der verschiedenen

Töne der Farben mit denjenigen berühmter Antiken, z. B. der in Pompeji gefundenen und vielfach nachgebildeten, so erkennt man schon die großen Fortschritte, die auf diesem Gebiet gemacht wurden.

Seitdem ist diese Technik auch von deutschen Firmen, z. B. Puhl & Wagner, aufgenommen worden, so daß alles im Lande hergestellt werden kann.

II. Nicht weniger verbreitet ist die Benutzung durchsichtiger, gefärbter Gläser, ihre Zusammenstellung zu Mustern usw.

Wie durch die Teerfarben alles Erforderliche zum Färben der Gewebe geliefert wird, so sind auch die anorganischen Farben so gut wie vollständig.

Diese Farben finden eine große Anwendung bei dem Porzellan, bei der Majolika usw. Es tritt zunächst hier in die Erscheinung, mit dem besonderen Umstande, daß die Farben beständig sind bei der Temperatur des schmelzenden Glases, oder geradezu darin entstehen.

III. Zwischen den undurchsichtigen »Pasten« und den durchsichtigen Gläsern stehen matte, durchscheinende Erzeugnisse, als deren Beispiel »Milchglas« angeführt wurde. Sie finden zurzeit große Anwendung für elektrische Beleuchtung, weil diese sonst zu scharfe, häßliche Schatten wirft, und weil sie blendet. Der Prozentsatz des Lichtes, der durch mattes Glas verloren geht, beträgt aber bei Milchglas, d. h. Calciumphosphatglas, 30 % und kann bei unpassenden Arten noch viel mehr betragen.

Deshalb fertigt man für diesen Zweck besondere, durchscheinende Gläser, welche ihren Zweck erfüllen, indem sie viel weniger Licht fortnehmen. Dazu genügt in vielen Fällen, daß man sie oberflächlich matt macht in der gleich näher zu beschreibenden Weise, d. h. mit dem Sandstrahlgebläse oder mit Flußsäure. (S. 394.)

Opalisierende Wirkung wird hervorgebracht, indem man dem Glassatz Zusätze von Flußspat, Bariumkarbonat und Feldspat gibt.

Sogenanntes Alabasterglas ist das meistens für die Glocken elektrischer Bogenlampen benutzte. Seine Herstellung beruht darauf, daß man Kaliumcalciumsilikat schmilzt, ausschöpft und in Wasser abschreckt. So erhält man eine undurchsichtige, leicht zerbröckelnde Masse, die zermahlen wird.

Diese wird kalt eingetragen, wenn ein neuer Posten Glas eingeschmolzen ist. Dadurch tritt Abkühlung ein und verteilen sich die undurchsichtigen Teilchen in der geschmolzenen Masse, die man bei möglichst niedriger Temperatur verarbeitet.

Der Zustand dieses Glases könnte als ein unvollkommener, als ein fehlerhafter bezeichnet werden; denn man braucht nur länger und

höher zu erhitzen, um alles zu einer durchsichtigen und gleichmäßigen Glasmasse zu verschmelzen. Der erreichte Zustand ist aber gerade der richtige für die in Betracht kommende Verwendung, und das ist in der Technik entscheidend. Auch Dinge, die sonst als Fehler erscheinen, können in besonderen Fällen nützlich werden.

IV. Durchsichtig-farbige Gläser werden nicht nur als solche geblasen und geformt. Sie finden große Verwendung

1. im pulverisierten Zustande für Glas- und Porzellanmalerei;
2. für eine große Zahl von Kunstarbeiten aus Glas, die ihrem Wesen nach etwas näher zu kennzeichnen sind.

Das Wesen der Glasmalerei ist folgendes. Wenn leicht schmelzbare, durch Metalloxyde usw. in angegebener Weise gefärbte Glasflüsse zerrieben und mit dem Pinsel aufgetragen werden auf eine durchsichtige Glasplatte oder auf einzelne Teile derselben, die man nachher kunstvoll verbindet, so kann man diese »Farbe« als solche anschmelzen.

Zum Zwecke des Auftragens mit dem Pinsel muß die Farbe angerieben sein; das Bindemittel muß dann beim Brennen völlig verschwinden. Es ist ein ätherisches Öl, Terpentinöl, Lavendelöl und dergleichen. Ferner muß die Farbe erheblich leichter schmelzen als die Platte, z. B. die Smalte, ohne daß das Glas nachgibt. Im übrigen benutzt man beide Seiten der Platte, wodurch eine verschiedene Wirkung erzielt wird.

Auch werden besondere Wirkungen dadurch hervorgerufen, daß man nach Art des Dreifarbendrucks arbeitet. Es werden drei Glasplatten in den drei Grundfarben Blau, Rot und Gelb übereinander angebracht und durch Ätzung mit Flußsäure die reichste Farbenskala (über 4000 Nuancen enthaltend) erzielt.

Einer der hierbei erwähnten Unterschiede tritt für die weitere Benutzung in den Vordergrund.

Man braucht nicht allein Glas von verschiedener Farbe, sondern auch Glas von abweichender Schmelzbarkeit. Im allgemeinen heißen diejenigen Glassorten, die leicht schmelzen, »Glasflüsse«. Sie werden meistens unter Benutzung von Bleiglas hergestellt und dienen als schmelzbare Farben ebenso für Porzellan wie für Glas.

Der Unterschied in der Schmelzbarkeit spielt bei der weiteren Benutzung des Glases für Kunstarbeiten eine ebenso große Rolle wie der Unterschied in der Farbe. Er ermöglicht zunächst die Herstellung des sogenannten Überfangglases, und dieses führt zur Erklärung vieler Kunstarbeiten aus Glas.

Wie man mit der Glasbläserpfeife mehreremal in die geschmolzene Masse hineingehen muß, um eine größere Menge derselben aufzunehmen, so kann man auch verschiedene Glasarten nach-

einander an die Pfeife bringen. Wird dies gleichmäßig besorgt und dann gleichmäßig geblasen, so bilden die beiden Glasarten, da sie ungleich schmelzen, zwei Schichten, erkennbar in dem entstehenden Glaskörper; z. B. erhält man ein Gefäß mit innerer Schicht von Rubinglas, das äußerlich farblos ist. Es besteht aus »überfangenem« Glase und ist das einfachste Beispiel für eine große Zahl von »Kunstgläsern«.

Die Möglichkeit dieser Art von Arbeit liegt darin, daß die beiden Glassorten in ihrem Schmelzpunkte verschieden sind und die Verarbeitung nicht erfolgt, wenn beide vollständig geflossen sind, sondern bei 700—800°, im zähflüssigen Zustande.

Aus solchem »Überfangglase« macht das Kunstgewerbe außerordentlich viel mit den bekannten Mitteln, z. B. geblasene Röhren, die aus zwei verschiedenfarbigen Schichten bestehen; die Schnittstücke solcher Röhren liefern Perlen von zweifarbigem Glase, die als Zierat viel benutzt werden — bei uns und noch mehr in Afrika.

Um diese Schnittstücke benutzbar zu machen, so daß die Perlen den Faden nicht zerschneiden, muß man sie abrunden. Dazu vermengt man mit unschmelzbarem Pulver, z. B. mit Kohlenstaub, so daß die Hohlräume ausgefüllt werden und die Schnittstücke nicht aneinanderhaften. Dann wird es so weit erhitzt, daß Kanten und Ecken sich abrunden.

Wie diese Röhren aus zwei verschiedenfarbigen Glasmassen hergestellt werden, so benutzt man Glasstäbe von verschiedener Farbe für ähnliche Arbeiten.

Wenn man farblose Stäbe in eine rote Glasmasse einrollt, so entsteht ein Stab, dessen Schnittfläche eine rote Scheibe mit durchsichtigen Stellen zeigt. Zieht man diesen Stab nun aus, so daß Stäbe der gleichen Stärke entstehen wie die zuerst angewendeten, und schmilzt diese wieder in eine weiße Masse ein, so zeigt die Schnittfläche eine weiße Scheibe mit eingebetteten roten Scheiben; in den letzteren durchsichtige Stellen. Durch Anwendung farbiger Stäbe verschiedener Art und nach geeigneten Vorlagen lassen sich also Stäbe machen, die auf der Schnittfläche beliebige Muster zeigen.

So gibt es Glasknöpfe, die wie Mosaik aussehen, wenn sie erst richtig zubereitet, d. h. von Splittern befreit und glatt abgeschmolzen sind, wie bei Perlen aus Röhren angegeben wurde. Sie sind Schnittstücke von Glasstäben, und diese Glasstäbe sind durch wiederholtes Überfangen mit verschiedenfarbigem Glase hergestellt, nach einem bestimmten Vorbild gearbeitet. Anderseits kann man aber auch eine größere Zahl solcher Schnittstücke in eine farblose Glasmasse einschmelzen, wobei wieder in Betracht kommt, daß die verschiedenen Glassorten nicht leicht ineinander übergehen, sondern eine Individualität

bewahren, die das Muster hervortreten läßt. Sie tun dies aus dem angeführten Grunde, weil sie schwerer schmelzen als die durchsichtige Glasmasse.

Die Italiener nennen solches Ding »mille fiori« — tausend Blumen. Wenn auch nicht tausend, so sind es immerhin viele kleine Kunstgriffe, welche dazu führen, und alle leiten sich aus den angegebenen Verschiedenheiten in einfachster Weise ab.

Dabei kommt Kunstfertigkeit zur Geltung, die besonders auf Murano und den Inseln bei Venedig seit langer Zeit zu Hause ist.

Es gründet sich auf diese kleinen Objekte ein Handel, in dem Millionen jährlich umgehen, und zwar ist besonders der Orient großer Abnehmer. Weiter führt diese Kunstfertigkeit dazu, Stäbe aus Überfangglas in der mannigfaltigsten Weise zu gestalten, indem man im erweichten Zustande Eindrücke macht, dann auszieht und dabei dreht oder von neuem wieder einlegt usw.

Weißes Email und durchsichtiges Glas werden in gleicher Weise verbunden, so daß man Glasstäbe, die einen weißen Kern haben, erhält. Diese werden wieder erweicht, gedreht und gezogen und so weiße Spiralen in durchsichtigem Glase gebildet. Befestigt man dann mehrere solcher Stäbe auf einem aufgeblasenen, noch glühend weichen Becher und verschmilzt sie weiter mit diesem, so erscheint ein weißes Netz oder Gewebe im Innern des Glases.

Man sieht also, daß ein gewisser Unterschied in der Schmelzbarkeit — der natürlich wieder nicht so groß sein darf, daß sich beim Erkalten Risse bilden — ebenso wesentlich für alle diese Arbeiten ist wie die Farbe. Beides zusammen führt dazu, daß Glas in dem Kunstgewerbe ebenso vielseitige Benutzung findet wie in dem allgemeinen Gebrauch.

Diese Benutzung wird noch mannigfaltiger durch Verzierungen der Oberfläche des Glases, die ebenfalls ihrem Wesen nach leicht verständlich sind und viel Anwendung ermöglichen. Die Oberfläche wird verziert:

1. an heißen Gegenständen oder unter Anwendung heißer Glasmasse;
2. an richtig erkalteten und fertig geformten Gläsern.

1. Das mit regenbogenartigem Schein versehene und deshalb »Irisglas« genannte Glas wir hergestellt, indem man die noch heißen Gegenstände (an der Pfeife oder sonstwie) in einen trichterförmig hergestellten, erhitzten Muffelraum bringt, auf dessen Boden Salzgemische sich befinden, die flüchtige Produkte entstehen lassen; z. B. ist ein »Irispulver«:

| | |
|---|---|
| Bariumkarbonat . . . | 1 Teil |
| Strontiumkarbonat . . | 0,5 Teile |
| Zinnchlorid . . . . | 2 Teile |

Daraus entstehen beim Erhitzen flüchtige Chloride, namentlich Chlorstrontium. Diese bilden auf dem Glaskörper einen leichten Anflug, der irisiert und natürlich nicht sehr haltbar ist.

Ferner kann man in Formen pressen, wie schon bei Darstellung der Flaschen erwähnt wurde, und bessere Wirkung hervorbringen, wenn die erhabenen Stellen nachher geschliffen werden.

Endlich kann man heißes und weiches Glas, wie schon erwähnt, mit feuchten Holzstäben usw. gut behandeln.

Man macht also sogenanntes Eisglas, d. h. Glas mit unregelmäßigen Vertiefungen, wenn man die noch heißen Glaskörper in eine entsprechende Höhlung, die mit feuchtem Stroh belegt ist, drückt. Das Stroh bildet dann eine wie gesprungen erscheinende Oberfläche und wird nachher ausgewaschen.

2. Völlig fertiges, erkaltetes Glas wird auf der Oberfläche gezeichnet und verziert durch Ätzen und Gravieren.

Fluorwasserstoff greift die Polysilikate des Glases ebenso an wie die Kieselsäure selbst; es entsteht Kieselfluorwasserstoff, und das Glas wird matt. Man überzieht den zu gravierenden Gegenstand mit Wachs, zeichnet in das Wachs oder trägt eine Graduierung ein, so daß einzelne Stellen des Glases frei werden, die Hauptmasse aber durch Wachs geschützt bleibt.

Die freien Stellen werden dann angegriffen und infolgedessen matt, wenn man Fluorwasserstoff zur Einwirkung bringt. Dies kann sowohl das Gas sein, als wäßrige Lösung.

Ferner kann man in Glas gravieren, unter Anwendung härterer Instrumente, mit der Hand und mit Stahlgriffeln.

Besonders aber hat das Anbringen von Zeichnungen und Zeichen auf der Glasoberfläche durch das Tilghmansche Sandstrahlgebläse Bedeutung gewonnen. Dieses Instrument beruht auf der seit langer Zeit bekannten Wirkung des vom Winde getragenen Sandes.

Nicht nur »gutta cavat lapidem« (der Tropfen höhlt den Stein aus); auch der Sand, wenn er von der Meereswelle oder dem Winde immer wieder auf dieselbe Stelle geschleudert wird, läßt seine Spuren zurück.

Ein auffallendes Beispiel dafür ist die riesenhafte, im Freien stehende Sphinx in Ägypten, die aus dem natürlichen Gestein an Ort und Stelle gemeißelt ist. Das Ohr des Sphinxkopfes ist etwa so groß wie ein erwachsener Mensch. Außer dem Kopfe ist die Brust, noch aus dem Wüstensande hervorragend, weithin sichtbar. Dabei bemerkt man, daß das Gestein aus härteren und weicheren Schichten besteht. Die weicheren sind durch den von dem Winde immer wieder dagegengeschleuderten Wüstensand bis zu merklicher Tiefe fortgenommen, während die härteren in Form diagonaler Streifen dieser Wirkung widerstehen.

Aber auch in Schweden, an der norddeutschen Küste und im Rheintal sind solche Wirkungen des Sandes auffallend, wo das Gestein aus verschiedenen Schichten besteht; sie sind, wenn man darauf achtet, überall als glatte Abschleifungen zu erkennen, wo der Sand durch die Gewalt des Windes regelmäßig anprallt.

Ebenso erklärt sich das Mattwerden von Glasscheiben, die häufig von feinem Sande, wie ihn der Wind mitführt, getroffen werden.

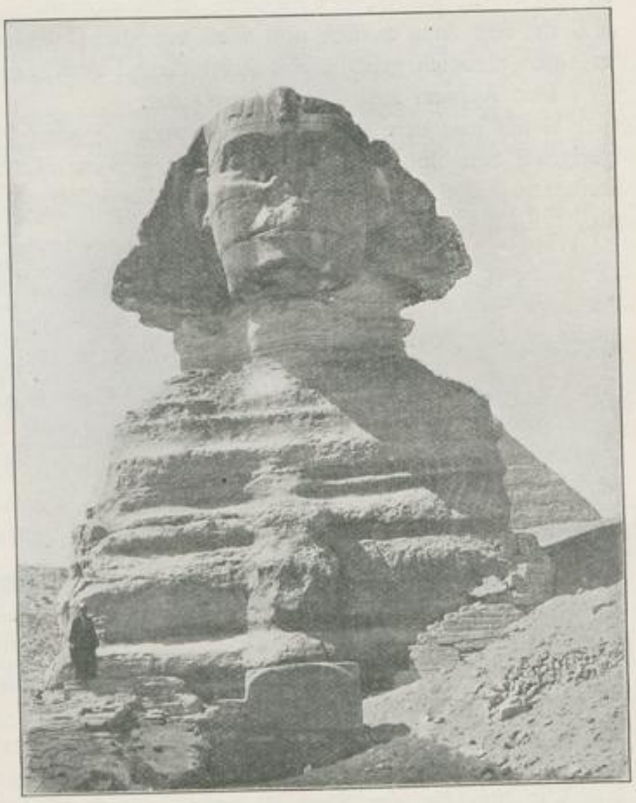


Fig. 86.

Denn die Kieselsäure ist härter als Glas und auch als manches Gestein. Sie wirkt also korrodierend, wenn man sie in kräftiger, geregelter Bewegung dagegenführt.

Dies geschieht mit Hilfe des Sandstrahlgebläses in allgemein benutzbarer Weise. Der den Sand bewegende Luftstrom ist ein saugender und wird nach Art des Injektors erzeugt, indem man Wasserdampf mit großer Geschwindigkeit durch ein feines Rohr führt, welches von einem weiteren, der Luft zugänglichen Rohr umgeben ist, so daß diese angesaugt wird.

Außer diesem Rohr hat der passend hergerichtete Apparat nur eine einzige Öffnung, und zwar am anderen Ende. Dort befindet sich gleichförmiger feiner Sand auf einer Schale dicht neben der Öffnung. Er wird von dem saugenden Luftstrom mitgerissen, wie von einem

starken Winde, und fliegt zunächst nach oben. Die Einrichtung des Apparats ist so gemacht, daß man zu gravierende Platten der Wirkung dieses schnell bewegten Sandes beliebig lange aussetzen kann.

Der Sand wird von der Schale aus gleichmäßig während längerer Zeit aufgenommen und in senkrechter Richtung nach oben geschleudert, so daß er die aufgelegte Glasplatte scharf angreift.

Er fällt dann zurück und wird von dem Luftstrom weitergeführt in einen ziemlich großen, mit Scheidewand versehenen Sammelkasten.

Den Apparat stellt die Figur 87 dar.

Damit nun dem Glase eine Zeichnung gegeben werde, legt man geeignete Schablonen auf, welche nur gewisse Stellen der Glasplatte freilassen. Die Schablonen sind aus Schmiedeeisen oder Kautschuk

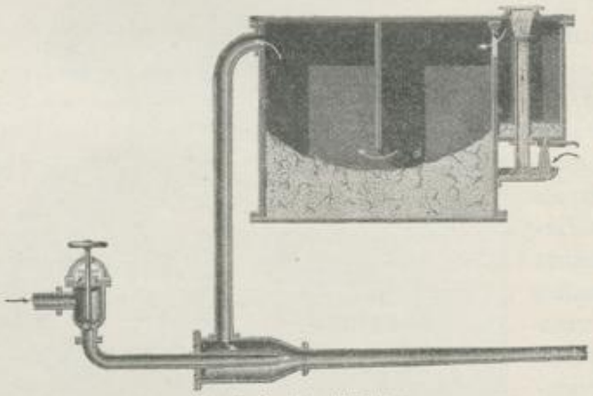


Fig. 87. Sandstrahlgebläse.

und widerstehen infolge ihrer Elastizität lange Zeit, während das spröde Glas angegriffen und mattgerieben wird.

So kann auch Stein bearbeitet werden; Ornamente und Inschriften jeder Art sind anzubringen.

Wie nun für den Stein länger anhaltende Wirkung zweckmäßig ist, so lassen sich beim Glase merkwürdige Effekte hervorbringen, wenn Überfangglas nur oberflächlich bearbeitet wird, sowohl durch Ätzen, als durch Gebläse.

Insbesondere kommt bei dem Gebläse viel auf die Feinheit des Sandes an, und man erzielt besonders matte Zeichnung durch Anwendung von feuchtem, statt trocknem Sande.

Das Verfahren hat allgemeines Interresse, weil es beweist, daß geringe Unterschiede in der Härte genügen, um einen sehr deutlichen Angriff zu ermöglichen. Der Sand ist nicht viel härter als der Stein; aber die Bewegung verstärkt seine Wirkung.

Daher dient der Apparat auch um metallische Oberflächen zu reinigen. Das Metall widersteht, aber die Oxydschicht wird entfernt; nachher kann man das Eisenblech gut verzinken usw.

Dadurch ist die Fertigstellung der Glasgegenstände durch Bearbeitung der Oberfläche ihrem Wesen nach klargestellt.

---

Alles dies betrifft Gläser von normaler Beschaffenheit. Sie sind zwar nicht alle so zusammengesetzt, daß sie der für Normalgläser aufgestellten Formel entsprechen, aber sie sind insofern normal, als sie richtig gekühlt und überhaupt nach den angegebenen Regeln dargestellt wurden.

Als eine Abnormität ist das Hartglas zu erwähnen, d. h. Glas, welches unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht zerbricht.

Die Entdeckung des Hartglases im Jahre 1874 hat nicht allein ungewöhnliches Aufsehen erregt, sondern ist hinsichtlich ihres unmittelbaren Wertes in so merkwürdiger Weise überschätzt worden, daß es sich lohnt, diese beiden Umstände klarzustellen.

Man muß sich dabei sehr alter Erzählungen erinnern, die bis zur Entdeckung des Hartglases in unserer Zeit vollständig als Fabeln galten und dann mit einem Male in vollem Umfange für richtig gehalten wurden, obwohl die Wahrheit auch hier in der Mitte liegt.

Zunächst haben Plinius[1]) und Cassius[2]) von Gläsern berichtet,

---

[1]) *Plinius Nat. Hist. 36, 195.* Ferunt Tiberio principe excogitato vitri temperamento, ut flexibile esset, totam officinam artificis eius abolitam, ne aeris, argenti, auri metallis pretia detraherentur, eaque fama crebrior diu quam certior fuit.

Man erzählt, daß unter Kaiser Tiberius eine biegsame Glasmischung erfunden worden sei, daß aber die ganze Werkstatt jenes Glasmachers vernichtet worden sei, damit nicht dem Kupfer, Silber und Gold sein Preis genommen würde. Es ist dies eine Erzählung, die lange Zeit umlief, aber mehr Verbreitung als Bestätigung fand.

[2]) *Cassius Dio 57, 21, 7* μετὰ δὲ ταῦτα προσελθόντος οἱ αὐτοῦ*) καὶ ἱκετείαν ποιουμένου κἀν τούτῳ ποτήριόν τι ὑαλοῦν καταβαλόντος τε ἐξεπίτηδες καὶ θλασθέν πως ἢ συντριβέν ταῖς τε χερσὶ διατρίψαντος καὶ ἀθρανστον παραχρῆμα ἀποφήναντος, ὡς αἱ συκγνώμης διὰ τοῦτο τευξομένου, καὶ ἀπέκτευνεν αὐτόν.

Als er aber danach zu ihm kam und sich aufs Bitten legte und dabei einen gläsernen Becher auf die Erde mit Absicht warf und diesen, der zerbeult oder vielmehr zusammengedrückt war, mit den Händen auseinanderbog und auf der Stelle wieder in Ordnung brachte, um dieserhalb Verzeihung zu erlangen, da ließ er ihn sogar töten.

*) Es handelt sich um einen Techniker, der in Rom eine Säulenhalle, die sich gesenkt hatte, auf wunderbare Weise wieder gerade richtete und dafür von Tiberius zwar belohnt, zugleich aber aus Rom verwiesen wurde.

welche frei waren von der sprichwörtlichen Zerbrechlichkeit. Viel weiter aber sind andere in ihren Erzählungen über solche Dinge gegangen; namentlich Suetonius, welcher berichtet, daß es einem römischen Künstler gelungen sei, zur Zeit des Kaisers Tiberius, dem Glase die Eigenschaft der Biegsamkeit zu erhalten, die es in heißem Zustande als Masse zeigt und in Form dünner Fäden auch noch verrät, wenn es kalt ist.

Sueton erzählt, daß dem Kaiser Tiberius Proben hämmerbaren Glases vorgelegt worden seien. Es zerbrach nicht, wenn man es hinwarf, sondern erhielt Beulen, welche der Verfertiger »otio et belle reparavit« (er glich sie mit dem Hammer wieder aus). Die Erzählung endet trübe. Der Kaiser stellte fest, daß der Manne der Einzige sei, welcher diese Kunst besaß, und ließ ihn dann enthaupten, um die Sache aus der Welt zu schaffen: »*decollari jussit*« sagt Suetonius. Er rechtfertigte seine Handlungsweise kurz, indem er sich zu seiner Umgebung wandte und sagte: »Wenn so etwas allgemein würde, müßte ja das Gold seinen Wert verlieren,« »*nam si hoc scitum sit, aurum pro luteo haberemus*« (vgl. auch *Petronii satirae 51.*)[1].

So weiß man von dem merkwürdigen Glase nichts weiter; aber man weiß wohl, daß viele dieser Erzählungen unrichtig sind.

---

[1]) *Petronii satirae 51.* Fuit tamen faber, qui fecit phialam vitream, quae non frangebatur. admissus ergo Caesarem est cum suo munere, deinde fecit reporrigere Caesarem et illam in pavimentum proiecit. Caesar non pote valdius quam expavit. at ille sustulit phialam de terra; collisa erat tamquam vas aeneum; deinde malleolum de sinu protulit et phialam otio et belle correxit. hoc facto putabat se solium Iovis tenere, utique postquam Caesar illi dixit: „numquid alius scit hanc condituram vitreorum?“ vide modo. postquam negavit, iussit illum Caesar decollari: quia enim, si scitum esset, aurum pro luteo haberemus.

Es hat aber einen Glasmacher gegeben, der eine gläserne Trinkschale herstellte, die sich nicht zerbrechen ließ. Der wurde also mit seinem Geschenk beim Kaiser vorgelassen; dann ließ er sich die Schale vom Kaiser zurückreichen und warf sie auf den Estrich. Der Kaiser entsetzte sich über die Maßen. Der andere aber hob die Glasschale von der Erde auf; sie war zerbeult wie ein bronzenes Gefäß; dann holte er ein Hämmerchen aus dem Schurz hervor und brachte die Schale gemächlich wieder in Ordnung. Als er dies getan hatte, glaubte er den Thron Jupiters zu besitzen, zumal nachdem der Kaiser ihn gefragt hatte: »Versteht sich noch ein anderer auf diese Art der Glasbereitung?« Paß nur auf. Als er mit »nein« geantwortet hatte, ließ ihn der Kaiser enthaupten, weil wir nämlich, wenn die Sache bekannt geworden wäre, Gold für Dreck ansehen würden.

Nachdem man deshalb angenommen hatte, daß dies alles Fabel sei, wendete sich die öffentliche Meinung plötzlich dahin, daß alles richtig oder wenigstens möglich sei, als im Jahre 1874 Roger de la Bastie durch sein »verre trempé« zeigte, daß in der Tat Glaswaren herzustellen seien, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen unzerbrechlich waren. Diese ließen sich sowohl aus Calciumalkaliglas herstellen, als auch aus Bleiglas. Er fertigte Gegenstände, die man stark werfen kann, ohne daß sie brechen oder springen.

Der Wert dieser Erfindung wurde dann überschätzt, wie aus Folgendem hervorgeht. Der »Verband deutscher Glasindustrieller« bot dem Erfinder, nachdem er drei Experten hingeschickt und sich über die Beschaffenheit der Produkte unterrichtet hatte, für sein in Deutschland durch Patente geschütztes Recht mehrere Millionen Mark. Die Verhandlungen kamen jedoch nicht zum Abschluß, weil de la Bastie hartnäckig pro Kopf des Deutschen einen Franken, also nach damaliger Bevölkerung 40 Millionen Franken forderte.

Wenn nun das Verfahren in der damals patentierten Form heute für wertlos gilt, ist offenbar die Bedeutung der Sache in einem Maße überschätzt worden — und zwar von Sachverständigen —, wie man es selten wieder findet.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich folgendes. Das Wesen des Verfahrens liegt in einem schnelleren Abkühlen des zu härtenden Glases in Bädern von Talg oder Öl. Diese Bäder haben gewöhnlich 150—300°; man bringt die wieder zur Rotglut (700—800°) erhitzten, fertig geformten Gegenstände rasch hinein. Der Unterschied gegenüber der gewöhnlichen Art der Kühlung erscheint nicht groß. Aber die Flüssigkeit kühlt eben doch viel schneller als die Luft. Auch ist die Temperatur noch niedriger zu nehmen; bei besonders leicht schmelzenden Bleigläsern nimmt man sogar Bäder von 60—120°.

Dazu, daß de la Bastie sein Glas »trempé«, d. h. eingetaucht nennt, und dadurch an den gehärteten Stahl erinnert, welcher »acier trempé« heißt, muß man bemerken, das beides nicht gleich ist. Im Stahl geht, wie erörtert, beim Härten eine Veränderung des Kohlenstoffes vor, und Entsprechendes ist hier nicht anzunehmen.

Auch physikalisch ist der Vorgang etwas anders, weil der Stahl ein guter, das Glas aber ein sehr schlechter Wärmeleiter ist. Hier wird also nur die äußere Schale hart; die innere Masse des Glases kommt in einen anderen Zustand. Dem raschen Erstarren der Schale, welches als erste Folge der Abkühlung eintritt, kann die innere Masse nicht folgen; es bilden sich also im Innern unnatürliche Spannungen, die man beim Zerbrechen als größere Nachgiebigkeit, abnorme Sprödigkeit erkennt.

Diese Verschiedenheiten der Oberfläche und der inneren Masse werden um so größer, je schroffer die Temperaturunterschiede und je dicker die Massen sind.

Sind demnach die hier gewählten Unterschiede nicht so groß, wie bei den Glastränen, welche feuerflüssig in Wasser fallen, oder bei den Bologneser Flaschen, welche möglichst schnell in Luft von gewöhnlicher Temperatur abgekühlt werden, so mußte doch mit der äußeren Härte, welche allerdings erzielt wird, ähnliche Empfindlichkeit gegen besondere Anstöße, wie sie Glastränen haben, verbunden gehen, wenn man nach der gegebenen Vorschrift arbeitete. Dies zeigte sich zuerst.

Die Hartglasgegenstände zerbrachen allerdings nicht wie gewöhnliches Glas, aber sie zersprangen, wenn zufällig ihre empfindliche Stelle getroffen wurde, auch bei Erschütterungen, so daß von den Erzeugnissen de la Basties wohl nichts mehr übrig sein wird. Sie sind verschwunden wie diejenigen des Glaskünstlers aus der Zeit des Kaisers Tiberius.

Weitere Beschäftigung mit dem Gegenstande ergab allerdings, daß man Besseres machen kann, wenn man auf die erste Kühlung in den Bädern eine zweite mit ganz besonderer Sorgfalt anschließt. Bringt man den Hartglasgegenstand in einen Kühlraum, der genau seine Temperatur hat, und läßt man diesen Kühlraum äußerst langsam, von Grad zu Grad erkalten, so gleichen sich die Unterschiede des Äußeren und des Inneren in der Masse besser aus. So sind die jetzigen Hartgläser gemacht.

Das sind aber Feinheiten, die in einen großen regelmäßigen Betrieb nicht passen, weil jeder Gegenstand aus der ersten Kühlung mit schwer zu bestimmender Temperatur hervorgeht. Die Folge ist, daß viele Stücke nachher Risse bekommen und als unbrauchbar auszuschalten sind, so daß nur wenige gut und damit unverhältnismäßig teuer werden: ausgesuchte Stücke.

Immerhin ist die Anregung nicht zu unterschätzen, die durch solche Entdeckung gegeben wird. Man sieht, daß man die Eigenschaften des Glases nicht als etwas Gegebenes hinzunehmen hat, sondern daß man sie beeinflussen kann, und zwar mit auffallenden Ergebnissen.

So findet Hartglas in einzelnen Fällen Benutzung z. B. für Wasserstandsgläser bei Schiffskesseln.

So hat Schott in neuerer Zeit unter dem Namen »Verbundglas« Röhren und andere Hohlgefäße hergestellt, welche gegen Temperaturunterschiede viel weniger empfindlich sind als gewöhnliches Glas. Sie bestehen aus Glassorten, welche verschiedene Ausdehnung in der

Wärme erfahren und welche man nach Art des Überfangglases vereinigt hat, sodaß die Röhren usw. aus zwei Schichten bestehen.

Dieses Glas kann z. B. auf Temperaturen von mehr als 200° erhitzt werden und sofort in kaltes Wasser fallen, ohne zu springen. Das ist praktisch von Bedeutung, weil z. B. Wasserstandsgläser auf Lokomotiven, die recht heiß werden, dadurch springen, daß Schnee oder Eis von außen darauf fällt und bei »Verbundglas« solche Übel vermieden werden. Es eignet sich auch für Lampenzylinder und chemische Apparate.

Viel wichtiger aber ist, im allgemeinen festzuhalten, daß das Glas kein chemisches Individuum ist und schon deshalb keine ganz bestimmten Eigenschaften hat.

Die letzteren hängen, wie in der Einleitung gezeigt, von der Zusammensetzung und von physikalischen Verhältnissen ab. Man hat also in dem Glase einen Stoff unter Händen, an dem sich noch manches ändern und verbessern läßt, wenn die Vorgänge, die zu dieser oder jener Eigenschaft führen, richtig erkannt und dann beeinflußt werden.

---

Es ist nun zweckmäßig, an die allgemeine Einteilung der Silikate zu erinnern. Dabei wurden als erste Klasse diejenigen der Alkalien, das Wasserglas aufgeführt. Auch in der zweiten Klasse spielen die Alkalien noch eine wichtige Rolle. Das »Glas« enthält regelmäßig Alkali.

Allerdings wurde ein Bleisilikat, welches ungefähr der Formel $PbSiO_3$ entspricht, mit angeführt und erwähnt, daß Thallium die Alkalien vertreten kann. Aber diese Ausnahmen bestätigen nur die Regel des Alkaligehalts.

Wie nun viele Vorzüge des Glases, namentlich die Schmelzbarkeit, damit zusammenhängen, so ist andererseits das Glas der Einwirkung von Wasser in der früher erörterten Weise zugänglich, eben weil es Alkalien enthält.

Die Beständigkeit gegen Wasser wird bei den nun folgenden alkalifreien Silikaten so groß, daß sie unter allen Umständen genügt. Silikate des Calciums allein haben schon diese Eigenschaft; dazu kommen Silikate von Calcium und Aluminium. Die einfacher und die verwickelter zusammengesetzten spielen ihre Rolle in der dritten Gruppe, die bei der allgemeinen Einteilung angeführt wurde, bei

## Mörtel und Zement.

Der gewöhnliche Luftmörtel, der ganz allgemein mit dem Erfolge verwendet wird, daß er erhärtet und die Bausteine miteinander fest

verkittet, besteht aus gelöschtem Kalk und Sand. Bei dem Prozesse des Erhärtens wirkt natürlich Calciumhydroxyd auf die Kieselsäure ein; die Silikatbildung erfolgt aber sehr langsam und hat in diesem Zusammenhange keine Bedeutung.

In der Tat erhärtet der Luftmörtel, weil der Kalk Kohlensäure anzieht. Das entstehende Karbonat wird unter Abgabe von Wasser hart wie Marmor, und die Hauptmenge der Kieselsäure wird eingeschlossen, so daß eine feste, dauerhafte Masse entsteht.

Diese Masse bildet den gewöhnlichen Überzug einer jeden gemauerten Wand; da das Festwerden stattfindet, indem das Wasser durch Kohlensäure verdrängt wird, so werden die von gemauerten Wänden umschlossenen Räume erst bewohnbar, wenn der Prozeß zu Ende ist. Bis dahin ist die Abgabe von Feuchtigkeit zu stark.

Anders verläuft der Prozeß, wenn Ätzkalk auf Kieselsäure bei Abwesenheit von Kohlensäure, aber unter Mithilfe von Wasserdampf und zwar bei höherer Temperatur reagiert. Dann ensteht ein Kalkhydrosilikat.

Die in den letzten Jahren zu besonderer Bedeutung gekommene Kalksandsteinindustrie macht hiervon Gebrauch. Die in und bei Berlin befindlichen Hartsteinwerke fertigen alljährlich allein 400 Millionen Steine aus Sand und Kalkhydrat im Verhältnisse von etwa 10 : 1, indem sie das Gemenge durch Schlagstempelpressen in Formen schlagen und die Steine nachher in Druckgefäßen, die zur Aufnahme von 1—2000 Steinen eingerichtet sind, einen Dampfdruck von 10 Atmosphären aussetzen.

Dabei spielt die Kieselsäure bzw. das gebildete Silikat schon nicht mehr bloß eine Nebenrolle. Außerdem treten die Silikate in den Vordergrund bei den sogenannten Zementen.

Das Wort caementum ist altlateinisch; der Vorgang des Erhärtens gewisser natürlicher Zemente war den Römern geläufig, wie in römischen Bädern zu sehen ist.

Die Erklärung des Vorgangs aber gehört der Neuzeit an und ist etwa folgende. I. Wenn Aluminiumsilikate und zwar solche, die natürlich vorkommen, durch Erhitzen mit Kalk zerlegt werden, so hat man z. B.:

$$\underset{\text{Kalk}}{2\,CaO} + \underset{\text{(Disthen)}}{SiO_5Al_2} = \underset{\text{Calciumsilikat}}{SiO_3Ca} + \underset{\text{Calciumaluminat,}}{Al_2O_4Ca}$$

oder auch:

$$\underset{\text{Ton}}{Si_2O_7Al_2} + \underset{\text{Kalk}}{6\,CaO} = \underset{\text{Dicalciumsilikat}}{2\,(SiO_4Ca_2)} + \underset{\text{Dicalciumaluminat.}}{Al_2O_5Ca_2}$$

also im Allgemeinen Bildung eines Calciumsilikats und eines Aluminats.

Auf solche Gemenge wirkt das Wasser ein, und zwar auf beide

Bestandteile derselben. Es folgt der Übergang des Silikats in Hydrosilikat, welches gallertartig ist und die Masse verbindet. Zum Beispiel hat man:

$$\underset{\text{Calciumsilikat}}{SiO_4Ca_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Calciumhydrosilikat}}{SiO_4CaH_2} + \underset{\text{Kalkhydrat.}}{Ca(OH)_2}$$

Die Menge des Kalkhydrats wird noch dadurch vermehrt, daß die Aluminate in wäßriger Lösung zerfallen. Wenn dann die Luft zutreten kann, so wird Kohlensäure gebunden, was ebenso zum Festwerden der Masse beiträgt.

Aus dem losen Pulver wird also eine feste Masse; diese verkittet zwei Steine miteinander oder haftet als fester Überzug an einer aus Steinen gebildeten Unterlage.

Natürlich nimmt dieser Vorgang Zeit in Anspruch. Das sogenannte »Abbinden« des Zements, d. h. das erste Festwerden tritt bald ein; aber es dauert lange, bis daraus die bekannte steinharte Masse, ein brauchbarer Zementboden geworden ist.

Nach dieser Erklärung des Vorgangs versteht man das natürliche Vorkommen der Zemente.

Vorgänge, wie die bezeichneten, können in der Natur leicht zustande kommen. Wenn ein Gestein, dessen wesentliche Bestandteile Kalkstein und Ton sind, durch vulkanische Tätigkeit erhitzt wird, entweicht zunächst Kohlensäure und es bleibt ein Gemenge zurück, welches weiterer Veränderung zugänglich ist.

Diese ist aber von den Umständen abhängig. Hört die Erhitzung auf und tritt Wasser zu, so zerbröckelt das Gestein, weil kaustischer Kalk, wenn er Wasser aufnimmt, sein Volumen so vermehrt, daß Sprengwirkung eintritt, wie bei Besprechung des Kalks erwähnt wurde. Hält aber die hohe Temperatur noch an, so wirkt der kaustische Kalk im Sinne der gegebenen Gleichungen. Dann entsteht ein natürlicher Zement, und zwar, wenn der Kalk in genügender Menge vorhanden ist, durch die ganze Masse hindurch brauchbarer Zement, d. h. ein Gemenge, welches anfängt festzuwerden, wenn man Wasser und Luft zubringt.

Als solche zum Teil schon von Griechen und Römern benutzte, noch heute unerschöpfte Vorkommen sind zu nennen:

1. Santorinerde. Sie stammt von den griechischen Inseln Santorin, Therasia, Asprosini usw., die wesentlich aus einem Gemenge der erwähnten Silikate bestehen und allmählich abgetragen werden. Die Inseln sind durch vulkanische Tätigkeit gehoben worden.

2. Puzzuolane, pulvis puteolanus von Puteoli bei Neapel,

ähnlich zusammengesetzt, schon von den römischen Kaisern benutzt; pulvis Bajanus von Bajae.

3. Traß oder Duckstein aus dem Brohl- und Nettetal in der preußischen Rheinprovinz, aus dem vulkanischen Herde der Eifel stammend.

Daran schließt sich eine dem allgemeinen Bedarf entsprechende, sehr große Fabrikation, welche Aluminiumsilikate durch Glühen mit Kalkstein aufschließt, nach dem Vorbilde des durch Vulkane bewirkten Prozesses. Dazu dient z. B. ein absichtlich hergestelltes Gemenge von Ton und Kalkstein. Auch kommen Gesteinarten vor, welche ungefähr diesem Verhältnis entsprechen und daher beim Brennen hydraulischen Mörtel liefern. Zum Beispiel ist der Ammonitenkalk ein solches Gestein.

Indem man dieses benutzt, vermeidet man alle die Unregelmäßigkeiten, welche bei dem Naturprodukt infolge der ungleichen Mischung entstehen. Es wird nicht nur vor dem Glühen zerkleinert, sondern zugesetzt oder ergänzt, was an richtigem Verhältnis fehlt.

Also ergeben sich folgende, in großem Umfange auszuführende Arbeiten.

Alles ist zunächst ganz fein zu pulverisieren, in manchen Fällen — wenn Kieselsteine u. dgl. vorhanden sind — durch Schlämmen zu reinigen und gewöhnlich in geeignetem, durch die Analyse festgesetztem Verhältnis zu vermischen.

Dann werden etwa 10 % Wasser zugesetzt und eine knetbare Masse hergestellt, die in Ziegelform gepreßt und in dieser Form gebrannt wird. Man geht bis zur Weißglut und erhält klinkerartige Massen, die pulverisiert werden und Pulver von großer Dichtigkeit liefern.

Das sind Arbeiten, welche schon häufig erwähnt wurden, und welche bei den Tonwaren noch in mancher Beziehung zu erläutern sind.

Was die Brennöfen betrifft, so ist dies ein großes Anwendungsgebiet für rotierende Öfen, die zuerst bei Soda Erwähnung fanden, geworden. Die Beheizung der »Drehrohröfen« erfolgt der Regel nach durch Einblasen eines Gemenges von Kohlenstaub und Luft, dem die pulverförmige Zementrohmasse entgegenströmt. Hierbei ist es freilich nicht zu vermeiden, daß ein nicht unerheblicher Teil der letzteren aus dem Drehrohrofen wieder herausgetrieben wird und deshalb in besonderen Kammern aufgefangen werden muß. Die Anwendung einer Entstaubungsanlage [1]) dürfte sich auch in diesem Falle wohl empfehlen.

Auf die Messung der Temperatur ist bei Tonwaren einzugehen.

---

[1]) Vgl. Seite 319.

Das Produkt heißt, sofern es aus Aluminiumsilikat und Calciumkarbonat, d. h. aus Ton und Kalkstein oder Kreide, erhalten wurde: Portlandzement, weil diese Fabrikation sich zuerst in Portland entwickelte.

Aluminiumsilikate entstehen nun aber auch als Rückstände anderer Industrien. Namentlich der Hochofenbetrieb liefert große Mengen von Schlacken, welche, wie bei Eisen erörtert wurde, Silikate sind und nicht selten natürlich vorkommenden Silikaten gleichkommen.

Daher kommt jetzt auch sogenannter Eisenportlandzement in Aufnahme, d. h. ein mit Benutzung der Schlacke der Eisenhütten hergestelltes Produkt. Die Schlacke kann mit Wasser granuliert oder mit Kalk bzw. Magnesium- oder Eisensulfatlösung in feuerflüssigem Zustande abgespritzt werden. Doch ist allgemeiner gebräuchlich, dem Schlackensande Kalkstein zuzusetzen und im Schachtofen zu brennen.

Anwendung und Untersuchung der Zemente.

Der Vorzug des Zements gegenüber dem gewöhnlichen Kalkmörtel besteht in der großen Beständigkeit gegenüber dem Wasser. Der Kalkmörtel unterliegt zufolge seiner größeren Porosität dem Angriffe des Wassers, namentlich wenn es Kohlensäure enthält. Es bilden sich lösliche Bikarbonate. Zement ist dagegen ein dichtes Gefüge unlöslicher Silikate und anderer, dem Eindringen des Wassers in das Innere sich widersetzenden Verbindungen.

Es werden deshalb alle Behälter und Leitungen, bei denen es auf Dichtigkeit ankommt, zementiert. Jedoch ist Widerstandsfähigkeit gegen Säuren nach der Zusammensetzung der Zemente nicht zu erwarten. Am meisten greifen diejenigen Säuren an, welche mit Kalk lösliche Salze bilden, Salzsäure, Essigsäure usw.

Schwefelsäure bildet zunächst schwerlöslichen Gips, lockert aber doch den Zusammenhang des Ganzen. Deshalb sind, um ein Beispiel zu nehmen, zementierte Behälter und Leitungen für Nitroglyzerin gut, wenn es entsäuert ist, aber nicht, solange es Reste der Nitriersäuren enthält.

Eine besondere Anwendung des Zements ist die schon bei den Dynamitmagazinen erwähnte Herstellung von »Beton«. Mit grobem Kies oder zerschlagenen Steinen bildet der Zement durch allmähliches Abbinden eine feste Wand. So werden Fundamente für Leuchttürme und für Wasserbauten aller Art durch große Quadern aus Beton hergestellt, auf denen sich dann das übrige, ebenfalls mit Zement zusammengefügt, anschließt.

Die Untersuchung der Zemente hat ihre allgemeine Bedeutung

und ist mit Rücksicht auf die unbestimmte Zusammensetzung der Rohstoffe und der Produkte durch Vereinbarung festgesetzt worden.

Diese bezieht sich auf Abbindezeit, Beständigkeit des Volumens, Zug- und Druckfestigkeit.

Die Sache steht wie bei dem Schießpulver: die Wirkung hängt nicht allein von dem Mengenverhältnis der Bestandteile, sondern auch von der physikalischen Beschaffenheit ab. Denn auch der Zement ist kein lockeres Gemenge. Wie das Schießpulver durch Pressen und Gelatinieren, so wird der Zement durch den bis zum Sintern ge-

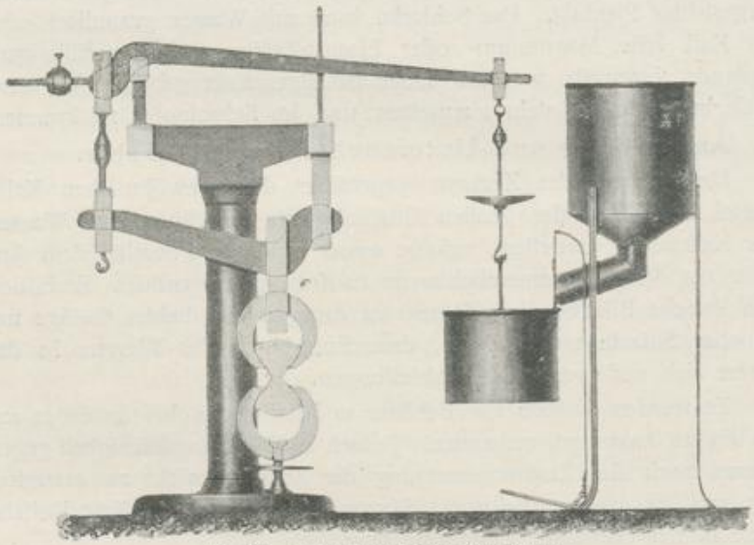


Fig. 88. Apparat zur Prüfung von Zement.

triebenen Glühprozeß stark verdichtet. Deshalb ist auch hier die Probe auf das Verhalten beim Gebrauch unerläßlich.

Ein lemniskatenförmiges Stück aus Zement wird zwischen zwei Bügel eingespannt und zum Zerreißen gebracht, indem man Schrot in das durch Vermittlung eines Wagebalkens damit verbundene Gefäß fließen läßt. Sobald das Stück reißt, sinkt das Gefäß und schiebt dadurch eine Platte vor das zufließende Schrot. Das Gewicht gibt also jedesmal den Maßstab für die Zugfestigkeit.

Dazu dient ein Apparat wie der in Figur 88 gezeichnete.

Die Zugfestigkeit, welche passend geformte Stücke zeigen, wird ermittelt nachdem sie erst einen Tag an der Luft gelegen haben und dann während drei bis vier Wochen unter Wasser erhärtet sind.

Ähnliche Apparate dienen zur Ermittlung der Druckfestigkeit. Im ganzen gibt es viele, sehr genau ausgearbeitete Proben auf diesem Gebiete.

## Tonwaren.

Endlich bleiben in der Gruppe der Silikate nach der gegebenen Einteilung die Aluminiumsilikate als solche zu besprechen. Sie bilden die Grundlage der ganzen Keramik, d. h. sie sind Hauptbestandteile aller Tonwaren. Die Keramik ist nicht nur eine selbständige und vielseitig entwickelte Industrie; sie hat so viel Rücksicht auf künstlerische Anforderungen zu nehmen, daß hier nur Allgemeines über Rohstoffe, Apparate und Arbeitsmethoden Platz finden kann.

Ein Zweig der Keramik erscheint geeignet, vorangestellt zu werden, weil er die einfachsten Betriebsverhältnisse hat und deshalb für viele andere maßgebend ist.

Als solchen Zweig kann man die Porzellanindustrie ansehen, weil sie erstens die reinsten Aluminiumsilikate verarbeitet und zweitens auch in den Zusätzen, die zu machen sind, im ganzen Maß hält, so daß sich daran anknüpfend allgemeine Gesichtspunkte aufstellen lassen.

Mit besonderer Rücksicht auf diese folgen daher:

I. Die wesentlichen Eigenschaften der Aluminiumsilikate.

Die häufig mit dem chinesischen Namen »Kaolin« und dem deutschen Namen »Tone« bezeichneten Naturprodukte sind Hydrate und als solche zu unterscheiden von wasserfreien Silikaten, wie sie bisher in die Gleichungen eingesetzt wurden.

Man hat gewöhnlich $Si_2O_9Al_2H_4$ und kann diese Verbindung als eine Aluminium-Kieselsäure auffassen,[1]) entsprechend der Formel:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad OH \\ HO \cdot SiO_2 - Al \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \\ HO \cdot SiO_2 - Al \diagup \\ \qquad\qquad\quad OH. \end{array}$$

Sie saugt begierig Wasser ein und zeigt dann die für alle Benutzungen wesentliche Eigenschaft der Plastizität.

Man kann das mit Wasser richtig durchgearbeitete Aluminiumsilikat mit glatten Flächen versehen, indem man schneidet, und zwar geschieht dies in der Praxis nicht mit Messern, welche natürlich viel Widerstand finden, sondern mit gespannten Drähten; man kann zwei Stücke wieder vereinigen, ohne daß die Verbindung zu erkennen ist; man kann auswalzen und abformen oder auch freihändig Form geben.

[1]) Vgl. W. Pukall, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **43**, 2100 (1910).

Alles dies erinnert zunächst an das beim Gips Vorgeführte. Man hat wieder eine plastische Masse. Das Verhalten des Aluminiumhydrosilikats ist aber von dem des Calciumsulfats zu unterscheiden, insofern die Masse nicht erstarrt, auch nicht eine bestimmte Menge von Wasser chemisch gebunden wird. Das Wasser bleibt mechanisch beigemengt, die Masse bleibt zunächst weich. Sie kann aber viel fester gemacht werden als Gips in irgendeiner Form.

Die dem plastischen Kaolin, dem Gemenge von Hydrat und Wasser gegebene Form bleibt beim Trocknen erhalten, ohne recht fest zu werden, beim Glühen aber wird sie steinhart und ist dann sehr beständig.

Mit dem Übergang in diese steinharte Masse findet eine Veränderung des Silikats statt:

$$Si_2O_9Al_2H_4 = 2\,H_2O + Si_2O_7Al_2 \text{ d. i. } Si_2O_5(AlO)_2.$$

Das Hydrat wird in Anhydrid verwandelt. Diese Veränderung ist mit besonders wichtiger Verschiebung der Eigenschaften verbunden. Die Masse verliert ihre Weichheit und wird sehr hart. Der Übergang ist außerdem mit merklicher Zusammenziehung verbunden, die man das »Schwinden« nennt. Reiner Kaolin schwindet beim Glühen um ein Sechstel, unreine Tonarten verkleinern ihr Volumen um 20—40 %. Dieser Vorgang findet bei reinem Kaolin ganz regelmäßig statt, so daß ein geglühtes Stück genau die Eindrücke der Form wiedergibt, nur etwas verkleinert. Bei unreinem Ton kann es natürlich Unregelmäßigkeiten geben, wenn die Nebenbestandteile ungleich verteilt sind.

Die geglühte Masse, das Anhydrid, ist nicht mehr plastisch. Es saugt wohl Wasser ein, wird aber nicht knetbar und formbar.

Geglüht oder nicht geglüht, ist das Aluminiumsilikat in hohem Grade widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse; abgesehen von der erwähnten Wasserabgabe auch gegen Hitze. Es wird unter den gewöhnlichen Bedingungen des Gebrauchs und der Verarbeitung weder zersetzt noch geschmolzen.

Auch durch lange Behandlung mit Wasser — beim Schlämmen — wird die Plastizität nur erhöht, sonst nichts verändert.

Vorkommen. Aluminiumsilikate sind in der Natur sehr verbreitet, aber selten rein und weiß. Das hängt mit der Bildungsweise zusammen. Diese ist wichtig, weil sich die ganze umfangreiche Benutzung auf die natürlichen Vorkommen stützt. Besondere Darstellung der Aluminiumsilikate gibt es nicht, sondern nur Reinigung nach besonderen Verfahren und Zurichtung für bestimmte Zwecke.

Was die Entstehung in der Natur betrifft, so ist das Aluminiumsilikat gewöhnlich ein Produkt der Verwitterung von »Feldspat«.

Feldspat ist ein Sammelbegriff wie Alaun; man hat z. B.:

Kali-Feldspat, Orthoklas . . . $Si_3O_8AlK$
Natron-Feldspat, Albit . . . . $Si_3O_8AlNa$;

Als Hydrat von zwei Atomen Silicium hat man ferner $Si_2Al_2O_9K_2H_2$.

Das letztere ist so aufzufassen, daß Wasserstoffatome in mit Aluminium verbundenen Hydroxylgruppen vorhanden sind:

$$\begin{array}{l} Si \begin{cases} OK \\ O_2 \cdot Al \cdot OH \end{cases} \\ \quad | \\ Si \begin{cases} O_2 \cdot Al \cdot OH \\ OK. \end{cases} \end{array}$$

Diese Wasserstoffatome sind dann auch noch ersetzbar, da Aluminate in der früher erörterten Weise entstehen können. So gibt es kalium- und calciumhaltige und anders zusammengesetzte Feldspate.

Die Feldspate bilden einen Teil der Schicht des Urgebirges, welches unseren Erdkörper umgibt. Das bedeutet zunächst: sie sind in der ganzen Welt sehr verbreitet. Zugleich hängt damit zusammen, daß selten ein Feldspat frei von Beimengungen ist.

Denn an dem Urgebirge nehmen andere Mineralien teil, z. B. Quarz und Glimmer, d. h. Kieselsäure und Silikat, so daß im ganzen Granit, Syenit, Porphyr als Feldspat enthaltende Gesteinsarten anzunehmen sind. Also sehen die natürlich vorkommenden Feldspate sehr verschieden aus: häufig dunkel, auch mit Farbenspiel auf der geschliffenen Oberfläche, wie z. B. der Labrador, d. i. ein gemischter Feldspat, Natrium und Calcium neben Aluminium enthaltend, also dem Hydrat entsprechend.

Alle diese Feldspate sind nun, da sie Alkalimetalle enthalten, nicht so schwer veränderlich wie die Kaoline. Sie schmelzen bei erreichbaren Temperaturen und zwar, wenn sie rein sind, zu klaren Gläsern bei etwa 1400°. In der Tat weicht die Zusammensetzung des Feldspats von derjenigen des Glases nicht sehr ab, namentlich nicht, wenn Calcium und Alkalien vorhanden sind. Es ist daher noch eine Ähnlichkeit vorhanden: die Feldspate werden durch die Einwirkung des Wassers verändert wie Glas. Sie haben sogar die Neigung, Wasser zu binden und zu verwittern. Dieser wichtige Vorgang führt zu Aluminiumsilikaten, natürlich nicht in kurzen Zeitläuften.

Da aber diese Einwirkung seit Jahrtausenden fortgeht, so kommt sie jährlich bei großen Massen von Feldspat zu einem Abschluß, den man durch folgende Gleichung veranschaulichen kann:

$$\underset{\text{Feldspat}}{2\,Si_3O_8AlK} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} = \underset{\text{Ton}}{Si_2O_9Al_2H_4} + \underset{\text{Wasserglas}}{2\,SiO_3HK} + \underset{\text{Kieselsäure.}}{2\,SiO_3H_2}.$$

Dies wird verwickelter, wenn die Feldspate weniger einfach zusammengesetzt sind, bedeutet aber immer eine Spaltung.

Es bestätigt die allgemeine Regel, daß Doppelsilikate, welche Alkalien enthalten, viel veränderlicher sind als alkalifreie. Da nun durch den Vorgang von neuem ein leicht veränderliches Alkalisilikat, ein »Wasserglas« gebildet wird, so kann eine weitere Spaltung hinzukommen.

Im ganzen entsteht also das Aluminiumsilikat unter wechselnden Bedingungen, erstens weil Feldspat verschieden ist und häufig Beimengungen hat, welche sich wieder dem Aluminiumsilikat beimischen, wenn auch Wasserglas als solches in Lösung entführt wird; zweitens weil Wasserglas weiter an Ort und Stelle zerfallen kann, sodaß ein neues unlösliches Produkt entsteht:

$$2\,SiO_3HK = SiO_2 + H_2O + SiO_3K_2.$$

Dann wird die Menge der freien Kieselsäure größer, als die aus der ersten Gleichung schon abzuleitende ist. Andererseits kann die Kieselsäure völlig entfernt werden, wenn sämtliche Produkte der Verwitterung durch Wasser fortgeschwemmt werden und sich an anderer Stelle wieder absetzen. Denn in diesem häufig eintretenden Falle sondert sich alles nach dem spezifischen Gewicht. Die Kieselsäure und auch vieles andere wird vorher abgesetzt; nachher folgt das Aluminiumsilikat, weil es leicht ist.

Daraus folgt, daß sich die reinsten Tonarten auf sekundärer Lagerstätte finden, und daß im ganzen kein Ton dem anderen völlig gleich ist. Man sieht sogar voraus, daß bei den unreineren, gefärbten Arten von Ton sehr große Unterschiede vorhanden sind. Dies erklärt sich aus der Art und Weise ihrer Entstehung.

Danach ist zu sagen: Kaolin ist das reinste natürlich vorkommende Aluminiumsilikat, aber auch dieses enthält meistens Nebenbestandteile. Die Unterscheidung von der großen Zahl anderer, später zu besprechender, für die Praxis sehr wichtiger Tonarten liegt zunächst darin, daß der Kaolin weiß ist oder sich weiß brennt, wenigstens beim Glühen keine braune oder sonstige Färbung annimmt.

Fundorte solcher Kaoline, d. h. von Aluminiumsilikat, welches außerdem Gesteinsrückstände enthält, aber nach zweckmäßiger Reinigung weiß ist und weiß bleibt, sind z. B.:

1. deutsche: Morl, Sennewitz und Trotha bei Halle. Diese liefern den Rohstoff für die Berliner Porzellanmanufaktur. Löthain Seilitz und andere Orte bei Meißen; dort entnimmt die Meißener Fabrik ihren Bedarf. Beide sind durch Verwitterung von Porphyr entstanden und sich im ganzen sehr ähnlich;

2. österreichische: Zedlitz bei Karlsbad in Böhmen; Brenditz in Mähren; Prinzdorf in Ungarn;
3. französische: St. Yrieux bei Limoges;
4. englische: Cornwall für »cornish stone«;
5. China und Japan.

Mit diesen Vorkommen hängen die meisten im Laufe der Zeit berühmt gewordenen Fabriken von Tonwaren zusammen.

Verarbeitung der Kaoline auf Porzellan. In dem besonderen Zweige der Tonwarenindustrie, der Porzellan herstellt, spielt neben dem Kaolin der Feldspat eine große Rolle, wie sich aus folgender geschichtlichen Entwicklung der Sache ergibt.

Die Bezeichnung »Porzellan« wird wohl am richtigsten auf porcella, den Namen einer Muschel, zurückgeführt. Als muschelartige Gebilde (opera porcellanea) erschienen den Europäern bis zum Anfange des 18. Jahrhunderts gewisse aus China kommende, dünne, weiße Tonwaren, die man lange Zeit vergebens nachzuarbeiten versuchte. In China wurden sie schon seit 6—700 Jahren gemacht (vgl. J. J. Rein, Japan nach Reisen und Studien II, 548).

An solchen muschelartigen Produkten läßt sich in der Tat das Wesen des Porzellans am leichtesten erkennen; sie zeigen, von der Oberfläche aus betrachtet, was man sonst nur auf der Bruchfläche erkennen kann, nämlich daß das Ganze aus mehreren Schichten besteht, einer inneren, weißen, schwach durchscheinenden und einer äußeren, die wasserhell und durchsichtig, wie Glas, die innere vollständig, wie ein Mantel umgibt. Auch ist wohl, wie bei Muscheln, die innere Schicht etwas gewellt, so daß man Rippen unterscheidet. Das Ganze ist durchscheinend, so daß man z. B. den Henkel durch die Tasse sehen kann.

Für den Kenner von Tonwaren liegt nun darin, daß eine Ware aus mehreren Schichten besteht, nichts Besonderes; man sagt, sie besteht aus einer Masse, die mit Glasur überzogen ist. Auch ergab die Analyse, woraus beides bestand: im wesentlichen aus Kaolin und aus Feldspat oder wenigstens aus einem Doppelsilikat dieser Art.

Wenn man aber versuchte, Kaolin und ein solches Doppelsilikat nach den Regeln der europäischen Tonwarenindustrie zu einem solchen Produkt zu verbinden, entstand nichts Gutes.

Kaolin schwindet bedeutend, weil das Hydrat in Anhydrid übergeht. Der Feldspat erfährt keine derartige Veränderung beim Schmelzen. Er kann daher dem Schwinden des Tones nicht folgen, sondern bekommt, wenn er auf einer Tonunterlage erkaltet, lauter Risse und Sprünge.

Es war also noch etwas zu finden, nicht etwa das Porzellan selbst — das war bekannt —, sondern ein für seine Herstellung brauchbares Verfahren, und das hat zuerst ein deutscher Alchimist namens Böttcher 1706 fertig gebracht. Seine ersten als vortrefflich anerkannten Erzeugnisse waren braun, da er einen roten Ton von Okrilla bei Meißen benutzte. Sie fielen auf durch ihre Härte und feine Modellierung. Dann ging Böttcher auf weißen Kaolin über und fand die Möglichkeit, diesen mit einer Glasur aus Feldspat zu überziehen, indem er die Stoffe einander etwas ähnlicher machte. Er setzte dem Kaolin etwas Feldspat zu, so daß er plastisch blieb, und dem Feldspat etwas Kaolin, so daß er immer noch eine durchsichtige Glasur lieferte. Dadurch wurden Masse und Glasur physikalisch ähnlicher; die große Verschiedenheit der Ausdehnung und Zusammenziehung verschwand.

Infolgedessen ist es möglich, die Glasur wie einen dünnen Mantel dem in der Hitze schwindenden Porzellan anzupassen, ohne daß die Feinheit der Modellierung leidet, und ohne daß Riße entstehen.

Auf die Erfahrungen Böttchers begründete der Kurfürst Friedrich August im Jahre 1710 die erste europäische Porzellanfabrik in Meißen. Deren Produkte erregten allgemeine Aufmerksamkeit. Sie sind von echten chinesischen nur durch den Fabrikstempel zu unterscheiden.

Einige Jahre später folgte Wien, 1750 Berlin mit der 1763 von Friedrich dem Großen angekauften, noch im Staatsbesitz befindlichen Fabrik, 1774 Sèvres bei Paris.

Alle diese haben nun ihre Besonderheiten bezüglich der verwendeten Masse und Glasur. Namentlich verwenden sie meistens noch ein Kalksalz, d. i. Gips oder Marmor und Kieselsäure, nämlich Quarzsand. Die Zusammenstellung ihrer Rohstoffe zeigt, daß man nicht nur Kaolin und Feldspat verwendet; aber diese beiden sind die wichtigsten Rohstoffe.

Das Gemeinsame ist die Herstellung

1. einer »Masse«, die vorwiegend aus Kaolin besteht und plastisch ist,
2. einer Glasur, die in ihrer Zusammensetzung dem Feldspat nahe kommt; sie schmilzt wie dieser erst bei hoher Temperatur, aber dann zu einem klaren Glase.

Sie wird, was Ausdehnung und Zusammenziehung in der Hitze und in der Kälte betrifft, der Masse so angepaßt, daß keine Risse und Sprünge entstehen.

Besonders einfache Verhältnisse hat die Berliner Manufaktur für dasjenige Porzellan, welches ausgezeichnet ist durch große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und gegen Wechsel der Temperatur,

welche nicht nur bei der Herstellung, sondern auch beim Gebrauch in Betracht kommen.

Die Masse besteht aus:

Kaolin $^3/_4$
Feldspat $^1/_4$;

sie ist plastisch und erfährt bei der hohen Temperatur des Porzellanofens nur die erwähnte Verkleinerung der Form, ohne sich zu verbiegen oder sonst zu verändern.

Bei dieser Temperatur schmilzt aber der Feldspat, so daß die feldspathaltige Masse außerordentlich fest und dicht wird. Wie das allmählich zustande kommt, bleibt noch zu erklären.

Die Glasur dieses durch Beständigkeit ausgezeichneten Berliner Porzellans besteht aus Feldspat, Kaolin, Quarz, Magnesia und Marmor. Sie enthält also die wesentlichen Bestandteile eines Glases, und zwar erzielt man durch Abwägen etwa folgendes Verhältnis:

Auf 79 Teile Kieselsäure, $SiO_2$, enthält die Glasur
21 Teile Tonerde, $Al_2O_3$, Kalk, $CaO$, Magnesia, $MgO$, und Kali, $K_2O$.

Kali stammt aus dem Feldspat; Magnesia, in geringen Mengen nachweisbar, ist in irgendeinem Gemengteile, ursprünglich wohl als Dolomit vorhanden. Solche Glasur schmilzt zu einem durchsichtigen Glase und ist hinsichtlich der Ausdehnung und Zusammenziehung der »Masse« so ähnlich gemacht, daß keine Risse und Sprünge entstehen.

Weniger einfach ist die »Masse« für Porzellan, wenn es auf künstlerisch zu formende Gegenstände, von denen keine Haltbarkeit bei verschiedenen Temperaturen, keine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien verlangt wird, ankommt. Im allgemeinen findet man höhere Plastizität bei Massen von weniger einfacher Zusammensetzung; die Glasur wird ebenfalls den verschiedenen Zwecken angepaßt.

Da nun auch die Berliner Manufaktur nicht nur an chemische Fabriken und Laboratorien liefert, sondern Kunstarbeiten von jeder Art macht, so braucht sie verschiedene Massen und Glasuren, die mehr oder weniger durchsichtig sind.

Es handelt sich also in jeder Porzellanfabrik um die Herstellung von Massen und Glasuren.

Dazu müssen alle Rohstoffe in mehlfeine Pulver verwandelt werden. Während dies bei den härteren Stoffen, namentlich dem Feldspat und Quarz, dadurch bewirkt wird, daß man die groben Stücke im Steinbrecher zerkleinert, dann sortiert und auf Kollergängen mit schweren

Steinwalzen zermahlt, findet für Kaolin ein besonderes Verfahren Anwendung. Ton ist klebrig und wird am besten mit Wasser angerührt, um von groben Beimengungen befreit und in gleichmäßig feine Massen verwandelt zu werden.

Die Reinigung des Tons und die Zubereitung für die weitere Arbeit erfolgt also durch einen besonderen Prozeß, nämlich durch das schon mehrfach erwähnte und bei anderen Stoffen nicht minder häufig benutzte Schlämmverfahren. Dazu dient ein System von Behältern, die aus Zement hergestellt sind; es sind größere und kleinere Behälter, in welche der mit viel Wasser angerührte Kaolin gebracht wird. Er hat die Fähigkeit, eine milchartige Suspension zu bilden, welche auf einer geneigten Ebene weiterfließt, indem sich schwere Beimengungen

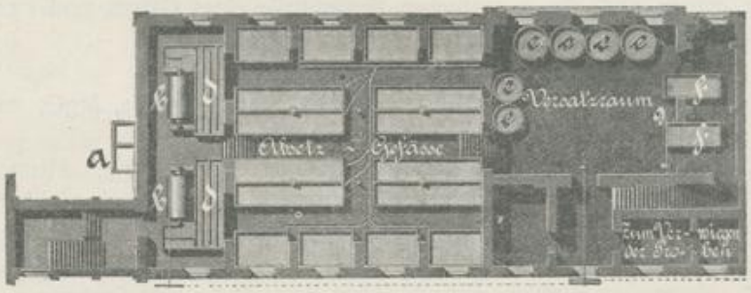



Fig. 89. Kaolinschlämmerei.

*a* Erdeaufzug; *b* Schlämmtrommeln; *c* Aufgebevorrichtung, *d* gemauerte Rinnen; *e* Vorratsbottiche, *f* Versatzbottiche; *g* Versatzpumpe.

aussondern, ebenso wie ein Fluß die schweren Steine bald absetzt, die suspendierten Teile aber erst, wenn das Wasser zur Ruhe kommt.

Die schweren Beimengungen des Kaolins sind gewöhnlich Kieselsäure, Feldspat usw.. Aber auch Schwefelkies und andere Einschlüsse kommen vor. Alles dies bildet schwere Stücke, die sich bei diesem Verfahren von dem leichten Ton bald trennen. Der Schlämmprozeß ist also ein Trennungsverfahren. Die Entfernung der Beimengungen erfolgt dadurch, daß man die Masse im Wasser völlig verteilt, daß sie durch Trommeln in kräftige Bewegung versetzt wird und dann einen langen Schlangenweg durchläuft.

Das sind die Bedingungen des Schlämmprozesses, der für jede Art von Ton und für viele Mineralfarbstoffe das Hauptreinigungsverfahren bildet. Dabei werden auch lösliche Stoffe mit dem Wasser entfernt. Die erforderlichen Apparate sind nun in der mannigfaltigsten Weise ausgeführt und jedesmal dem besonderen Betriebe angepaßt. Wie wir

aber sahen, daß feine Goldpartikel, die sich infolge des größeren spezifischen Gewichts als Treibsand der Flüsse wohl hätten absetzen können, bis ins Meer verschleppt werden, so kommt es natürlich auch vor, daß Eisenmineralien bis in die Absatzgefäße für Ton mitgehen. Dann brennt sich der letztere nicht weiß, sondern bekommt Flecke. Namentlich wird dies durch Eisenpartikel von den Maschinen veranlaßt. Deshalb führt man die Suspension noch durch Kanäle, in welchen Elektromagnete angebracht sind.

Die »Absitzgefäße« für geschlämmten Kaolin und die ganze Einrichtung der Schlämmerei sieht man auf der Fig. 89.

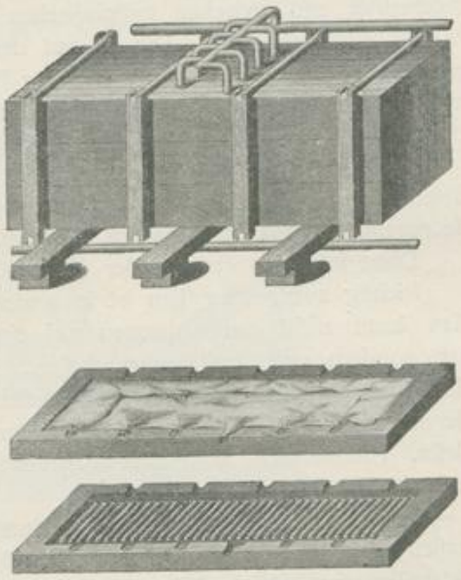


Fig. 90. Filterpresse für Kaolin.

Der so gereinigte, vollkommen gleichmäßig beschaffene Kaolin wird in nassem Zustand unter Umrühren mit Feldspat usw. vermischt, worauf man wieder absitzen läßt.

Im einfachsten Falle sind zu vermischen: drei Teile Kaolin und ein Teil Feldspat zur Herstellung der plastischen Masse für widerstandsfähiges, haltbares Porzellan.

Um dieses Verhältnis richtig zu treffen, wenn beide Stoffe mit Wasser aufgerührt sind, füllt man Flaschen, deren Inhalt bekannt ist, also Maßflaschen, mit der Suspension an, bestimmt deren Gewicht mit Inhalt und berechnet daraus, wieviel Kaolin, Feldspat usw. in einem Liter der Suspension enthalten ist.

Danach wird durch Zusammenfließen das Gemenge hergestellt; eine solche Masse ist dann von der Hauptmenge des Wassers zu befreien.

Ganz trocken darf man die zu formende Masse nicht machen; sie behält ihre volle Plastizität nur, wenn sie feucht bleibt. Sie wird also auf den richtigen Feuchtigkeitsgehalt gebracht. Dazu dienen Filterpressen, d. h. Vorrichtungen, in denen man unter gesteigertem Druck durch widerstandsfähige Tücher filtrieren kann. Meistens haben diese

Tücher die Gestalt von flachen Säcken und besitzen einige Mundstücke. Sie liegen in mehreren, beispielsweise acht Abteilungen eines starken Kastens, und zwar so, daß sie nicht ausweichen können.

Führt man nun die breiige Masse durch die Mundstücke zu und gibt nachher Druck in die zuführende Rohrleitung, so findet die Hauptmenge des Wassers ihren Weg durch die Tücher und fließt ab.

Der Abfluß wird geregelt durch eingeschaltete, mit Rinnen versehene Holzrahmen, die wie alles übrige auf der Fig. 90 zu erkennen sind.

Nachher wird die trockener gewordene Masse mit anderen Tüchern geschichtet und zwischen hydraulischen Pressen so weit entwässert, wie es erforderlich ist. Die so auf den richtigen Feuchtigkeitsgrad gebrachte »Masse«, d. h. eine knetbare Pasta, kann gleich verarbeitet werden. Sie gewinnt aber, vielleicht durch die Arbeit von Bakterien, an Plastizität, wenn sie einige Zeit lagert.

Man bringt sie also in zementierte, geschlossene Kellerräume, in welchen ein weiteres Austrocknen nicht stattfinden kann, und verarbeitet sie regelmäßig erst nach einigen Wochen.

Dann folgt das Formen der »Masse«.

Richtig zubereiteter Ton ist in weiterem Sinne formbar als Gips. Man kann nicht nur abformen auf einer Unterlage irgendwelcher Art, sondern auch freihändig arbeiten. Dadurch wird die Keramik, die Arbeit mit Ton (Κέραμος), eine selbständige Kunst, während die Herstellung der Gipsabgüsse immer nur ein Hilfsmittel der Kunst bleibt. Um so mehr kommt es aber hier auf die richtige Beschaffenheit der mit Ton hergestellten Masse an.

Bevor man dazu übergeht, die durch längere Lagerung einigermaßen veränderte Masse zu formen, muß man sich überzeugen, daß sie vollkommen gleichmäßig ist und keine Luftblasen einschließt. Die Masse wird deshalb durchgeknetet mit Hilfe von Knetmaschinen, wie sie schon bei Herstellung der rauchlosen Pulver besprochen wurden.

Ist die Masse völlig homogen, so walzt man sie in der Regel wieder zu Platten von beliebiger Stärke aus und verarbeitet diese.

Das erste und wichtigste Hilfsmittel des Formers ist die »Drehscheibe« oder Töpferscheibe, ein drehbarer, runder Tisch, dessen Drehung bei der Formung von abzurundenden Hohlgefäßen wesentliche Dienste leistet. Er nimmt nach Bedarf auch die meist aus Gips hergestellten platten Formen auf, auf welchen flache Gegenstände, z. B. Teller, abzuformen sind, nachdem man die Porzellanmasse zu Platten ausgewalzt hat, wie Kuchenteig.

Dieses Hilfsmittel ist für Tonwaren seit den ältesten Zeiten im

Gebrauch, z. B. in Babylonien schon lange Zeit vor Christi Geburt, wie Fr. Delitzsch neuerdings ermittelt hat[1]).

Wenn der Tisch, auf welchen man die Masse gebracht hat, regelmäßig gedreht wird und der Arbeiter seine Hände wie einen Ring um die Masse legt, wird die Masse rund, und sie behält diese Rundung unter Anwendung der gleichen Hilfsmittel, wenn man übrigens Höhlung anbringt, Erweiterung und Verengerung macht. Ferner kann man durch Drehung des Tisches jede beliebige Stelle der Form zu weiterer Bearbeitung vorbringen.

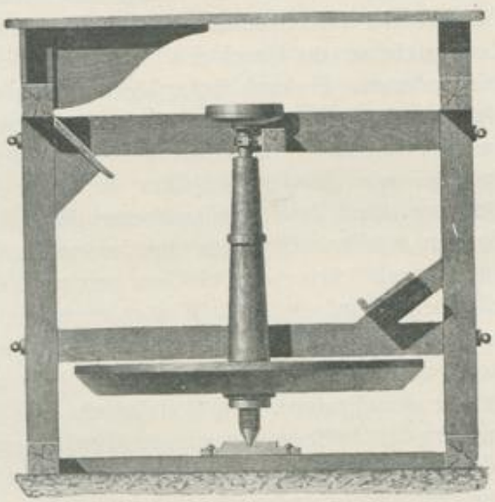


Fig. 91. Töpferscheibe.

Die Töpferscheibe ist also erstens so anzubringen, daß sie sich leicht drehen läßt, und zwar nach dem Belieben des Formers, aber so, daß sie selbst in der Ebene bleibt; zweitens so, daß der Former seine Hände völlig frei behält. Dieser benutzt also entweder einen mechanischen Antrieb irgendwelcher Art, oder er bewegt die Töpferscheibe mit den Füßen. Zu diesem Zwecke ist die Scheibe eingesetzt in einen Holzkasten mit Sitz und hat unten eine Schwungscheibe, die parallel mit der Arbeitsscheibe an senkrechter Welle angebracht ist, wie aus der Fig. 91 hervorgeht.

Man formt also z. B.:

[1]) Vgl. Fr. Delitzsch, Mehr Licht, (Leipzig 1907) 26.

1. eine Kanne aus freier Hand, indem man zunächst eine tiefe Schale bildet und deren Ränder allmählich nach oben zieht bzw. zusammenführt und erweitert. Dabei leistet die regelmäßige Drehung der Scheibe wesentliche Hilfe, weil dadurch die Rundung stets erhalten bleibt, während man die Dimensionen verändert. Dagegen stellt man die Scheibe still, um den Henkel anzusetzen, den Ausguß zu bilden usw.

2. Ein Teller wird »abgeformt«, indem man eine gleichmäßig gewalzte Platte aus Porzellanmasse auf die entsprechende poröse Gipsform, die auf der Töpferscheibe befestigt ist, bringt und sich durch Drehen die Arbeit erleichtert. Der Gips saugt dabei Wasser ab.

Da zwei Stücke der Porzellanmasse sich ohne Schwierigkeit verbinden lassen, so ist ferner der Geschicklichkeit des Arbeiters ein freies und weites Spiel gelassen. Er kann lauter kleine Stücke mit Hilfe von Griffeln, Formen usw. anfertigen, um sie dann zusammenzufügen, so daß Blumen und Verzierungen aller Art entstehen. Verhältnismäßig einfache Hohlgefäße, wie sie der Glasbläser an seiner Pfeife macht, Retorten, Kolben usw. kann der Porzellanarbeiter nicht ohne besonders hergerichtete Formen machen. Diese aus Gips hergestellten Hohlformen bestehen aus mehreren Stücken, wie bei Gips gezeigt.

Die Porzellanmasse wird mit mehr Wasser angerührt, so daß man »gießen« kann, und zwar wird in Formen gegossen, die auseinander genommen werden, nachdem die Hauptmenge des Wassers abgegeben ist, wobei die Porosität der Gipsform ihre Rolle spielt.

Auch kann man mit Hilfe von geeigneten Formen einzelne Stücke machen und diese zusammensetzen, solange die Masse plastisch ist und mehrere Stücke sich verbinden, z. B. zwei Hälften einer Retorte, die genau passen. Alle fertig geformten Gegenstände sind dann zunächst in besonderen Räumen vollkommen lufttrocken zu machen. Nachher erhalten sie den »ersten Brand«.

Wie man zu unterscheiden hat zwischen Masse und Glasur, so sind mindestens zwei Brände, zuweilen noch mehr, hintereinander anzuwenden. Der erste Brand findet bei etwa 900° statt; man kommt dem Schmelzpunkt des Silbers (960°) nahe.

Der zweite Brand findet bei erheblich höherer Temperatur statt, ein dritter oft wieder bei niedrigerer Temperatur. Kurz beim Brennen des Porzellans sind verschiedene und hohe Temperaturen herzustellen. Im ganzen ergibt sich dasselbe Verhältnis wie beim Glase, aber natürlich im einzelnen viel Besonderes.

Zunächst ist über die zu erhitzenden Massen noch folgendes zu bemerken. Die lufttrockenen sowohl wie die einmal gebrannten, die sogenannten »verglühten« Geschirre sind außerordentlich brüchig; man

muß denselben also Halt und Schutz geben durch sogenannte Kapseln. Auch würde die weiße Farbe durch Ruß und Staub leiden, die Geschirre würden bei dem stärkeren Brande sich verbiegen, wenn diese Kapseln nicht geschlossen und der Form angepaßt wären.

Aus diesen Gründen verlangt jedes größere Stück, z. B. jeder Teller, seine besondere Kapsel. Kleinere Grundflächen, wie diejenigen der Untertassen, gestatten ein Zusammenstellen in Zylindern mit Hilfe von »Pinnen«, wobei die Löcher nach dem Einsetzen durch Lehm verstopft werden. Immerhin wird der Betrieb dadurch umständlich und das Verfahren zeitraubend.

Nach dem ersten Brande findet man die Modellierung vollständig erhalten. Die Zusammenziehung hat zwar stattgefunden, aber ohne irgendeinen Schmelzvorgang und deshalb ohne Veränderung, trotz Verkleinerung der in erwähnter Weise vor dem Verbiegen geschützten Form.

Man bezeichnet sie im Betriebe als die »verglühte Porzellanware«. Damit soll nicht etwa etwas Verdorbenes bezeichnet werden. Es gibt aber insofern viel Ausschuß, als diese schwach gebrannten Produkte sehr brüchig sind. Sie haben außerdem eine Eigentümlichkeit, welche sie unbrauchbar macht: sie sind porös wie die Gipsabgüsse und nehmen nicht nur Wasser, sondern auch Öl und mit diesen Flüssigkeiten andere Stoffe in einer durch Waschen nicht zu beseitigenden Weise auf. Den Gegenständen muß also nicht nur mehr Festigkeit, sondern auch eine andere Oberfläche gegeben werden. Das letztere namentlich, die Herstellung einer anderen Oberfläche, macht diesen Abschnitt und die folgenden anderen Brände nötig.

Die größere Festigkeit erzielt man durch stärkeres Glühen. Der zweite Brand erfolgt bei einer Temperatur von etwa 1450°, so daß der Feldspat schmilzt, während der Kaolin unverändert bleibt.

Wenn also, wie angenommen, der Feldspat ein Viertel der Masse ausmacht, so schmilzt dieses Viertel in den Poren der übrigens unverändert bleibenden festen Masse; das Ganze gewinnt Halt und Festigkeit ohne wesentliche Formveränderung und wird dicht auf der Oberfläche. Das ist »Biskuit«, zweimal gebrannte Ware.

Die Schönheit und Dichtigkeit der Oberfläche des Porzellans hat aber auch dieses brauchbare Erzeugnis noch nicht. Dazu kommt man nur, wenn vor dem zweiten Brande die Glasur aufgetragen wird.

Die Glasur schmilzt dann in dem schärferen Feuer, ebenso wie der Feldspat in den Poren der Masse. Infolgedessen überzieht sich die fein modellierte, weiße Ware mit einem durchsichtigen Glase, einem glänzenden, glatten Überzuge; sie wird Porzellan, eine aus mehreren Schichten, aus Masse und Glasur bestehende Ware.

Das Aufbringen der Glasur wird nun gerade dadurch, daß die verglühten Geschirre sehr porös sind und Wasser einsaugen, erleichtert. Bringt man die in Wasser aufgeschlämmte Glasur auf, so wird das Wasser eingesaugt und bleibt eine Glasurschicht haften, die man mit dem Messer oder Nagel ritzen kann.

Um das Geschirr mit Glasur zu versehen, führt man gewöhnlich in die aufgeschlämmte Glasur mit raschem Griffe ein; dann bleiben natürlich die Stellen unglasiert, wo man angefaßt hat. Man faßt deshalb einen Teller von der Rückseite, eine Kanne vom Boden usw. In schwierigeren Fällen, bei sehr feinen und zerbrechlichen Gegenständen kann man auch mit Glasur begießen oder bestäuben.

Die mit Glasur versehenen Gegenstände kommen dann wieder in ihre Kapseln und mit diesen in strengeres Feuer, etwa 1450°. Die Glasurmasse bildet dann, indem sie schmilzt, eine glatte Schicht auf der Oberfläche.

Für beide Arten des Feuers diente früher ganz allgemein eine Ofeneinrichtung, welche als richtiger Vorläufer der Gasfeuerung anzusehen ist und erkennen läßt, wie man auch ohne die neueren Mittel so hohe Temperaturen, wie hier erforderlich sind, herstellen und lange erhalten konnte und kann.

Solche ältere Ofeneinrichtung ist auch jetzt noch für kleinere Betriebe, für Darstellung gewisser Glasuren usw. gebräuchlich. Sie besteht aus mehreren übereinander angeordneten Abteilungen und hat die Eigentümlichkeit, daß die Feuerungen in bestimmter Weise um die unterste Abteilung geordnet sind. Da nun die Luft nur durch diese Feuerungen zutritt, also vorgewärmt wird, so stellt sich tatsächlich in dem unteren Raume eine Gasfeuerung her, weil dort heißes Kohlenoxyd mit heißer Luft zusammentrifft und verbrennt. Der unterste Raum ist der »Scharffeuerraum«; darüber liegt die Verglühkammer. Weiter oben befindet sich eine große Haube, in der schon starke Abnahme der Temperatur zu konstatieren ist; sie dient zum Brennen und Ausglühen der Kapseln.

An diesen Vorläufer schließt sich nun die richtige Gasfeuerung in Form der neueren Porzellanöfen an. Als wesentliche Teile einer solchen Feuerung wurden Gasgeneratoren und Wärmespeicher bezeichnet.

Es ergibt sich nun eine besondere Art der Ersparnis, insofern man nicht nötig hat, Wärmespeicher eigens herzustellen; sie sind vielmehr in diesem Zusammenhange von selbst gegeben, wenn man bedenkt, daß große Massen von Kapseln mit den darin befindlichen Geschirren auf 1000 und 1450° erhitzt werden, und daß man diese Massen nachher abkühlen muß.

Der Ofen selbst, in welchem der Glühprozeß vorgenommen wurde, ist ein großer Wärmespeicher, und es hat kein Bedenken, ihn als solchen zu benutzen, d. h. Generatorgas oder Luft über die Kapselstöße hinzuleiten; denn die Geschirre selbst sind geschützt und werden dadurch in keiner Weise geschädigt.

Natürlich erfordert dies eine besondere Einrichtung. Infolgedessen sieht ein Porzellanofen neuerer Art ganz anders aus wie der Ofen für Glas. Die Grundsätze, nach denen man die erforderlichen Temperaturen herstellt, sind aber dieselben, wie man leicht erkennt.

Um die Wärme der Kapselstöße zum Vorwärmen der Verbrennungsluft zu benutzen, zerlegt man den Ofen in eine Anzahl von Kammern und verbindet jede Kammer in leicht abzusperrender Weise mit den Generatoren, der Luft, den Nachbarkammern und mit dem Schornstein. Der Erfolg ist, daß in jeder Kammer geglüht werden kann, und daß Kammer für Kammer nachher mit anderen derartig verbunden werden kann, daß sie ihre Wärme an Luft oder Gas abgibt, d. h. wie ein Wärmespeicher zur Geltung kommt.

Die Arbeit mit einem solchen Ofen stellt sich daher wie folgt dar.

Wenn einige Kammern durch den fortlaufenden Betrieb heiß geworden sind, stellt man in anderen die erforderliche Temperatur nach den Grundsätzen der Gasfeuerung her.

Im einfachsten Falle geschieht dies so: man entnimmt das Gas unmittelbar vom Generator, also heiß, und läßt die Luft durch Kammern, die durch den Betrieb in Wärmespeicher verwandelt sind, streichen. Heißes Gas und heiße Luft treten zusammen, entzünden sich sofort und geben, was man braucht.

Im weiteren Betriebe läßt sich dies beliebig variieren, auch kann man die Hitze der Verbrennungsgase noch zum Vorwärmen benutzen, statt sie gleich zum Schornstein zu führen.

Deshalb wird das Bild eines richtig für den Betrieb hergestellten Porzellanofens neuerer Art sehr verwickelt. Man sieht an den Kammern viele Einrichtungen für Zutritt und Austritt von Luft, von Gas und von Verbrennungsprodukten. Dies kann nur durch eingehendes Studium einer Beschreibung erkannt werden.

Schließlich ist zu wiederholen, was bei dem Glasofen zuerst gesagt wurde, nämlich daß alle diese Einrichtungen wesentlich besser würden, wenn wir Sauerstoff an Stelle von Luft verwenden könnten. Denn es wird ja sehr viel Wärme unnütz verwendet, um die große Menge des Stickstoffes, die durch den ganzen Betrieb mitzunehmen ist, auf die erforderlichen hohen Temperaturen zu bringen, und die ganze

Anlage würde sehr viel kleiner, wenn man diesen Ballast ausscheiden könnte.

Daß aber auch hier die Bedingungen zur Herstellung und zur Unterhaltung hoher Temperaturen und verschiedener Grade gegeben sind, ist klar.

Tatsächlich wird in den Porzellanöfen die Temperatur von etwa 1450° bis zu einer Dauer von 18 Stunden erhalten. Außerdem kommt die erwähnte Temperatur von 900° und weiter zu besprechende Temperaturen in Anwendung.

Es stellt sich also wieder die Aufgabe, verschiedene Temperaturen herzustellen und natürlich auch zu messen. Was die Messungen betrifft, so ist durch einen deutschen Technologen, Seger, ein großer Fortschritt bewirkt worden durch die Einführung der nach ihm benannten Segerkegel, welche bedeutend leichter anwendbar sind als alle bekannten Pyrometer.

Die Segerkegel bestehen aus Silikaten, deren Schmelzpunkt mit Hilfe aller zur Verfügung stehenden Mittel ein für allemal genau bestimmt ist. Von solchen Silikaten sind nun etwa sechzig verschiedene im Gebrauch.

Man formt daraus Tetraeder von allmählich abnehmender Schmelzbarkeit. Eine richtige Zusammenstellung solcher Tetraeder wird in den Ofen eingesetzt, so daß man sie von außen durch eine Glimmerplatte beobachten kann. Wenn die Hälfte der Tetraeder niedergeschmolzen ist, während die andere Hälfte noch steht, hat man die Temperatur, welche dem Schmelzgrade des zuletzt niedergebogenen Tetraeders entspricht.

Auch ein einzelnes dieser Tetraeder gibt schon einen Anhalt. Man weiß, wenn es niedergeschmolzen ist, daß eine gewisse Temperatur erreicht wurde; aber man ist nicht so sicher, daß sie nicht überschritten wurde wie bei der ganzen Reihe.

Im ganzen hat sich diese Messung so eingebürgert, daß man allgemein sagt, man heizt bis zu Segerkegel Nummer soundso.

Zum Beispiel gibt Nr. 0,22 den Anhalt für das zu besprechende Schmelzen der Porzellanfarben, Nr. 16 für Porzellan und Zement, Nr. 42 für Prüfung der Tonarten auf Feuerfestigkeit, d. h. darauf, daß sie bei den anzuwendenden Temperaturen nicht erweichen.

Auch bei den Porzellanwaren mit Glasur ist die Abkühlung zu regeln wie bei Glas; sie dauert mehrere Tage.

Nach dem Glühprozesse dauert die Abkühlung mehrere Tage. Man begreift also die Schwierigkeit der Arbeit bei älteren, weniger leicht und sicher zu regulierenden Einrichtungen.

Das so hergestellte weiße Porzellan ist, wie aus dem Ganzen hervorgeht, ein aus mehreren Schichten bestehendes Erzeugnis, welches die Feinheit seiner Form der Plastizität des in der Masse enthaltenen Kaolins verdankt, den Glanz und die Festigkeit seiner Oberfläche der Glasur.

Diese Glasur war dem Kaolin bezüglich der Ausdehnung so anzupassen, daß sie keine Risse bekam. Infolgedessen ist die Oberfläche so dicht wie ein geschmolzenes Doppelsilikat.

Sie ist ferner chemisch so unveränderlich wie dieses Silikat und endlich vollkommen unschädlich, wenn etwa mechanisch beim Gebrauche Angriffe erfolgen und kleine Partikel sich den Speisen oder Getränken beimischen. Alles dies ist wesentlich.

Mit der Eigentümlichkeit, aus mehreren Schichten in zwei aufeinanderfolgenden Bränden hergestellt zu werden, ist nun die Möglichkeit von zweierlei Verzierungen verbunden. Ihrem Wesen nach entsprechen die Verzierungen des Porzellans durch Farben denjenigen der Glasmalerei. Sie kommen dadurch zustande, daß farbige Glasflüsse aufgeschmolzen werden.

Man kann aber die Farben aufbringen:

1. auf das poröse, aus dem ersten Brande hervorgehende Geschirr und sie dann mit der Glasur bedecken. In diesem Falle liegt die Verzierung nach dem zweiten Brande unter der Glasur. Sie ist nicht so erhaben, daß man sie fühlen könnte; sie scheint nur durch, weil die dünne Schicht der Glasur durchsichtig ist. An der Widerstandsfähigkeit des Porzellans im chemischen Sinne ist dadurch nichts geändert; denn den äußeren Angriffen steht nach wie vor die Glasur gegenüber. Es ist aber klar, daß nicht alle bei dem Glase anzuwendenden Farben in dieser Weise zu gebrauchen sind. Denn es handelt sich erstens um eine Temperatur von 1400° während längerer Zeit. Dadurch werden viele Farbstoffe verändert oder verflüchtigt. Außerdem wurde das Glas in vielen Fällen selbst durch den Farbstoff gefärbt, und die Glasur ist etwas Ähnliches wie Glas. Sie soll aber klar bleiben, und die farbige Zeichnung soll ebenfalls deutlich bleiben, wenn sie auch etwas an den Rändern ausfließt. In der Tat ergibt sich, daß im ganzen nur wenig Farbstoffe für diese solide Art der Verzierung geeignet sind. Außerdem kann man nun

2. Farben auf das fertige Porzellan bringen und sie anschmelzen wie auf Glas. Dies geschieht dann durch einen dritten, mäßigen Schmelzprozeß in Muffeln und ist leicht durchzuführen. Dabei kommt natürlich eine größere Zahl von Farbstoffen, die mäßige Hitze ver-

tragen, in Gebrauch. Namentlich lassen sich buntere Verzierungen herstellen, weil die Farben bei der mäßigen Hitze nicht ineinanderfließen.

Zugleich aber werden leicht Verzierungen hervorgerufen, deren Widerstandsfähigkeit zweifelhaft ist. Man muß also prüfen. Wenn die Farben in dünner Schicht aufgetragen und gut aufgebrannt sind, so daß man sie nur mit Mühe als besondere Schicht fühlen kann, wird eine mittlere Haltbarkeit zu erwarten sein. Sind sie aber dick und ungleichmäßig aufgeschmolzen, so hat das vielleicht künstlerisch bessere Wirkung und ist für rein dekorative Gegenstände gut. Gebrauchsgegenstände werden aber solche Verzierungen nicht lange unverändert behalten. Ein Teller, der gebraucht und gereinigt wird, gibt schon infolge der Reibung, also auf mechanischem Wege leicht vortretende Teile ab.

Außerdem ist natürlich in beiden Fällen das chemische Verhalten zu beobachten; denn der Schutz durch die Glasur fehlt. Wasser, wenn es heiß ist, Essigsäure und andere Bestandteile der Speisen können auf die Farbstoffe allmählich einwirken. Deshalb liegt ein grundsätzlicher und wesentlicher Unterschied bezüglich der Farben für Porzellan vor.

Man hat erstens Scharffeuerfarben und zweitens Muffelfarben. Die Scharffeuerfarbe par excellence ist das blaue Kobaltsilikat. Es gibt seine Farbe immer in derselben Weise zu erkennen. Man kann es sogar der Porzellanmasse beimischen; der Prozeß des Verglühens hat ebensowenig Einfluß wie derjenige des Aufschmelzens der Glasur; die ganze Platte erscheint unter der Glasur blau, soweit eben die Zumischung stattgefunden hat.

Bei den anderen Farben sind meistens gewisse Einschränkungen zu machen; es gelten aber als Scharffeuerfarben Silikate von Chrom (grün), Eisen (rot bis rotbraun), Mangan (braun), Nickel (olivengrün). Ferner ist Titanoxyd für Gelb zu benutzen, Goldpurpur für Rosa, Iridium sowie Platin für Grau bis Schwarz, auch Uranoxyd für Schwarz.

Viel reicher und glänzender ist die Farbenskala, die man bei niederer Temperatur auf der fertigen Glasur anschmelzen kann, ebenso wie bei der Glasmalerei auf der Glasplatte.

Dazu bedient man sich besonders hergerichteter, kleiner Öfen, der sogenannten Muffelöfen.

Die aus Kapselton gefertigte Muffel (vgl. die Figur 92) hat eine abnehmbare Wand, die nach Einsetzen der bemalten Waren verkittet wird. In der Wand ist eine Glimmerplatte, so daß man hineinsehen kann, und oben ein Abzugsrohr für die durch Verbrennen des Bindemittels der Farben entstehenden Dämpfe.

Die darin vorzunehmenden Brennarbeiten sind völlig unabhängig von der Herstellung des glasierten Porzellans und den dazu erforderlichen Temperaturen. Es handelt sich um einen dritten, vierten usw. Brand, der nur den Zweck hat, die Farben und andere Verzierungen auf der Glasur zu fixieren.

Die Temperaturen bei dem Muffelbetriebe werden also derartig bemessen, daß die Farben richtig anschmelzen, aber nicht geschädigt werden, vielmehr »im Feuer« richtig zur Geltung kommen. Dazu genügen Temperaturen von 600—900°, entsprechend dreizehn verschiedenen Segerkegeln. Dabei halten auch weniger einfach zusammengesetzte Farbstoffe, wie Chromate und Antimoniate, aus. Meistens sind es Borosilikate mit Metalloxyden, d. h. also gefärbte Gläser, die zur Anwendung kommen.

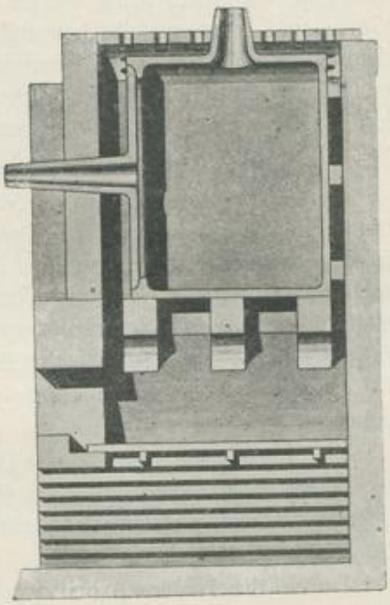


Fig. 92. Muffelofen.

Hauptsächlich entsteht:
Blau durch Kobaltverbindungen,
Grün durch Kupfer und Chrom,
Gelb durch Bleiantimoniat, Titanoxyd, Uranoxyd,
Gelbrot durch Eisenoxyd,
Rot (Pinkfarbe) durch chromsaures Zinnoxyd,
Karminrot durch Goldpurpur,
Violett durch Manganpräparate,
Braunschwarz durch Manganverbindungen,
Schwarz durch Uranoxyd, Iridium (Metall) sowie durch Oxyde von Kobalt, Kupfer, Eisen und Mangan,
Weiß durch Zinnoxyd.

Die Zubereitung der Farben ist eine äußerst sorgfältige. Zunächst schmilzt man zusammen mit Quarz, Borax und Mennige. Dadurch wird ein Bleiborosilikat gebildet und das farbengebende Metall tritt endweder mit in den Bestand dieses Silikats ein, oder es verschmilzt damit zu einer homogenen Masse.

Dann wird diese Masse in ein mehlfeines Pulver verwandelt. Dazu läßt man sie im geschmolzenen Zustande tropfenweise in Wasser fallen, um sie »abzuschrecken«, d. h. mürbe zu machen. Nachher folgt das Pulverisieren in geeigneten Trommeln wie beim Schwarz-

pulver. Doch sind hier sowohl die Trommeln wie die Kugeln aus Porzellan; sie werden in drehbare Behälter gelegt und mit diesen längere Zeit umgetrieben.

Endlich sind die Farbstoffe mit Terpentin oder anderem, ohne Rückstand verbrennenden Bindemittel aufzutragen und in der Muffel zu fixieren; es folgen meistens noch mehrere Brände, indem man die schwerer schmelzenden Farben zuerst aufbrennt, die leichter fließenden nachher.

Eine besondere Rolle bei der Verzierung des Porzellans spielt das Gold, und zwar metallisches mit seiner Naturfarbe, abgesehen von dem durch Goldpräparat erzeugten Rosa oder Purpur. Auch das metallische Gold ist in der Muffel bei mäßiger Temperatur auf dem fertigen, glasierten Porzellan anzubringen, und zwar dienen dazu wesentlich zwei Verfahren.

1. Feuervergoldung. Man bringt das Gold mit geeignetem Bindemittel auf das Porzellan. Dann muß das Metall fein verteilt sein. Es wird entweder mit schwefliger Säure aus Goldsalzen ausgefällt und nachher mit etwa 25 % Quecksilberoxyd verrieben, oder man benutzt Blattgold, d. h. zu dünnen Blättchen geschlagenes Metall. Im letzteren Falle kann man die Abfälle der Buchbindereien benutzen, überhaupt Abfälle, die bei der Verwendung von geschlagenem Golde in anderen Industrien erhalten werden.

Das metallische fein verteilte Gold wird mit völlig verbrennlichen Bindemitteln angerieben, mit dem Pinsel aufgetragen und in der Muffel aufgebrannt. Es erscheint dann zunächst matt und wird mittels Achatstift usw. poliert.

Durch die letztere Arbeit werden die feinen Partikel des metallischen Goldes untereinander und mit dem Porzellan fest verbunden, so daß die sogenannte Feuervergoldung eine dauerhafte ist.

2. Außerdem kann man Goldchlorid, Schwefelgold oder Knallgold mit reduzierenden Mitteln in Terpentinöllösung auftragen und durch Einbrennen auf Porzellan erst die Reduktion des Metalls bewirken. Dies führt gleich zu »Glanzvergoldung«. Die letztere ist aber leichter durch feine Reibung wieder fortzunehmen als die erstere. Sie eignet sich also für rein dekorative Gegenstände, für Vasen u. dgl., aber nicht für Teller und andere Gebrauchsgegenstände.

Dieser Unterschied ist bezüglich der Farben auf Porzellan schon gemacht worden und tritt bei der Vergoldung in den Vordergrund.

Die große Zahl der Farbenverzierungen und der Vergoldungen auf Porzellan ist meistens nach einmal hergestelltem Muster zu verviel-

fältigen; abgesehen von einzelnen Kunstwerken handelt es sich meistens um Dutzende von gleichen Objekten, und zwar:

1. mit einfarbigem Muster, welches im Scharffeuer unter der Glasur eingebrannt wird. Dazu wird das Muster in Stahl graviert, wie früher für Bilder angegeben. Wie dieses Bild auf Papier übertragen wird, indem man eine für Papier passende Farbe in die Vertiefungen der Stahlplatte sorgfältig hineinbringt und dann durch Pressung auf Papier überträgt, so daß ein »Stahlstich« entsteht, so kann von dem Papier auf Porzellan übertragen werden, wenn passende Farben benutzt werden. Dazu ist nur ein dünnes und vollkommen verbrennendes Papier anzuwenden. Mit diesem nimmt man also das Bild auf, welches in eine Stahlplatte, in einen lithographischen Stein usw. eingraviert wurde und mit Porzellanfarbe bedeckt ist. Dann wird das Papier mit der noch feuchten Farbe, z. B. Kobaltsilikat und Terpentinöl, und zwar mit der Farbenseite auf verglühtes Geschirr gelegt und haftet dort gleichmäßig an.

Bei geeignetem Brande, der in einer Muffel vorgenommen wird, verbrennen das Papier und das Terpentinöl oder anderes Bindemittel, während die Farbe genügend am Porzellan haftet, um das Auftragen der Glasur zu gestatten und dann das Scharffeuer zu ertragen, in dem sie blau wird.

So werden Dutzende von Tellern mit genau gleichem Muster angefertigt; so erklärt sich der Vorzug blauer Verzierung.

Ebenso kann man für Muffelfarben und für Gold, das auf der Glasur anzubringen ist, Schablonen und andere Mittel der Vervielfältigung benutzen, photographische Bilder übertragen usw.

Sogar gewisse Fehler des Betriebes haben zu Verzierungen geführt, z. B. der Umstand, daß die Glasur Risse bekommt, wenn sie der »Masse« nicht angepaßt ist. Man kann absichtlich Glasur von abweichenden Ausdehnungskoeffizienten anwenden, dadurch eine gesprungene Oberfläche herstellen, muß diese aber mit glatter Schicht überschmelzen, um »Craquelé« zu bekommen. Ebenso kann man die Farben so leicht schmelzbar herstellen, daß sie etwas ineinander übergehen. Dann entstehen unsichere und phantastische Dekorationen, auch alle Arten von Übergangsfarben, wenn man zweierlei oder mehr übereinander aufträgt: »flammartige« Bilder.

Natürlich sind dies Mittel, die nur bei künstlerisch richtiger Verwendung guten Erfolg haben. Dem Bedürfnis, etwas Neues zu bringen, ist aber, wie aus diesen Andeutungen hervorgeht, auch bei dem Porzellan in mancherlei Weise zu entsprechen.

Auch hier gibt es »Mode«, wie bei Anwendnng von Farbe und Verzierung überhaupt. Diesem Bedürfnis nach Neuem entsprechen auch die kristallinischen Glasuren, welche wie Eisblumen aussehen. Sie werden mit Hilfe von Titanoxyd oder von Zinksilikat hergestellt. Doch ist erforderlich, das Zinksilikat mit oxydierender Flamme auf das fertig glasierte Porzellan aufzubrennen. Dies geschieht in einer Muffel, welcher durch Schamotteröhren beständig Luft zugeführt wird. Man schmilzt solche Glasuren, die vorher fertig gemacht sind, und läßt sie durch feine Öffnungen auf die zu verzierende Vase überfließen.

---

Das Porzellan ist im ganzen nur ein Beispiel für diejenigen, hauptsächlich aus Aluminiumsilikat bestehenden Produkte, die man Tonwaren nennt. Es ist weder die älteste noch die künstlerisch am meisten vollendete Tonware. Aber es war als Muster voranzustellen, weil bei seiner Darstellung von dem reinsten Ton ausgegangen wird und demgemäß einfache Verhältnisse und bestimmte Regeln den ganzen Betrieb beherrschen.

Auf dieses Muster kann man sich nun beziehen, um einige allgemeine Andeutungen bezüglich der übrigen Tonwaren zu geben. Solche wesentlich aus Aluminiumsilikat bestehende Produkte sind:

1. Gegenstände des allgemeinen Gebrauchs: Mauerziegel, Tonröhren, Töpfergeschirr usw.,
2. künstlerisch geformte Tonwaren: Terrakotta, Fayence, Majolika usw.

Gebrannte Ziegel sind wohl das älteste Erzeugnis dieser Art; man kann deren Herstellung schon in Zeiten, die um viele Tausende von Jahren zurückliegen, annehmen. Auch die künstlerische Verzierung von Tonwaren hat schon im Altertum stattgefunden und im Mittelalter hohe Vollendung erreicht, namentlich in Italien, und zwar in einer von dem Porzellan unabhängigen Weise.

Im ganzen also werden seit langer Zeit aus Ton sehr wichtige und sehr hochstehende Erzeugnisse gemacht.

Der in so vielfältiger Weise benutzte Ton ist meistens von dem Kaolin verschieden. Weißer und sich weiß brennender Ton dient außer für Porzellan nur für Nachahmungen des Porzellans, die weniger hohe Temperatur erfordern, und für andere Verwendung, z. B. für Tonpfeifen, schwach gebrannte, unglasierte, poröse Waren. Der demgemäß mit dem Namen »Pfeifenton« belegte, sich weiß brennende Ton enthält viel mehr Kieselsäure als Kaolin, z. B.:

74 % Aluminiumsilikat,
25 % Quarz,
1 % andere Bestandteile.

Infolgedessen würde er im Scharffeuer weich werden. Man brennt ihn bei bedeutend geringerer Temperatur und erhält natürlich ein weniger festes Produkt als das entsprechende aus Kaolin und Feldspat hergestellte Biskuit, obwohl auch dieses unglasiert ist und sehr ähnlich aussieht.

Auffallender weichen andere Tonarten von Kaolin ab.

Die Hauptmenge des natürlich vorgefundenen und verwendeten Tones ist gefärbt. Er erscheint von Hause aus gelb, rot, braun und schwarz. Dies ist bei der geschilderten Entstehung des Aluminiumsilikats nicht wunderbar und beruht auf Beimengungen, die im Gewicht nicht unbedeutend sind, und die durch Schlämmverfahren oder durch andere Reinigung nicht zu entfernen sind. Sie beeinflussen daher die Eigenschaften des Tons, und zwar namentlich folgende:

1. die Plastizität. Das reine Aluminiumsilikat wird an Bildsamkeit von vielen anderen Tonarten übertroffen. Man kennt besonders plastische oder fette Tonarten, die für künstlerische Arbeit viel geeigneter sind als Kaolin.

Wenn man daher einen Bildhauer modellieren sieht, so wird man nicht finden, daß er mit weißem Kaolin arbeitet, obwohl sein Werk nachher in weißem Marmor auszuführen ist. Er hat grauen, roten oder sonst gefärbten Ton unter den Händen, und dieser enthält außer färbenden Bestandteilen auch schleimige, organische Stoffe, die ihn für das Modellieren besonders geeignet machen.

2. Nebenbestandteile des Tons beeinflussen ferner die Farbe, welche beim Brennen entsteht. Diese hängt davon ab, welches der Grund der natürlichen Färbung ist. Es können schwere Metalle, wie Eisen, als Silikate vorhanden sein, aber auch andere anorganische und organische Stoffe. Danach tritt beim Glühen gewöhnlich Veränderung der Farbe ein, und man sieht erst dann, ob der Ton nur für Produkte, bei denen es auf die Farbe nicht ankommt, zu verwenden ist, oder ob die beim Brennen entstehende Farbe als solche einen Vorzug hat, z. B. für Terrakotta.

3. Außerdem haben die Nebenstoffe noch einen nicht unwesentlichen Einfluß. Der Dichtigkeitszustand und die Festigkeit des Produktes hängen damit zusammen. Kaolin und andere Tonarten, die bei Weißglut nicht schmelzen, nennt man feuerfest. Es gibt aber viele, die bei

hoher Temperatur erweichen und dadurch eine dichte Oberfläche erhalten.

Während die Porzellanmasse durch den ersten Brand bei etwa 900° brüchig und porös wird, so daß etwa 1450° erforderlich sind, gibt es Tonarten (grauer Ton von Klingenberg am Main), die bei 1050—1200° vollständig dicht werden, und andere, die so viel schmelzende Bestandteile enthalten, daß die Masse bei dem ersten Brande nicht bloß dicht wird, sondern auf der Oberfläche schwach glasiert erscheint. Dies ist für viele Verwendungen zweckmäßig. Deshalb wird lehmhaltiger und kieselsäurereicher Ton als solcher gesucht und benutzt, für Hähne u. dgl.

Auch werden gewisse Beimengungen des Aluminiumsilikates beim Glühen so verändert, daß die Anzahl der Moleküle sich verringert und die Masse porös wird. Hat man z. B. ein Gemenge von Aluminiumhydrosilikat und Calciumkarbonat, so schwindet beim Glühen die Anzahl der Moleküle von 7 auf 5, indem Kohlensäure und Wasser entweichen, ohne weitere Einwirkung:

$$5\,Si_2O_9Al_2H_4 + 2\,CaCO_3 = 4\,Si_2O_7Al_2 + Si_2O_9Al_2Ca_2 + 2\,CO_2 + 10\,H_2O.$$

Es entstehen also Lücken. Die Masse bekommt die Beschaffenheit eines Filters und läßt Wasser durch.

Das Beispiel ist absichtlich übertrieben. Es brauchen nicht 7 : 5 Moleküle zu sein, damit der Erfolg eintritt.

Von diesem Erfolge aber macht man von alters her Gebrauch, weil die porösen Behälter, indem sie etwas Wasser durchlassen und zur Verdunstung bringen, den Inhalt lange Zeit kühl erhalten.

Bei Kenneh in Oberägypten findet sich ein solcher Ton, und noch heute werden daraus poröse Wasserkrüge hergestellt, die auf keinem Tisch in Kairo fehlen, ebenso wie sie auf dem Lande seit undenklicher Zeit verbreitet sind. Auch in anderen heißen Ländern ist diese Benutzung eine ganz allgemeine.

Also die Beschaffenheit des Tones, d. h. die Beimengungen des Aluminiumsilikates haben einen Einfluß auf die Plastizität, Farbe und Dichtigkeit, welcher zu bestimmter Benutzung führt und häufig die Glasur entbehrlich macht. Außerdem wird die Glasur auch absichtlich in anderer Weise hergestellt, als beim Porzellan.

Leichter im Feuer erweichende Tonarten können natürlich keine so schwer schmelzende Glasur aufnehmen, wie es der Kaolin tut, und viele gut zu modellierende, aber unschön in der Farbe bleibende Tonarten werden mit leicht schmelzenden, undurchsichtigen und weißen Glasuren überzogen.

Stellt man aber Glasuren her, die bei niedriger Temperatur fertig schmelzen und durchsichtige Gläser bilden, so lassen sich wieder mehr Unterglasurfarben anwenden, wie es z. B. bei dem Weichporzellan geschieht.

Dadurch kommt im ganzen eine große Mannigfaltigkeit der Tonwaren zustande. Um diese kurz zu charakterisieren, ist es am besten zu sagen: Das Porzellan, wie es besprochen wurde, ist eine Tonware, bei welcher Masse und Glasur gleiche Bedeutung haben. Daran schließen sich naturgemäß zwei große Gruppen von Erzeugnissen, die im wesentlichen dieselbe Art von Rohstoffen zur Grundlage haben und in ähnlicher Weise entstehen, an, nämlich:

1. Tonwaren, die gar keine Glasur haben, oder bei denen die Glasur Nebensache ist: Ziegel, Tonröhren usw., die im Großbetriebe unter Benutzung von Maschinen für den allgemeinen Gebrauch hergestellt werden;

2. Tonwaren, bei denen die Glasur und überhaupt Verzierung die Hauptrolle spielen: porzellanartige Produkte, Fayence, Majolika usw.

Zu der ersten Gruppe gehören naturgemäß diejenigen Tonwaren, die man zuerst und mit den einfachsten Mitteln hergestellt hat. Denn die Anwendung von Glasuren setzt schon die Kenntnis von Tonwaren überhaupt voraus.

Die ältesten Baudenkmäler, von denen man nachweisen kann, daß sie aus Ziegeln gemacht wurden, sind in Ägypten aufgefunden. Namentlich ist dies der Belustempel, dessen Altar auf 12000 Jahre geschätzt wird. Die bekannten Pyramiden, z. B. diejenige des Cheops, bestehen aus natürlichen Steinen von bedeutender Größe. An der Pyramide des Asychis aber befindet sich eine Steintafel mit der Inschrift: »Halte mich nicht gering im Vergleich mit den steinernen Pyramiden; denn ich rage vor ihnen hervor wie Zeus vor den Göttern. Mit der Stange in den See stechend, sammelten sie, was von Schlamm an der Stange hängen blieb, strichen Ziegel daraus und erbauten mich auf solche Weise.«

Man sieht also, daß man schon damals passenden Ton auswählte. Man begnügte sich nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, mit dem Nilschlamm, sondern verschaffte sich in ziemlich mühsamer Weise geeigneten Ton aus Landseen.

Der gewöhnliche Ziegel ist eine poröse Tonware, die bis zum beginnenden Sintern gebrannt ist und keine Glasur hat. Der dazu benutzte Ton weicht von dem reinen Aluminiumsilikat so weit ab, daß letzteres in günstigen Fällen 75 %, meist aber noch weniger ausmacht.

Die übrigen 25 oder mehr Prozent kommen also sehr in Betracht und sind gewöhnlich Quarz, Feldspat, Kalk- und Eisenverbindungen, sonst auch Glimmer und andere Mineralien, wie Schwefelkies usw. Von diesen wirken Glimmer, Feldspat, Eisenoxyd und Kalk insofern günstig, als sie das Zusammensintern erleichtern, natürlich nur, wenn sie fein verteilt sind und der Menge nach so zurücktreten, daß die Plastizität des Tons nicht beeinträchtigt wird.

Kieselgerölle, grobe Stücke von Calciumkarbonat usw. wirken aber störend, weil sie sich beim Brennen aufblähen, während der Ton schwindet, so daß der Zusammenhalt des Ganzen gelockert wird. Viel Schwefelkies macht den Ton unbrauchbar, weil das Eisensulfid nachher in Eisenvitriol übergeht und auswittert. Solche Auswitterungen entstehen auch, wenn infolge des Vorhandenseins von Chlornatrium Reaktionen beim Brennen eintreten; es können dabei Chlorcalcium, Chlormagnesium und andere hygroskopische Salze entstehen. Diese verhindern dann das Festwerden des Mörtels, halten die Wand feucht und veranlassen die Ansiedlung von Algen und Pilzen, welche durch Fäulnis und Verwesung ungesund wirken.

Man muß also immer die Nebenbestandteile des Tons durch Analyse feststellen. Dann kommt die Frage, ob man korrigieren kann. Das geschieht einerseits durch Zusatz von Sand oder Silikaten, welche den Prozeß des Sinterns erleichtern, andererseits, aber selten, dadurch, daß man verschiedene Tonsorten miteinander vermengt oder grobe Stücke aussondert; auch wohl durch Schlämmen. Allgemein erfolgt die Zubereitung wie beim Porzellan: Durchkneten, bis die Masse völlig homogen ist, und Stehenlassen mit Wasser, wobei Erhöhung der Plastizität wohl durch Mitwirkung von Bakterien erfolgt.

Dann erst beginnt der Prozeß des Formens; dieser erfolgt im Großbetriebe schon lange nicht mehr von Hand, sondern durch Maschinen von mancherlei Art, deren Gemeinsames etwa wie folgt sich darstellt.

Um Ziegel gewöhnlicher Art zu formen, läßt man den Ton, der gleichmäßig durchgeknetet und vorgeschoben wird, aus einer Öffnung von viereckiger Form kontinuierlich vortreten. Es erscheint ein endloser, viereckiger Stab aus Ton, von dem man durch die allgemein anwendbare Schneidevorrichtung, d. h. mit straff gespanntem Draht, einzelne Stücke in Form der Ziegelsteine abschneidet.

Liegen nun mehrere solcher Öffnungen nebeneinander, so lassen sich auch mit jedem Schnitt mehrere Ziegel schneiden.

Die Figur 93 läßt das Hervortreten des Tons und die Art des Abschneidens der Ziegel erkennen. Links oben sieht man vier Ziegel zugleich abschneiden.

Sind in der Austrittsöffnung viereckige Stäbe aus Eisen derartig angebracht, daß sich der Ton um diese formen muß, indem er austritt, so bildet sich ein Stab aus Ton mit Höhlungen, aus dem man Hohlziegel schneidet. Ist die Austrittsöffnung rund, und hat man in derselben einen runden »Dorn«, so schiebt sich eine Röhre vor, die in beliebiger Länge abzuschneiden ist.

Man sieht also, daß einfache Formen, die für den täglichen Gebrauch unendlich oft zu wiederholen sind, alle in dieser Weise entstehen, und zwar sowohl massive wie hohle.

Was nun Ziegel betrifft, so haben alle Maschinen noch etwas Gemeinsames, nämlich die Größe der Formen für die Ziegel. Diese

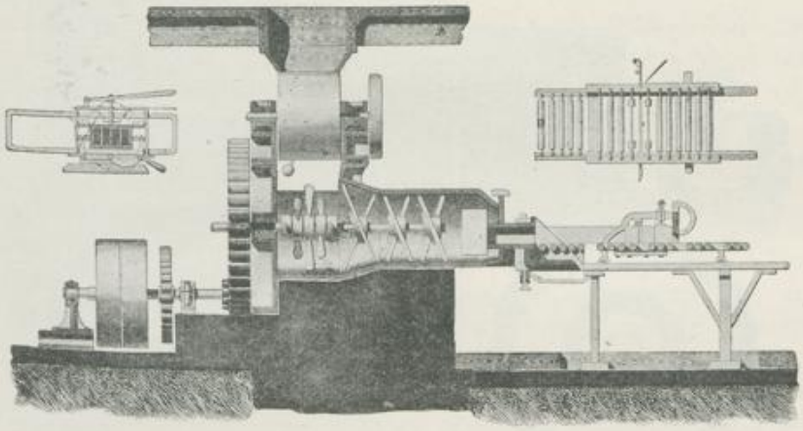


Fig. 93. Ziegelpresse mit Schneideapparat.

sind so bemessen, daß der gebrannte Ziegel in Deutschland »Normalziegel« ist, entsprechend den Maßverhältnissen von 25 : 12 : 6,5 cm. Dadurch bekommt es einen allgemein verständlichen Sinn, wenn man sagt: die Wand ist einen Ziegel (oder Stein) stark, zwei Ziegel stark usw.

Ebenso ausgebildet wie die Formerei ist dann das Brennen der Ziegel. Wie das Porzellan werden alle diese Tonwaren lufttrocken gemacht, bevor man sie brennt. Da sie aber viele Nebenbestandteile enthalten, so bekommen die Ziegel Risse, wenn man sie nachher plötzlich in die hohe Temperatur bringt, welche schließlich für die Sinterung erforderlich ist. Also stellt sich eine neue Aufgabe; die Hitze muß allmählich gesteigert werden. Dies erreicht man durch eine Art von Gasfeuerung in den »Ringöfen«.

Die Ringöfen zerfallen in eine große Anzahl von Abteilungen, 12—20, welche kreisförmig angeordnet sein können. Dies ist für die Erklärung am einfachsten; in Wirklichkeit ist die Anordnung jetzt meist, derjenigen des Porzellanofens entsprechend, eine ovale.

Die Art der Heizung ist diejenige einer Gasfeuerung. Wie aber schon bei dem Porzellanofen die Wärmespeicher nicht nach dem allgemeinen Schema der Gasfeuerung hergestellt waren, so ist hier das gleiche von den Generatoren zu sagen. Bei dem Ringofen hat man

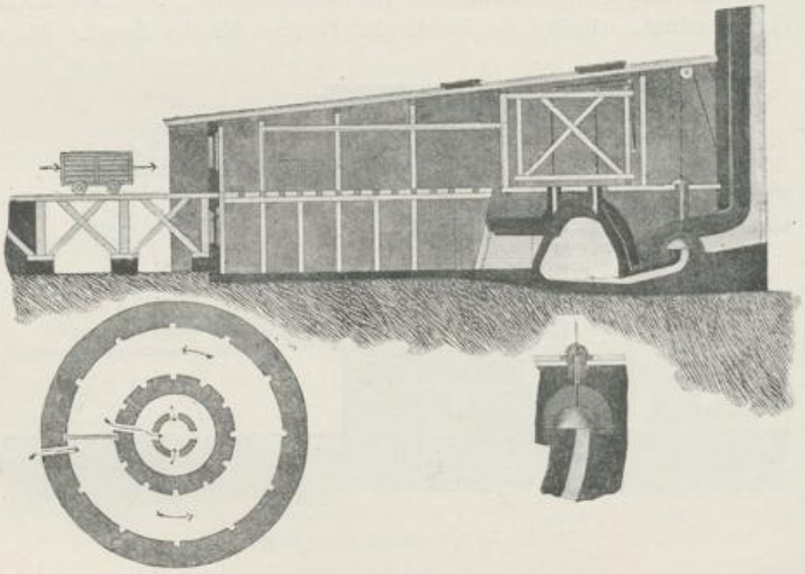


Fig. 94. Ringofen von Hoffmann.

keine besonderen Generatoren, und doch sind die wesentlichen Hilfsmittel der Gasfeuerung in Benutzung: 1. man heizt vor und zwar hauptsächlich die Luft; 2. man verbrennt kohlenoxydreiche Gase, die aus dem Brennmaterial selbst entwickelt werden.

Beides ist nicht mehr nach dem zuerst gegebenen Schema miteinander vereinigt, sondern mit Rücksicht auf den besonderen Zweck — allmähliche Steigerung der Temperatur — in folgender Weise bewirkt.

Sämtliche Abteilungen des Ringofens sind gleichartig gebaut und miteinander verbunden, jedoch so, daß jede einzelne von der anderen durch Papier oder eiserne Schieber getrennt werden kann (vgl. Fig. 94).

Diese Schieber spielen bei dem Betriebe ein große Rolle, weil

während des Betriebes zwar in allen Kammern Ziegel sind, aber Ziegel in sehr verschiedenen Zuständen, was die Temperatur betrifft.

Das Ganze zerfällt demnach in drei Gruppen:

1. die Ziegel sind fertig gebrannt und noch heiß, etwa 800° abgebend an Luft;

2. stark vorgewärmt, so daß sie die Erhitzung auf 1000° ertragen, ohne Risse zu bekommen;

3. lufttrocken, aber noch vorzuwärmen, und zwar durch den Strom der Verbrennungsprodukte.

Ist nun der Schieber niedergelassen vor der Abteilung der heißen, fertig gebrannten Steine und hinter der Abteilung der kalten, lufttrocknen, so verfährt man in folgender Weise:

1. Man öffnet die Tür da, wo fertig gebrannte Steine sind. Die Luft erhitzt sich also, indem sie über die heißglühenden Steine hinstreicht und kühlt die Steine gleichzeitig ab;

2. man streut Brennmaterial ein, wo die Steine schon stark vorgeheizt sind, so daß sie hohe Glut vertragen können, also in den mittleren Abteilungen des Ringofens. Dort werden also bei geringem Luftzutritt kohlenoxydreiche Gase erzeugt und die Steine nun fertig gebrannt;

3. man leitet die Verbrennungsgase über neu eingebrachte, nur getrocknete Steine, so daß diese vorgeheizt werden und die Gase erst dann zum Schornstein ziehen.

Da nun sämtliche Abteilungen ein Ganzes bilden, so finden keine schroffen Übergänge statt, sondern allmähliche Steigerung der Hitze. Das ist das Eigentümliche bald nach Beginn, wenn die fertigen Steine ausgeräumt und neue zum Brennen eingestellt werden. Entsprechend der veränderten Stellung des Schiebers findet nun Einstreuen des Brennstoffs an anderer Stelle und der Abzug der Verbrennungsgase an der nun am weitesten entfernten Stelle statt (vgl. Fig. 94 unten links).

Der Betrieb wird also ein ununterbrochener, der Herstellung eines großen Verbrauchsgegenstandes entsprechend. Man macht in jedem Ringofen täglich Tausende von Steinen fertig, in den größten Ziegeleien mit wenigen Öfen 30—40 000 Steine.

Dabei ist das Maximum der allmählich zunehmenden Temperatur etwa 1000°, und dieses Maximum liegt stets an einer von der Arbeitsöffnung entfernten Stelle.

Von den so hergestellten Ziegeln verlangt man in erster Linie Festigkeit und Dauerhaftigkeit, während die Verzierung nur etwas Nebensächliches ist. Aber die Verzierung ist auf Produkten aus Ziegelton

anzubringen, und dadurch wird der Übergang zu Tonwaren gemacht, die bedeutend höher stehen, obwohl sie immer noch ohne Glasur sind.

Dies sind mit der Hand geformte oder auf Formen abgezogene Tonwaren, die eine gewisse Farbe zeigen, z. B. Terrakotten (Terra cotta bedeutet gebackene Erde).

Der Ton dafür ist sorgfältig geschlämmt und häufig zur Erzielung einer gewissen Farbe besonders hergerichtet; man mischt dunkelbrennenden mit hellbrennendem Ton oder setzt Eisenhammerschlag, Braunstein usw. vor dem Brennen zu, so daß rote und braune Farbe entsteht. Die nach Art des Porzellans geformte und gebrannte Masse liefert nicht nur Figuren und Reliefbilder; sie dient in größerem Umfange für Bauornamente der verschiedensten Art.

Dadurch kommt man schon ziemlich weit. Aber eigentliche Kunstwerke auf dem Gebiete der Keramik kommen erst mit Hilfe von Glasuren zustande. Dieses Hilfsmittel ist also jetzt in eingehender Weise zu bezeichnen.

In der Tat ist beim Porzellan nur eine besondere Art von Glasur, und zwar eine durchsichtige erwähnt; es gibt aber viele und namentlich undurchsichtige, weiße und farbige Glasuren. Undurchsichtige Überzüge machen natürlich die darunter liegende Masse unkenntlich. Während die durchsichtige Glasur des Porzellans Kaolin durchscheinen läßt, bewirkt eine undurchsichtige Glasur, daß die Farbe und Beschaffenheit der »Masse« verschwindet, während die Glasur dem Ganzen ihr Gepräge gibt. Also muß man die Glasuren vor allem in durchsichtige und undurchsichtige einteilen.

Was die erste Gruppe betrifft, so ist neben der Porzellanglasur noch eine durchsichtige zu erwähnen, die zufällig auf dem Ton selbst zustande kommt. Kieselreicher Ton selbst bildet eine Glasur, wenn ihm Alkalien in geeigneter Weise zugeführt werden. Solchem Aluminiumsilikat fehlt ja nur Alkali, damit sich wieder Feldspat bildet, und dieser schmilzt wie ein Glas.

Deshalb bildet man häufig und mit gutem Erfolge eine Glasur, indem man Kochsalz während des Brandes im Ofen aufstreut. Dabei bleibt dann der gelbe und braune Ton erkennbar wie der Kaolin unter der Porzellanglasur.

Anders stellt sich die Sache bei der Anwendung von undurchsichtigen Glasuren. Dann wird der Ton zum Träger einer völlig anders erscheinenden Substanz. Dies geschieht in der einfachsten Weise, wenn man Platten aus gewöhnlichem Ton herstellt und mit weißer oder farbiger Glasur bedeckt. Dann erscheint die so hergestellte »Ofenkachel« wie Porzellan; sie ist aber ihrem Wesen nach etwas ganz

anderes. Dasselbe geschieht, wenn man gewöhnliche, aus geringem Ton geformte Töpferwaren mit irgendeiner farbigen Glasur bedeckt.

Überhaupt sind dadurch zwei Mittel an die Hand gegeben, welche zu einer Wirkung zu vereinigen sind, nämlich erstens die Plastizität des gewöhnlich gelben oder braunen Tons, welche es leicht möglich macht, naturfarbige Form herzustellen und ferner Belebung und Verzierung dieser Form durch Glasuren.

Diese Mittel sind vom Kunsthandwerk und von Künstlern von jeher benutzt. Für das erste geben Beispiele: alte Perlen und Zierrat aus glasiertem Ton, neue Perlen mit Schmelz und Tonplatten mit Muster jeder Art. Höher stehende Kunstarbeiten sind zuerst für den Kultus in gleicher Weise hergestellt worden: Götterbilder und symbolische Figuren, namentlich ägyptischen Ursprungs, mit feiner, aber außerordentlich widerstandsfähiger Glasur, die zum Teil Jahrtausende alt sind. Man erkennt an jeder kleinen Verletzung den plastischen Ton von brauner Erdfarbe, der die Hauptmasse bildet, und es ist festgestellt, daß die feine, harte Glasur aus Kieselsäure, Alkali und einem Oxyd der schweren Metalle (oder mehreren solchen Oxyden) besteht.

Bei diesen alten Arbeiten spielt die Handgeschicklichkeit eine große Rolle. Man nimmt an, daß die feine Schicht der Glasur mit dem Pinsel aufgetragen ist, nachdem man sie mit einem Firnis aus Wachs und Mastix zubereitet hatte.

In der gleichen Weise erklären sich viele künstlerisch hochstehende Arbeiten auf Ton, insbesondere die Glasuren auf Majolika und Fayencearbeiten des Mittelalters. Diese sollen ihre Bezeichnung dem Umstande verdanken, daß sie zuerst auf der Insel Majorka und in der Stadt Faënza in Oberitalien hergestellt wurden — mit einer gewissen Kunstfertigkeit, die Aufsehen erregte.

Sie sind die Typen von Arbeiten auf Ton, die in der ganzen Welt verbreitet sind und zum Teil sehr geschätzt werden. Das Wesen der Sache ist das gleiche; man erkennt auf der Rückseite oder auf dem Bruch den unschönen Ton, dessen Plastizität dem Künstler gedient hat. Darauf sind weiße und farbige Glasuren angebracht, ziemlich mangelhaft als solche, aber mit guter Gesamtwirkung.

Auch ist der gewöhnliche Ton mit einer weißen oder schwach gefärbten Glasurschicht überzogen und dann bemalt, so daß man erst glaubt, Porzellanmalerei vor sich zu haben. Diese Glasuren auf einem schneller erweichenden, nicht feuerfesten Ton sind aber meistens leicht schmelzende und weniger widerstandsfähige als die Feldspatglasur, für welche als Normalbestandteile gelten:

79 Teile $SiO_2$ (Kieselsäure)

21 Teile $\begin{cases} Al_2O_3 \text{ (Tonerde)} \\ K_2O \text{ (Kaliumoxyd)} \\ CaO \text{ u. } MgO \text{ (Calciumoxyd und Magnesiumoxyd).} \end{cases}$

Das entspricht ungefähr der Zusammensetzung eines Feldspats; eine solche Glasur wird daher richtig als »Spatglasur« bezeichnet. Sie schmilzt sehr schwer und paßt eben nur für eine im Feuer nicht nachgebende Masse, bei Herstellung eines im ganzen sehr widerstandsfähigen Produktes, wie es Porzellan ist.

Macht man eine solche Glasur undurchsichtig, indem man Zinnoxyd oder Calciumphosphat hinzufügt, so schmilzt sie natürlich noch schwerer, allerdings dann zu einem weißen Email. Im ganzen schmilzt sie so schwer, daß sie auf einem nachgiebigen, plastischen Ton zur Herstellung einer Majolikaarbeit nicht anzuwenden ist.

Darin liegt der Grund, weshalb sich neben der Spatglasur viele andere eingebürgert haben. Man hat ja keine Schwierigkeit, leichter schmelzende Glasuren herzustellen. Sobald mehr Alkali und außerdem passende Bleiverbindungen benutzt werden, bilden sich Bleisilikate; diese schmelzen, wie beim Glase gezeigt, ganz leicht, auch indem sie Zinnoxyd usw. aufnehmen. Deshalb sind fast alle neueren Glasuren, die dem Produkt ein gefälliges Aussehen geben, sowohl weiße als farbige: Bleiglasuren.

Diese haben nun eine wesentlich andere Zusammensetzung; z. B. hat eine Ofenkachelglasur:

auf 100 Teile $SiO_2$ (Kieselsäure)

84 Teile $\begin{cases} 11 \text{ „ } Al_2O_3 \text{ (Tonerde)} \\ 13 \text{ „ } K_2O+Na_2O \text{ (Kalium und Natriumoxyd)} \\ 60 \text{ „ } PbO \text{ (Bleioxyd)} \end{cases}$

und außerdem 34 „ $SnO$ (Zinnoxyd).

Eine solche Glasur mit hohem Alkali- und Bleigehalt ist natürlich lange nicht so haltbar wie die Spatglasur. Dieser Unterschied wird kaum bemerkt bei Gegenständen, die nur den Angriff der Atmosphärilien auszuhalten haben, aber nicht eigentlich gebraucht werden. Es muß schon eine mit Blei überladene oder sonst ganz unrichtig zusammengesetzte Glasur sein, die auf einer fest angebrachten Platte dem Angriff der Atmosphärilien nachgibt, z. B. auf einer Ofenkachel.

Ebenso hat die Sache keine Bedeutung bei Kunstgegenständen, weil man damit vorsichtig umzugehen pflegt. Wohl aber hat die Angreifbarkeit ihre Bedeutung bei Gebrauchsgegenständen, und doch wird

gerade für diese nicht am wenigsten Gebrauch von solchen Glasuren gemacht. Wie man sieht, geben sie einer geringen Tonware das Aussehen von Porzellan. Es liegt also nahe, mit diesem Hilfsmittel Teller und Tassen, überhaupt alle aus Porzellan herzustellenden Gebrauchsgegenstände nachzuahmen.

Das geschieht in größtem Umfange, indem man Pfeifenton, der von Kaolin zu unterscheiden ist, schwach brennt und mit Bleiglasur überzieht. Dies sind leichte Arbeiten im Vergleich mit den für Porzellan auszuführenden; demgemäß erhält man ein minderwertiges Produkt.

Die Täuschung wird dadurch vollständiger, daß man vom Porzellan übernommene Verzierungen anbringt. So kommt die große Masse der porzellanartigen Produkte zustande, die man als Steingut, Steinzeug, Weichporzellan oder Frittenporzellan usw. bezeichnet. Diese Produkte sind erstens brüchiger als Porzellan, weil die Masse anders zusammengesetzt oder nicht so hart gebrannt ist, auch nicht so hell klingt, zweitens chemisch veränderlicher, weil die Glasur, die Verzierung oder beides, viel Alkali und Blei enthält. Infolgedessen werden viele schon durch häufige Wirkung von heißem Wasser verändert, viele durch Essig oder andere, in Speisen oder Getränken enthaltene Säuren.

Auch ist es klar, daß solche Glasur den chemischen Prozessen, die man in Tiegeln und Schalen aus echtem Porzellan ohne Bedenken vornimmt, nicht standhalten würde. Es wird bei höherer Temperatur eine je nach der chemischen Natur der Präparate verschiedene Reaktion auf die ziemlich veränderliche Substanz der Glasur eintreten.

Deshalb ist es zunächst wesentlich festzustellen, wo Blei vorhanden ist; denn als Verzierung kommen bleihaltige Farben auch auf Porzellan vor. Diese Unterscheidung wird dadurch ermöglicht, daß Blei durch Reduktion ausgeschieden wird, wenn man die Bleisilikate erhitzt und Wasserstoff überleitet.

Gegenstände, welche Bleiglasuren haben, werden also bei dieser Probe auf der ganzen Oberfläche dunkel, während nur schwarze Stellen entstehen, wenn mit bleihaltigen Farben Verzierung hergestellt ist. Dann folgt die genauere Untersuchung auf Alkali und Blei.

Mit der Anwendung dieser Bleiglasuren ist auch wohl eine Schädigung verbunden, so daß man bleifreie Produkte »Gesundheitsgeschirr« nennt. Dabei ist jedoch nicht an den Gebrauch zu denken, weil die Menge der jedesmal abgehenden Substanz zu gering ist. Es handelt sich um das Verstäuben der feingepulverten Glasuren bei der Fabrikation. Dies ruft bei den Arbeitern die »Töpferkolik« hervor, wenn das Blei der Glasuren zur Wirkung kommt.

Alles dies drängt auf Verbesserungen hin. Es handelt sich darum, Glasuren anzuwenden, die erheblich leichter schmelzen als Porzellanglasur, die aber kein Blei enthalten und chemisch so beständig sind, daß sie in Apotheken, in Fabriken, im Hausgebrauch bei niederer und höherer Temperatur unverändert bleiben.

Dafür gibt es ein wesentliches, mehr und mehr in Aufnahme kommendes Mittel, nämlich die Anwendung von Borsäure neben der Kieselsäure, z. B. in Form von Calciumborat.

Natürlich muß neben der Beständigkeit ein gutes Aussehen, der sogenannte Schmelz der Glasur erzielt werden; insofern sind die Bleiglasuren nicht ganz leicht zu verdrängen. Es gelingt aber schon bei Anwendung von Borsäure innerhalb folgender Grenzen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ (Kieselsäure) | 100 Teile | bis zu | | 100 Teile | |
| $K_2O$ (Kaliumoxyd) | 4 „ | | | 7,5 „ | |
| $CaO$ (Calciumoxyd) | 16 „ | | 32 Teile | 17,5 „ | 37,5 Teile. |
| $Al_2O_3$ (Tonerde) | 12 „ | | | 12,5 „ | |
| $B_2O_3$ (Borsäure) | 20 „ | | | 12,5 „ | |

Man sieht also, daß man durch eine gewisse Erhöhung des Alkaligehalts ebenfalls wirken kann. Im ganzen bedarf diese, sehr großer Anwendung fähige Sache noch der eingehenderen Bearbeitung.

Zu den Anwendungen solcher Glasuren gehört auch die Herstellung von Druckkesseln, sogenannten Autoklaven, welche als »emaillierte« bezeichnet werden. Eiserne Druckkessel für die Farbenindustrie, in denen mit Salzsäure, Schwefelsäure usw. gearbeitet wird, sind im Innern mit Glasur überzogen. Dazu wird die Metallfläche mit einer Grundglasur, die aus Borax, Feldspat, Sand, Ton und Magnesia besteht, überschmolzen. Auf dieser ersten Schicht wird dann eine zweite Glasur, die keine Tonerde, aber Zinnoxyd und Calciumphosphat enthält, aufgeschmolzen.

Bei beiden ist erforderlich, was zu Anfang erwähnt wurde, nämlich die Anpassung bezüglich der Ausdehnung in der Hitze und Zusammenziehung in der Kälte. Denn sobald Risse entstehen, hat das Ganze keinen Wert. Die zweite muß außerdem chemisch widerstandsfähig sein, damit man mit Chloriden, die sich in der Hitze spalten, mit Sulfosäuren, mit kaustischen Alkalien usw. arbeiten kann, wie es die heutige Technik verlangt.

Damit schließt die Beschreibung der Silikate.

## Mineralische Farbstoffe

können in der schon mehrfach erwähnten Weise benutzt werden, indem sie von einer schmelzenden Masse — von Glas oder Glasur — aufgenommen werden; auch indem sie selbst schmelzen.

Wenn dabei ein Bindemittel angewendet wird, der Farbstoff z. B. mit einem ätherischen Öl angerieben wird, damit man ihn mit dem Pinsel auftragen kann, so muß dieses Bindemittel bei der Fixierung, also beim Einbrennen oder Aufbrennen, völlig verschwinden.

Nicht weniger wichtig und verbreitet ist die Verwendung solcher Farben mit Hilfe von Bindemitteln, welche nicht zerstört werden, aber doch gewisse Veränderungen erfahren, indem sie die Vermittelung zwischen Farbe und Unterlage übernehmen. Das ist die Verwendung von Farben für künstlerische Zwecke in der Öl- und Wassermalerei, sowie zum Anstreichen von Holz, Eisen, Stein usw. Dabei ist das Bindemittel entweder ein trocknendes Öl oder Wasser mit einem Klebstoff, wie Gummi und Leim; in einzelnen Fällen auch Wasserglaslösung, wie schon erwähnt.

Von den so zu benutzenden Farbstoffen sind ganz allgemein gewisse Eigenschaften zu verlangen. Die erste und wichtigste darunter ist die Deckkraft. Ein guter Farbstoff muß, in geringer Menge aufgetragen, eine aus Leinwand, Holz usw. bestehende Fläche so bedecken, daß eine gleichmäßige Färbung entsteht, und daran darf sich, während das Bindemittel trocken wird, nichts Wesentliches ändern.

Diese Eigenschaft hängt mit dem Aggregatzustande zusammen und kommt durchaus nicht allen Stoffen, z. B. nicht allen weißen Substanzen zu. Im allgemeinen decken kristallinische Verbindungen nicht, sondern amorphe, also diejenigen, welche keine Neigung haben, ihre eigene Form anzunehmen, vielmehr sich jeder Unterlage anschmiegen, wie der plastische Ton es tut.

Die zweite nicht weniger wichtige Eigenschaft solcher Farbstoffe ist die Widerstandsfähigkeit gegen Licht, gegen Atmosphärilien und andere unvermeidliche Einflüsse. Dieser Eigenschaft verdankt man es, daß die Bilder von Raffael und anderen Meistern des 16. Jahrhunderts heute noch den Eindruck machen wie damals, daß sogar Bildnisse und Wandmalereien des Altertums uns unverändert überliefert sind, daß man aus dem Trümmerhaufen des durch die Asche des Vesuvs zerstörten Pompeji Malereien ans Licht fördern konnte, welche Sitten und Gebräuche der damaligen Zeit schildern. Es sind solche Wandmalereien, welche uns berichten, wie damals Münzen geprägt

wurden, wie man pharmazeutische Mittel zubereitete und wie man färbte.

Die dazu benutzten Farbstoffe sind nicht grell, aber sie wirken noch heute, während manche heute verwendete Farbe sich im Laufe weniger Jahre stark verändert, ja sogar gänzlich ausbleicht.

Wenn man nun fragt, welche Farbstoffe in früherer Zeit benutzt wurden, so ist die Antwort: hauptsächlich die in der Natur vorkommenden. Diese aber haben die erwähnten Einflüsse meistens bei ihrer Entstehung erlitten und verändern sich dadurch nicht weiter.

Einige Aufschlüsse über die in Pompeji benutzten Farben gibt eine Mitteilung in den Verhandlungen des Internationalen Kongresses in Rom 1906.

Jetzt sind es meist künstlich hergestellte Farbstoffe, die in sehr bequemer Zubereitung angeboten werden. Die Auswahl ist eine viel größere; jede Abstufung der Farbe ist fertig zu finden; aber die Haltbarkeit ist zweifelhaft.

Davon haben sich die alten Meister, namentlich die aus den Zeiten des Mittelalters her bekannten Meister, wenn überhaupt eine künstlich hergestellte Farbe in Betracht kam, genau überzeugt; das muß man heute ebenso tun, wenn man etwas Bleibendes machen will.

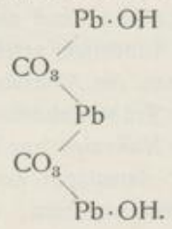
Danach sind bei der folgenden Aufzählung der Mineralfarbstoffe immer die natürlichen vorangestellt und die künstlichen bezüglich ihres Verhaltens gekennzeichnet.

## I. Weiße Farben

sind in der Natur reichlich vorhanden. Geschlämmte Kreide und geschlämmter weißer Ton (Kaolin) finden allgemeine Verwendung; daneben Gips, Schwerspat usw.

Ausgezeichnet durch seine Deckkraft und deshalb als Ölfarbe vorzugsweise benutzt ist aber ein nach verschiedenen Verfahren herzustellender Farbstoff, das Bleiweiß.

Unter Bleiweiß versteht man Bleihydroxydkarbonat, und zwar ein Karbonat von nicht ganz bestimmter Zusammensetzung, etwa der Formel $(CO_3)_2 \cdot Pb_3 \cdot (OH)_2$ entsprechend, also vielleicht:



Verbindungen dieser Art sind amorph. Ein gutes Bleiweiß zeigt unter dem Mikroskop nur kleine Kügelchen von etwa 0,001 mm Durchmesser. Damit hängt die erste Eigenschaft zusammen; solches Bleiweiß deckt ausgezeichnet, während einfacher zusammengesetzte kristallinische, weiße Bleiverbindungen diese Eigenschaft nicht besitzen.

Bleiweiß ist im Wasser unlöslich und wird von den Atmosphärilien nicht angegriffen, im Lichte nicht verändert. Dagegen ist es löslich in Essigsäure und Salpetersäure, angreifbar durch Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen. Besonders der letztere Umstand hat dazu geführt, daß man viele andere weiße Stoffe an die Stelle zu setzen versucht hat. Wegen des Vorzuges der Deckkraft kehrt man aber immer zum Bleiweiß zurück und schützt gegen den Einfluß schwefelhaltiger Gase durch das Bindemittel, insbespndere durch trocknende, Firnis bildende Öle und durch besonderen Firnisüberzug.

Das sind Mittel, welche schützen können, solange es sich um Verwendung einer einzigen Farbe handelt. Sind aber mehrere Farbstoffe zu vermischen, um einen Übergangston herzustellen oder unmittelbar neheneinander zu verwenden, so fragt es sich, ob diese in Reaktion treten können. Aus dem Versuch geht oft hervor, daß zwei zusammen unverwendbar sind.

Mit Ultramarin und mit Schwefelkadmium z. B. ist Bleiweiß aus diesem Grunde gar nicht zusammenzubringen. Denn im einfachsten Falle, wenn Schwefelkadmium und Bleiweiß längere Zeit in Berührung bleiben, findet eine Einwirkung statt, die man wie folgt andeuten kann:

$$\underset{\text{Bleiweiß}}{(CO_3)_2Pb_3(OH)_2} + \underset{\text{Schwefelkadmium}}{3\ CdS} = \underset{\text{Schwefelblei.}}{3\ PbS} \text{ usw.}$$

Es ist keine sofortige Umsetzung nach einfacher Gleichung, aber allmähliche Bildung von Schwefelblei, welches schwarz ist und den Farbenton völlig stört.

Demgemäß findet man, wenn Ultramarinblau einmal mit Bleiweiß und ein andermal mit Zinkweiß so vermischt wird, daß zunächst ein gleiches Hellblau entsteht, nach einiger Zeit deutlichen Unterschied. Das erste wird grau. Das zweite ist unverändert geblieben.

Obwohl nun daraus folgt, daß man nicht Hellblau durch Vermischung von Ultramarin und Bleiweiß herstellen darf, so wird doch die Hauptverwendung des letzteren dadurch nicht gestört.

1. Darstellung von Bleiweiß. Für ein weißes Produkt braucht man natürlich ein reines Blei. Der Begriff »rein« ist aber relativ. Es ist klar, daß man für Bleiweiß nicht dasselbe Blei gebrauchen

kann wie für Schwefelsäurekammern, Abdampfpfannen und Apparate. Denn für diese braucht man hartes Blei, und die Härte des Metalls ist durch erheblichen Antimongehalt bedingt.

Aber es kommt in Frage, ob noch Hundertstel Prozente von Einfluß sind; dies ist gleich klarzustellen, weil es auch bei anderen Farbstoffen in Frage kommen kann, und weil man die Art der Vorgänge bei der Farbstoffbildung berücksichtigen muß, wie das Beispiel des Bleiweiß zeigt.

Noch aus Blei, welches 99,9 Prozente Pb enthält, entsteht unter Umständen rötlich oder grau gefärbtes Bleiweiß, und man hat wohl angenommen, daß daran Hundertstel Prozente von Silber oder Antimon schuld seien. Erst nachdem silber- und antimonfreies Blei dieselben Erscheinungen gezeigt hatte, mußte der Grund der erwähnten Färbungen, welche das Bleiweiß unverkäuflich machen, darin gesucht werden, daß dieses neben dem Karbonat andere, aus Blei entstandene Verbindungen enthält.

In der Tat ist Bleisuboxyd die bekannte graue Haut, welche bei Oxydation des Bleis bemerkt wird, und ist Bleihyperoxyd die ebenso bekannte rote Verbindung, Mennige. Beide können in geringer Menge entstehen.

Es kommt also neben der »Reinheit« des Bleis, d. h. Freiheit von erheblichen Mengen anderer Metalle, das Darstellungsverfahren ganz besonders in Betracht. So gibt es denn viele Vorschriften für Bleiweiß, und man muß jede Vorschrift sehr genau prüfen.

Fällt man Bleiacetat oder Bleinitrat mit Soda, so erhält man zwar basische Karbonate, aber nicht Fällungen mit den physikalischen Eigenschaften des Bleiweiß; beim Fällen mit Ammoniumkarbonat bildet sich deutlich kristallinisches Bleikarbonat, welches gar nicht zu gebrauchen ist.

Für das amorphe, deckende Bleiweiß müssen daher andere Methoden befolgt werden. Die verbreitetste ist: Zerlegung stark basischer Bleiacetate durch gasförmige Kohlensäure.

Die ersteren bildet man durch allmähliche Einwirkung geringer Mengen von Essigsäure auf Blei, welches stark im Überschuß vorhanden ist. Ebenso folgt die Kohlensäureeinwirkung allmählich.

Prozesse dieser Art lassen sich so leiten, daß weder Suboxyd noch Superoxyd entsteht; aber natürlich gehört dazu eine gewisse Methode des Arbeitens, und diese ist genau einzuhalten.

Zum Beispiel werden Bleiplatten gitterförmig gegossen in einer Dicke von 3—12 mm, so daß sie viel Oberfläche haben. Diese Platten setzt man, zu je 10 Stück, in Rahmen ein, welche, auf Rollen laufend, in Abständen von 25 mm in eine Kammer eingeführt werden.

Auf dem Boden der Kammer liegen Dampfröhren, ferner Behälter mit 5 prozentiger Essigsäure, so daß eine schwache Essigatmosphäre in der Kammer erhalten wird. Gleichzeitig wird von oben Kohlen-

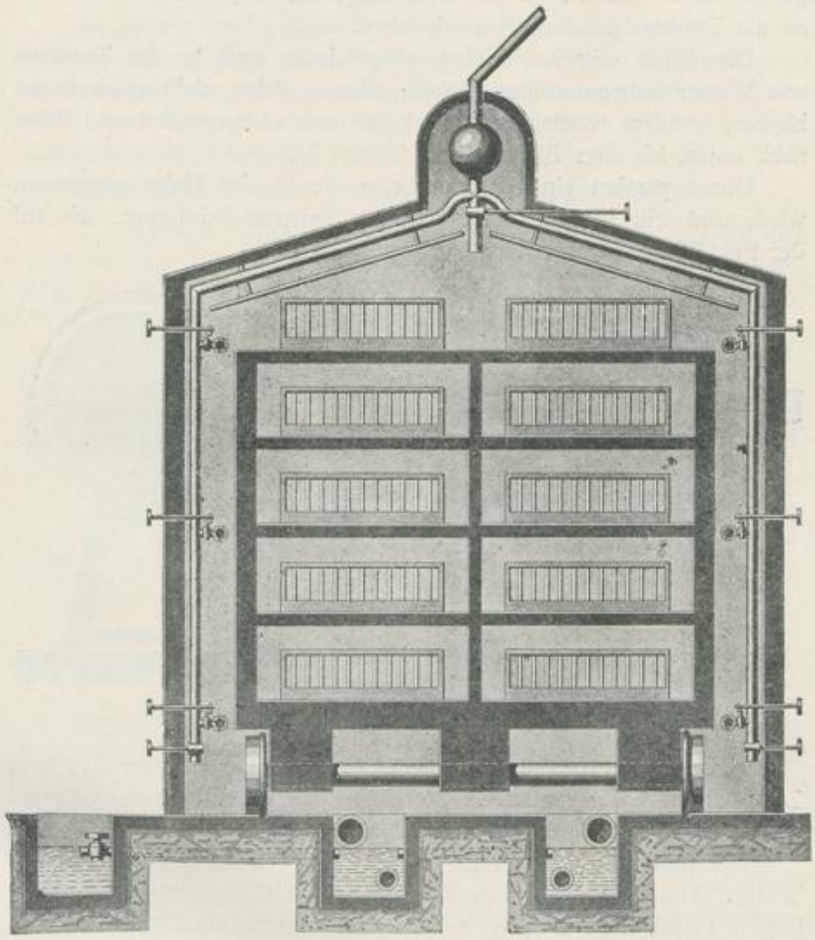


Fig. 95. Apparat zur Gewinnung von Bleiweiß.

säure zugeleitet und verteilt. Je nachdem die Platten 3—12 mm stark sind, dauert der Prozeß 12 Tage bis 4 Wochen.

Die Einrichtung des Apparats gibt die Fig. 95 wieder.

Das Produkt blättert allmählich ab und fällt auf die Rahmen. Es ist dann auszukochen, um Acetat zu entfernen, auch zu mahlen und zu schlämmen, um Bleipartikelchen auszusondern.

Mit Rücksicht auf die Giftigkeit des Bleistaubes findet man auch besondere Apparate für die Trennungsarbeit; z. B. eine Trommel mit drehbarer Welle, die etwas unter dem Mittelpunkte der Trommel eingesetzt ist, so daß die an der Welle angebrachten Arme unten dichter an die Trommelwand streifen wie oben.

Die durch seitliche Trichter eingeführten und in der Trommel von Wasser aufgenommenen Stücke können daher nicht unten liegen bleiben, sondern werden immer wieder nach oben geführt und fallen nach unten, bis alles Bleiweiß abgeblättert ist.

Dieses passiert ein Sieb, bevor es durch den Hahn abgelassen wird, und tritt in Schlämmbottiche zur weiteren Reinigung, wie auf der Fig. 96 zu erkennen ist.

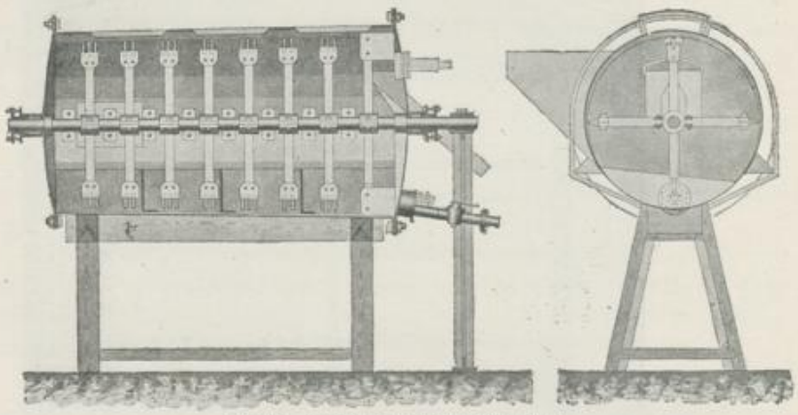


Fig. 96. Apparat zur Bleiweißgewinnung.

Neuere Versuche[1]) haben gezeigt, daß man in kürzerer Zeit zum Ziele kommt, wenn man ein besonders fein verteiltes Bleioxydhydrat herstellt und dieses mit Kohlensäure behandelt.

Der Betrieb gestaltet sich in folgender, ebenfalls nicht einfacher Weise: Das nach bekannter Methode durch Glühen an der Luft erhaltene Oxyd, die Bleiglätte, wird durch wasserstoffhaltige Gase, also durch sogenanntes Wassergas, unter Erhitzung reduziert. Es entsteht ein Suboxyd, welches sich bei Berührung mit Wasser in ein fein verteiltes Bleioxydhydrat verwandelt. Letzteres liefert unter besonderen Bedingungen ein basisches Karbonat, welches die Deckkraft und überhaupt die physikalischen Eigenschaften von Bleiweiß besitzt.

---

[1]) Vgl. N. Caro: Das Bischofsche Bleiweißverfahren, Verhandlungen zur Beförderung des Gerwerbfleißes 1906 S. 160.

Die besonderen Bedingungen sind: Abwägen des Hydrats und Abmessen der Kohlensäure, die in sogenannte Karbonisatoren eingeleitet wird. Zur Beschleunigung der Reaktion wird in dem Karbonisator etwas neutrales Bleiacetat zugesetzt.

Im ganzen geht hieraus hervor, daß besondere Verfahren zu befolgen sind, wenn man die für Farbstoffe erforderlichen Eigenschaften, die nicht bloß von der chemischen Zusammensetzung abhängen, erzielen will. Der Aggregatzustand des Produktes behält in allen weiteren Fällen seine Wichtigkeit.

Außer Bleiweiß stellt man als weiße Farbstoffe her:

2. Zinkweiß, ZnO. Es wird durch Schwefelverbindungen nicht merklich verändert, weil Schwefelzink ebenfalls weiß ist, besitzt aber nicht die Deckkraft von richtig hergestelltem Bleiweiß.

Das Verfahren der Darstellung von Zinkweiß als Farbstoff gibt einen neuen Beleg dafür, daß in diesem Zusammenhange die physikalische Beschaffenheit das wesentliche ist. Zinkoxyd entsteht, wie bei Schwefeldioxyd erwähnt wurde, aus Schwefelzink nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Schwefelzink}}{ZnS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O} = \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

Dieses Oxyd ist aber wegen seiner Beschaffenheit für Malerzwecke nicht zu gebrauchen; es folgt also:

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

$$\text{III.}\quad \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Zinkoxyd.}}{ZnO}$$

Das durch Reduktion in großem Maßstabe hergestellte Zink verbrennt bei etwa 500° C. und bildet dann eine lockere, weiße, für die Verwendung als Farbe geeignete Masse. Natürlich muß der Prozeß der Verbrennung besonders geregelt und für Sammeln des leichten Produktes gesorgt sein.

Man hat Retorten aus feuerfestem Ton mit ovalem Querschnitt, die an der einen Seite offen sind, so daß die Zinkdämpfe entweichen können. Von der anderen Seite findet die Zuleitung von Generatorgas und von Luft in dem Verhältnis, daß genügend Sauerstoff für die Oxydation des Zinks geliefert wird, statt.

Die Retorten liegen reihenweise in Betriebsöfen, welche zunächst auf Weißglut erhitzt und dann mit Zink beschickt werden. Dieses verbrennt und wird durch den Strom der eingeleiteten Gase regelmäßig abgeführt zu einem System von Kammern, in denen sich ein ganz leichtes, lockeres, für den Gebrauch geeignetes Zinkweiß absetzt.

Die untenstehende Figur 97 erläutert dies.

3. Der erwähnte Unterschied in der physikalischen Beschaffenheit tritt mit gleicher Bedeutung hervor bei der noch zu erwähnenden weißen Farbe, dem durch Fällung hergestellten Bariumsulfat, blanc fixe. Obwohl, wie erwähnt, natürliches Sulfat, der Schwerspat, für gewisse Zwecke benutzt werden kann, ist doch das allgemein in der Aquarell-

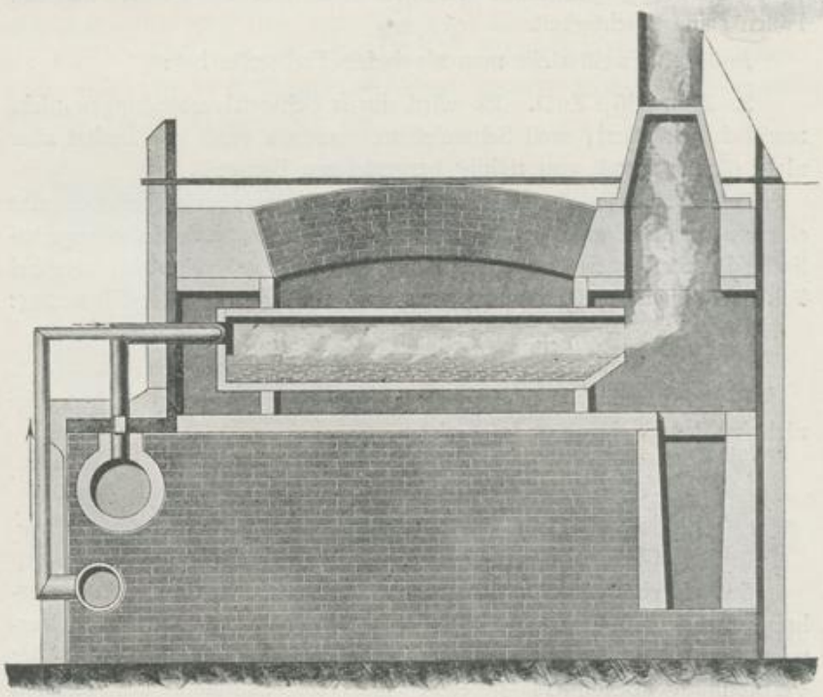


Fig. 97. Zinkweißretorte.

malerei benutzte »blanc fixe« ein Präparat: Bariumsulfat mit Deckkraft aus Bariumsulfat, welches so gut wie keine Deckkraft besitzt.

Der natürliche Schwerspat wird durch Glühen mit Kohle leicht zu dem reaktionsfähigen Schwefelbarium reduziert. Daraus macht man Chlorbarium oder andere lösliche Salze und fällt das Sulfat wie gewöhnlich.

Es ergibt sich also hieraus eine Regel, die für das ganze Gebiet der Mineralfarbstoffe ihre Geltung behält. Das Darstellungsverfahren ist immer so zu gestalten, daß ein Produkt von geeigneter Beschaffen-

heit entsteht; es muß sich mit Öl oder anderen Bindemitteln zu einer homogenen Masse verbinden lassen, welche die zu färbenden Stoffe gleichmäßig überzieht und daran haften bleibt.

Ebenso allgemein gilt für alles weitere die Regel, daß man nur solche Farbstoffe miteinander vermischen oder unmittelbar nebeneinander verwenden darf, welche nicht aufeinander einwirken. Sonst kann es leicht eintreten, daß ein Gemälde in ganz unerwünschter Weise »nachdunkelt«, oder daß Übergangsfarben entstehen, die der Künstler gar nicht beabsichtigt hat.

Auch der Zusatz von Zinkweiß oder Barytweiß zum Bleiweiß, der gar nicht ungewöhnlich ist, hat auf das Verhalten des Farbstoffs natürlich seinen Einfluß.

Endlich ist der Umstand, daß mehrere weiße Farben nebeneinander gebraucht werden, nicht ohne Bedeutung. Verschiedene Wirkungen sind bei der Benutzung zu erzielen, und dazu gehören verschiedene Stoffe, die auf den ersten Blick fast gleich erscheinen.

Weiße Decke oder weißes Lederzeug auf einem Schimmel zu malen, ist nur möglich, wenn man verschiedene »weiße Farben« hat, von denen eine besonders geeignet ist, die Farbwirkung eines lebenden Wesens wiederzugeben.

Nach Erklärung dieser allgemeinen Grundsätze können wir zu den übrigen Farben übergehen, und zwar zunächst zu der zweiten Gruppe.

## II. Gelbe Farben.

Der natürlich vorkommende gelbe Farbstoff ist der Ocker, auch Goldocker oder Bronzeocker genannt. Dieser hat noch heute seine große Bedeutung.

Dabei kommt in Betracht, daß die Ockerarten als die einfachsten der natürlichen sogenannten Erdfarben anzusehen sind, daß andere Erdfarben damit verwandt sind und ferner, daß der Farbenton der meisten in diese Gruppe hineingehörenden durch Glühen nicht unwesentlich zu verändern ist.

Die Ocker bestehen hauptsächlich aus Aluminiumsilikat; sie sind Ton und verdanken ihre Farbe den Oxyden schwerer Metalle, die gelben Ocker insbesondere dem Eisenoxydhydrat.

Sie kommen bei uns im Harz, in Westfalen usw. vor. Außerdem sind bekannte Vorkommen in Italien (terra di Siena), in Frankreich, in England usw.

Das allgemeine Verfahren, diese von alters her benutzten Rohstoffe für den Gebrauch zuzubereiten, besteht im Schlämmen. Dadurch

werden erstens lösliche Stoffe entfernt sowie gröbere und schwerere Beimengungen abgeschieden. Zweitens wird dadurch die Plastizität, d. i. Deckkraft, erhöht. Im gereinigten Zustande eignet sich Ocker vortrefflich für Malerei, Tapetendruck usw.

Daneben werden viele gelbe Farben künstlich hergestellt, und zwar Bleisalze, z. B. das schon erwähnte Bleiantimoniat. Es entsteht, wenn man 1 Teil Brechweinstein, d. i. Tartrat von Antimon und Kali, $C_4H_4O_6(SbO)K$, mit 2 Teilen Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, und 4 Teilen Kochsalz, NaCl, zusammenreibt und nacher zusammen im Tiegel erhitzt. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleibt das Antimoniat zurück.

Es entsteht auch, wenn man Antimonoxyd mit Bleiglätte zusammenschmilzt.

Die Zusammensetzung des durch solche Prozesse entstehenden Produktes ist nicht immer genau dieselbe. Doch gibt es ein natürlich vorkommendes Bleiantimoniat, welches ähnlich gefärbt ist und ungefähr die gleiche Konstitution hat; es ist der Bindheimit, $Pb_3(SbO_3)_2(OH)_4$. Dadurch wird die Auffassung des gelben Präparats bestätigt.

Neben dem Antimoniat ist Chromat als gelbe Farbe im Gebrauch, und zwar das durch Fällung von Kaliumbichromat mit Bleiacetat oder Bleinitrat entstehende.

Dabei ist wieder etwas hervorzuheben, was bei Fällungen dieser Art häufig wiederkehrt. Die Farbe des Niederschlags ist durchaus nicht immer gleich; vielmehr ist in den meisten Fällen die Stärke des Farbentons abhängig von der Temperatur und der Stärke der Lösungen.

Wenn also, wie es gewöhnlich der Fall ist, immer der gleiche Farbenton verlangt wird, muß man die Bedingungen, unter denen dieser entsteht, genau kennen und einhalten.

Andererseits kommt man in manchen Fällen über die Schwierigkeit hinweg, die Abstufung von dunkel und hell durch Beimischung von etwas Weiß oder von viel Weiß zu machen. Man verändert die Bedingungen.

Der Künstler kann sich freilich für seine Zwecke das übliche Zusammenmischen der Farben nicht nehmen lassen, und dabei bleibt natürlich immer die Aufgabe, diese Farben so zu wählen, daß sie nicht aufeinander reagieren.

Zu dem Bleichromat ist noch zu bemerken, daß sich ein solcher Niederschlag mit porösen Stoffen gleichmäßig verbindet, während er entsteht.

Das gilt für viele ähnliche Niederschläge und ist praktisch ganz gebräuchlich. Es entsteht z. B. gelbes Papier, wenn man die Papiermasse vor der Formung mit den beiden Lösungen zusammenbringt.

Was aber für Papier gilt, hat Bedeutung für Tapeten usw. Niederschläge herstellen und benutzen, ist also ziemlich vielsagend.

Ganz bestimmt ist der Farbenton des Zinkgelbs, d. i. Zinkchromat. Es entsteht durch Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalichromatlösung bei Gegenwart von Soda als basisches Chromat.

$$\underset{\text{Zinksulfat}}{4\,ZnSO_4} + \underset{\text{Soda}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Kaliumchromat}}{3\,K_2CrO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$
$$+ \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3\,K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Zinkchromat.}}{(ZnCrO_3)_3 \cdot ZnO}$$

Es ist von heller Farbe, aber völlig lichtbeständig und weniger giftig als chromsaures Blei. Seine Löslichkeit in Ammoniak ermöglicht sogar die Verwendung für Kattundruck; nach Verdunsten des Ammoniaks fixiert sich die Farbe auf Leinwand.

Schwefelkadmium ferner ist ein schön gelber, für Öl- und Aquarellmalerei sehr geschätzter Farbstoff, der nicht, wie die Bleisalze, durch Schwefelwasserstoff gefärbt, vielmehr mittelst Schwefelwasserstoffs aus Kadmiumsalzlösung gefällt wird. Dabei entstehen wieder Nuancen, je nachdem man in neutraler, schwach saurer oder stark saurer Lösung fällt.

## III. Rote Farbstoffe.

Rote Ockerfarben sind, im Vergleich mit den gelben, selten. Die roten bis rotbraunen verdanken ihre Farbe ebenfalls dem Eisen, die lebhaft fleischroten dem Mangan.

Es ist aber lange bekannt, daß man die gelben Ocker durch Erhitzen dunkler und rot machen kann, weil das Eisenoxydhydrat Wasser abgibt. Der Vorgang ist der schon bei den Farben des Achats erwähnte. Dieses z. B. in Siena seit langer Zeit bekannte Verfahren ist vorsichtig auszuführen, weil bei scharfem Brennen die Deckkraft verloren geht.

Dagegen ist es nicht zulässig, Farbstoffe, die am Lichte leiden, zuzumischen, weil dies sich beim Gebrauche als ein Übelstand erweist. Es kommen beispielsweise Ockerfarben in den Verkehr, denen Teerfarbstoffe beigemengt sind. Dies ist beim Schlämmen leicht zu bewirken, wenn man die Lösung eines Anilinrotes usw. verwendet; es gibt natürlich mehr »Feuer« und jede beliebige Nuance. Aber beim Gebrauche merkt man bald, daß die Farbe gegen Licht und andere Einflüsse nicht so beständig wie Ockerfarben und überhaupt Mineralfarbe ist.

Gemälde, zu deren Herstellung der Künstler solche Farben benutzt hat, werden bald mißfarbig und verlieren ihren Kunstwert (z. B. H. Makarts Gemälde »Katharina Cornaro« in dem Berliner Museum).

Makart gehörte zu den Künstlern von besonderer koloristischer Begabung. Er verlangte neue Farben, die man ihm willig lieferte, die aber nicht allen Anforderungen genügen, die hier als wesentlich an die Spitze gestellt wurden. Auch bei einfacherer Benutzung, wenn Holz usw. damit angestrichen wird, ist der Erfolg ein sehr unangenehmer.

Man muß daher solche Verfälschungen von Ocker- bzw. Mineralfarben durch Teerfarben nachweisen können. Dies geschieht häufig durch bloßes Glühen, wobei die Teerfarbe verkohlt, während Ocker nicht verändert wird. Auch ist Alkohol oder Wasser anzuwenden, wodurch die organische Substanz meist gelöst und die Lösung gefärbt wird, so daß man sie als solche erkennt. Denn die Mineralfarbe wird nicht gelöst.

Außer diesen Naturprodukten, welche ihre rote Farbe dem Eisengehalt verdanken, werden große Mengen roter Eisenoxydfarben künstlich hergestellt und verwendet.

Dabei ist zu bemerken, daß kein Hydrat des Eisenoxyds beim Glühen ein reines Rot liefert, sondern braunrot wird. Die roten Eisenfarben werden sämtlich durch Glühen von Ferrosulfat und Ferrisulfat hergestellt. Dabei entstehen wieder leicht Nuancen, weil man selten feine Sulfate verwendet, vielmehr die Eisensulfatlösungen, die aus anderen, schon bezeichneten Betrieben hervorgehen, eindampft und nachher glüht.

Ein schon im Altertum geschätzter roter Farbstoff ist cinnabaris, der Zinnober, d. i. Schwefelquecksilber, HgS, welches zunächst natürlich vorkommt. Dieses Vorkommen ist so beschränkt, daß jetzt wohl aller Zinnober künstlich hergestellt wird. Es handelt sich also wesentlich um diesen.

Das in gewöhnlicher Weise durch Vermischen von Schwefel und Quecksilber hergestellte oder gefällte Sulfid ist schwarz; es gibt aber zwei Mittel, die rote Farbe hervortreten zu machen, und diese werden mit großer Kunstfertigkeit zur Anwendung gebracht, so daß man Grund hat, zu unterscheiden, was in China, was in Idria (Krain) usw. gemacht ist. Kurz, Zinnober hat verschiedenen Wert.

Die beiden Arten der Darstellung sind folgende:

1. Die durch Verbindung äquivalenter Mengen von Schwefel und Quecksilber in Rührtrommeln hergestellte braunschwarze Masse wird sublimiert. Anfangs geht Schwefel über; dann folgt Schwefelquecksilber mit roter Farbe, welches durch Pulverisieren und durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure feuriger wird.

2. auf nassem Wege: 300 Teile Quecksilber und 114 Teile Schwefel werden innig verrieben, um dann mit 25 Teilen Kali und

400 Teilen Wasser längere Zeit auf 50° erwärmt zu werden. Nach einigen Stunden geht die Masse in Scharlachrot über.

Zu den roten Farben gehört noch der Goldschwefel, Antimonpentasulfid, $Sb_2S_5$. Man erhält ihn durch Fällen einer weinsauren, wäßrigen Lösung von Antimonchlorid durch Schwefelwasserstoff:

$$\underset{\text{Antimonchlorid}}{2\,SbCl_5} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{5\,H_2S} = \underset{\text{Antimonpentasulfid}}{Sb_2S_5} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{10\,HCl}$$

oder durch Zersetzung von Natriumsulfoantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$ mit verdünnten Säuren.

$$\underset{\text{Natriumsulfoantimoniat}}{2\,Na_3SbS_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Antimonpentasulfid}}{Sb_2S_5} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3\,H_2S}$$

Es dient namentlich als Zusatz zu dem vulkanisierten Kautschuk und gibt diesem die Farbe.

## IV. Braune Farbstoffe

sind meistens natürlichen Ursprungs.

Zunächst gibt es Arten von eisenoxydhaltiger Tonerde, die durch Brennen in Braunrot übergehen. Dies sind namentlich einzelne Arten von terra di Siena, die auch künstlich mit Hilfe von Eisenoxyd nachgeahmt werden, aber ohne vollkommenen Erfolg.

Die hauptsächlich benutzte braune Farbe aber ist Umbra (das italienische Wort bedeutet Schatten). Sie besteht aus einem Doppelsilikat von Eisen und Mangan mit Tonerde. Fundorte sind Cypern, Sizilien und die Türkei.

Auch diese Farbe wird durch Brennen verändert, aber nicht in erwünschter Weise; denn es handelt sich gerade um den braunen Ton des Naturproduktes und dessen »Schatten«.

Außerdem kommen gewisse Arten von Braunkohle und von Asphalt zur Benutzung, also kohlenstoffreiche Naturprodukte, die durch Schlämmen usw. zuzubereiten sind.

## V. Grüne Farbstoffe

sind ziemlich schwierig zu beschaffen. In der Natur finden sich mattgrüne Ocker am Monte Baldo bei Verona und auf Cypern reichlich, im sächsischen Erzgebirge wenig. Sie enthalten Eisenoxydulsilikate mit Kali und Magnesia.

Auch natürliches Aluminiumphosphat ist grün, wenn nicht blau, aber als Edelstein benutzt und nur wenig vorhanden: es ist der Türkis.

Daneben ist ein sehr lebhaftes Grün das des Malachits, eines basischen,

dem Bleiweiß entsprechenden Kupferkarbonats $Cu\frac{CO_3 \cdot Cu \cdot OH}{CO_3 \cdot Cu \cdot OH}$, welches man durch Mahlen und Schlämmen zubereiten kann. Machalit ist aber selten.

Künstlich ist ein sehr schönes Grün, das bekannte Schweinfurter Grün, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3\,As_2O_4Cu$, leicht zu machen. Zuerst entsteht durch Mischen von Lösungen des Kupfervitriols und arsenigsauren Natrons in der Wärme ein schmutziggrüner Niederschlag. Dieser wird durch Essigsäure hell und feurig. Die Farbe hat nur den Nachteil, giftig zu sein, und ist daher für die meisten Zwecke nicht verwendbar.

Dasselbe gilt von dem früher allgemein benutzten Grünspan. Er ist Kupferacetat, essigsaures Kupfer, sowohl neutrales: $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, als namentlich basisches: $Cu(C_2H_3O_2)_2 + Cu(OH)_2 + 5\,H_2O$. Beide sind sehr leicht darzustellen und gut als Farbstoffe zu benutzen, aber wegen ihrer Giftigkeit fast ganz ausgeschlossen.

Diese Schwierigkeiten haben oft dazu geführt, grüne Farben unter Benutzung von grünlichen Ockerarten herzustellen, indem man Teerfarben zufügte und dadurch mehr »Feuer« gab. Auf solche Täuschung ist zu achten. In Wirklichkeit bleibt man auf Chrom- und Kobaltverbindungen angewiesen.

Der Name des Elementes Chrom ist von χρῶμα, die Farbe, abgeleitet, weil alle seine Verbindungen gefärbt sind. Dies zeigt sich gleich in seinem Oxydhydrat; es ist dunkelgrün und heißt Chromgrün. Die Darstellung des Oxydhydrats erfolgt wieder in ganz besonderer Weise. Während gewöhnliches, durch Fällen erhaltenes Präparat keinen Wert als Farbstoff hat, entstehen sehr brauchbare Präparate, wenn man durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Kaliumbichromat ein Borat des Chromoxyds herstellt, welches infolge des Entweichens von Sauerstoff und Wasserdampf stark aufgelockert ist und dieses grünschwarz erscheinende Produkt mit Wasser zusammenbringt.

Die dabei eintretende Wärmeentwicklung macht die Masse noch weiter anschwellen. Es entsteht grünes Chromoxydhydrat,

$$Cr_2O(OH)_4$$

von guter Beschaffenheit, und Borsäure.

Die Vorgänge sind beide einfach:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Kaliumbichromat}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Borsäure}}{16\,B(OH)_3} = \underset{\text{Chromtetraborat}}{Cr_2(B_4O_7)_3} + \underset{\text{Kaliumborat}}{K_2B_4O_7} + \underset{\text{Wasser}}{24\,H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\,O}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Chromtetraborat}}{Cr_2(B_4O_7)_3} + \underset{\text{Wasser}}{20\,H_2O} = \underset{\text{Chromoxydhydrat}}{Cr_2O(OH)_4} + \underset{\text{Borsäure.}}{12\,B(OH)_3}$$

Die Borsäure ist wieder zu verwenden.

Noch einfacher ist die Darstellung des wasserfreien Oxyds für die Schmelzfarben auf Porzellan usw. Auch gibt es Borate, die als solche benutzt werden. Doch ist das Oxydhydrat die wichtigste Verbindung.

Von untergeodneter Bedeutung ist das bei Ultramarin näher zu besprechende Ultramaringrün; auch die vielen Mischfarben aus Blau und Gelb, z. B. aus Berlinerblau und Bleichromat haben wenig Wert.

Es bleibt also hier noch näher zu bezeichnen das Kobaltgrün. Wenn man Zinkoxyd mit Kobaltoxyd oder Kobaltoxydul glüht, so entsteht eine intensiv-grüne Färbung durch molekulare Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxyd: $ZnO \cdot CoO$.

Darauf beruht die Herstellung mehrerer Kobaltgrün-Farbstoffe nach besonders ausgearbeiteten Vorschriften, als deren wesentlichen Bestandteil man Zinkoxyd-Kobaltoxydul — entsprechend einem Sesquioxyd des Kobalts zusammengesetzt — ansieht. Die Farbstoffe sind licht-, luft- und feuerbeständig, überhaupt gut verwendbar.

Dies lenkt die Aufmerksamkeit wieder auf die Kobaltverbindungen. Die nächste Gruppe der Farbstoffe beginnt ebenfalls mit einem Kobaltfarbstoff, und so empfiehlt es sich, die Gewinnung von Kobalt für diese Zwecke kurz anzugeben.

Denn man sieht, daß Kobalt in verschiedenen Formen die Wirkung brauchbarer Farbe hervorruft: nicht nur als Smalte, d. h. als Doppelsilikat, sondern, wie hier hervortritt, als Sesquioxyd mit Zink und dann in der Gruppe

## VI. Blaue Farbstoffe

als Aluminat.

Im allgemeinen sind Kobaltverbindungen und Kobaltfarben schon lange bekannt; mit Bestimmtheit wurde die blaufärbende Wirkung der Kobalterze durch Christoph Schürer im Jahre 1540 angegeben. Seitdem waren Kobaltpräparate von ziemlich unsicherer Beschaffenheit im Gebrauch. Es handelt sich also um die Zusammensetzung dieser schon bei dem Glase erwähnten, blaue Färbung durch Bildung von Kobaltsilikat hervorrufenden Präparate.

Die hauptsächlichen Kobalterze sind:

1. Speiskobalt, d. h. Arsenverbindungen von Kobalt, Nickel und Eisen, annähernd der Formel

$$(Co,Ni,Fe)As_2$$

entsprechend. Er kristallisiert tesseral und hat gewöhnlich eine derbe, körnige Struktur.

Er kommt bei uns in Hessen und an anderen Orten reichlich vor, außerdem in Cornwall, bei Allemont und im Kaukasus. Häufig richtet

sich die Verarbeitung zunächst auf Nickel, und sind die kobalthaltigen Hüttenprodukte Abfälle.

2. Glanzkobalt, im einfachsten Falle CoAsS, häufig aber auch Eisen, zuweilen Antimon enthaltend. Er kristallisiert ebenfalls tesseral, sonst auch körnig und derb.

Vorkommen hauptsächlich in Norwegen und Schweden.

Daraus geht hervor, daß man immer umständliche Trennungsmethoden zu befolgen hat, um reine Kobaltverbindungen zu erhalten, und daß sowohl Nickel als Eisen auf die Farbe der Präparate Einfluß haben können.

Deshalb ist früher, da man im wesentlichen diese Erze röstete, um sie dann zu benutzen, die Darstellung rein blauer Kobaltfarben unsicher gewesen, und man hat sich jetzt von der Beschaffenheit der Kobaltoxyde zu überzeugen.

Im übrigen verläuft die Farbstoffbildung mit reinen Kobaltpräparaten sehr einfach.

Zur Herstellung der Tonerdeverbindung fällt man eisenfreien Alaun und Kobaltoxydullösung durch Soda, trocknet den Niederschlag und glüht wie bei »Grün«. Auch bildet sich das Kobaltaluminat, wenn man Natriumaluminat mit Chlorkobalt umsetzt.

Zur Erhöhung des Farbenglanzes wird häufig etwas Phosphorsäure oder Arsensäure mitgeglüht.

Besonderes Interesse unter den blauen Farbstoffen hat das blaue Ultramarin wegen seiner Übereinstimmung mit dem natürlich vorkommenden, tiefblauen Mineral »lapis lazuli«.

Wir werden auf die künstliche Darstellung, die sogenannte Synthese, eines wertvollen Naturproduktes und deren Folgen hingeführt, die schon bei dem Rubin angedeutet wurden.

Als die erste Synthese eines natürlichen Farbstoffes kann man die Arbeiten von Chr. Gmelin 1822 bezeichnen, welche dazu führten, den blauen Farbstoff des Lasursteins künstlich darzustellen. Gmelins Studien gingen davon aus, daß der Ittnerit, ein Aluminiumnatriumsilikat, welches Calciumsulfat enthält, beim Glühen blau wird und dann mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, was vorher nicht der Fall ist. Da nun bekannt war, daß der Farbstoff des Lasursteins Aluminium, Natrium, Silicium, Sauerstoff und Schwefel enthält, schloß er, daß die Gruppierung dieser Elemente derjenigen eines schwefelhaltigen Aluminiumnatriumsilikats entspreche, und dehnte seine Versuche unter Anwendung von Schwefelverbindungen auf andere Doppelsilikate, besonders auf Ton, aus. So kam er zu richtiger Synthese, freilich ohne die Konstitution genau angeben zu können, und nannte den Farbstoff, da er

bis dahin von jenseits des Meeres zu uns gebracht wurde: »Ultramarinum«.

Auch in der Meißener Porzellanfabrik wurde von Köttig schon im Jahre 1828 Ultramarin mit Hilfe von Kaolin hergestellt, wie vorliegende Präparate beweisen.

Da man nun weiß, daß Schwefelalkalien die Silikate gelb bis braun färben, so ist anzunehmen, daß eine andere Schwefelverbindung hier die Blaufärbung veranlaßt, um so mehr, als die Verbindung $S_2O_3$ dem Ultramarin ähnlich gefärbt ist[1]).

Es wäre wünschenswert, daß dies genauer festgestellt würde; es handelt sich im ganzen nicht nur um Blau, sondern um mehrere Farben, die in diesem Zusammenhange auftreten.

Eigenschaften des Ultramarinblaus. Der natürliche und der künstliche Farbstoff enthalten Silicium, Aluminium, Sauerstoff, Natrium und Schwefel. In beiden finden sich kristallinische Verbindungen; jedoch ist keine derselben bisher so rein dargestellt, daß unbedingt bindende Schlüsse aus den Analysen zu ziehen sind.

Immerhin ist das Analysenmaterial und die Übereinstimmung in gewisser Beziehung so groß, daß man folgendes mit großer Wahrscheinlichkeit ableitet. Dabei ist alles, der Vergleichbarkeit wegen, auf sechs Atome Silicium bezogen; die Molekulargröße steht aber durchaus nicht fest.

Es gibt mehrere blaue Farbstoffe dieser Art. Diese entstehen im Fabrikbetriebe durch Einwirkung von Schwefelverbindungen und von Schwefel selbst auf Ton in mehreren Abschnitten.

Zuerst bildet sich eine weiße, schwefelhaltige Verbindung, die man als weißes Ultramarin bezeichnet, und der man in dem bezeichneten Sinne die Formel $Si_6Al_6O_{24}Na_{10}S_2$ gibt. Sie entsteht am besten bei Arbeit mit Ton und Sulfat allein; sie geht bei den üblichen Verfahren alsbald in einen grünen, aber wenig brauchbaren Farbstoff über. Dieser entsteht, indem Natrium löslich wird, so daß er nacher als wasserlösliche Verbindung ausgewaschen wird. Das Grün ist ungefähr: $Si_6Al_6O_{24}Na_8S_2$.

Dann entsteht Blau durch weiteres Erhitzen mit Schwefel, und zwar kennt man zwei deutlich verschiedene blaue Farbstoffe, die aus diesem Prozesse hervorgehen. Der eine enthält weniger Natrium, weil wieder eine durch Wasser auszuwaschende Natriumverbindung entsteht, und ist ein in großem Umfange hergestelltes Produkt etwa folgender Zusammensetzung: $Si_6Al_6O_{24}Na_7S_2$.

---

[1]) R. Weber. Poggendorfs Annalen **156**, 531, (1875).

Der andere enthält auf die unveränderte Menge Natrium doppelt soviel Schwefel: $Si_6Al_6O_{24}Na_8S_4$. Er wird schon lange nicht mehr fabrikmäßig dargestellt, hat aber theoretisches Interesse, weil seine Zusammensetzung am besten mit derjenigen des natürlichen Ultramarins übereinstimmt, und weil er die Beziehung zu einem in anderer Weise, d. h. unter Zuziehung freier Kieselsäure, hergestellten Fabrikprodukt hervortreten läßt.

Dieses letztere enthält auf die angenommenen sechs Atome Silicium weniger Aluminium, Natrium und Sauerstoff, so daß man es als kieselreich und die erstgenannten als kieselarm bezeichnet.

Das kieselreiche Ultramarin ist ungefähr: $Si_6Al_4O_{20}Na_6S_4$. Endlich steht zu diesem ein ebenfalls fabrikmäßig hergestelltes Rot in der Beziehung der Formel: $Si_6Al_4O_{22}Na_3S_3$. Es entsteht, indem wieder Natrium löslich wird, auch Schwefel austritt und Sauerstoff aufgenommen wird.

Kieselarmes und kieselreiches Ultramarinblau unterscheiden sich praktisch durch ihr Verhalten gegen Säuren. Alle werden, wie auch das Naturprodukt, durch starke Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das kieselreiche widersteht aber schwacher Säurewirkung, z. B. derjenigen des Alauns, während kieselarmes schon dieser langsam nachgibt.

Für die Einwirkung ist die Gegenwart von Wasser erforderlich. In Schwefelsäure der Formel $H_2SO_4$ und in Eisessig bleibt Ultramarin unverändert; es wird aber entfärbt, sobald Wasser zutritt.

Dies ist ein neuer Beleg für die Abhängigkeit der Einwirkung starker Säuren von der Mitwirkung des Wassers, welche schon bei der Widerstandsfähigkeit der Metalle gegen Mineralsäuren hervorgehoben wurde. Gegen Alkalien und Atmosphärilien, in der Hitze und im Lichte, sind alle Ultramarine beständig. Auch das Naturprodukt ist gegen Alaun beständig, was mit seiner festeren Struktur zusammenhängt.

Vorkommen. Lapis lazuli (Lasurstein) findet sich hauptsächlich in Persien und der Bucharei. Er hat ein spezifisches Gewicht von 2,75—2,95, wenn er rein ist. Diese reinen Stücke sind Edelsteine.

Aus den unreineren Stücken stellte man früher den Farbstoff her, indem man pulverte, glühte, mit Wasser abschreckte und dann mit sehr verdünnter Essigsäure behandelte, um das beigemengte Calciumkarbonat zu lösen.

Darauf wurde fein zerrieben und mit harzigen Stoffen vermengt, so daß ein Teig entstand. Diesen Teig knetete man unter Wasser, solange dieses blau wurde, und erhielt durch Absitzen zwei bis drei

Prozente des sehr kostbaren Farbstoffs, dessen Preis sich bei besonders schönen Fabrikaten bis zu 2400 Mark für ein Kilogramm steigerte.

Man kann sich demnach vorstellen, daß die Maler des Mittelalters, wenn sie diesen, allerdings sehr geeigneten Farbstoff für einen blauen Himmel verwenden wollten, sehr vorsichtig zu Werke gingen, und daß der Wunsch, die Farbe künstlich zu machen, lange vorlag.

In diesem Sinne wies schon Goethe[1]) im Jahre 1787 auf die Möglichkeit der künstlichen Darstellung hin, als er in Palermo blaue Glasflüsse, die zufällig in Kalköfen entstanden waren, für Mosaiken verwenden sah.

Später setzte die Société d'encouragemet in Paris einen Preis für die Lösung der Aufgabe aus.

Jetzt kostet das Kilogramm etwa 4 statt 2400 Mark.

Man sieht an diesem Beispiel, daß es keine leicht zu lösende Aufgabe ist, einen Farbstoff, dessen Zusammensetzung nicht so einfach ist wie diejenige des ebenfalls zuerst der Natur entnommenen Zinnobers, künstlich darzustellen, und zweitens, welche Umwälzung dadurch eintritt, daß Naturprodukte, die früher aus weiter Ferne zu importieren waren und beschränktes Vorkommen hatten, nunmehr im Inlande so massenhaft hergestellt werden, daß ein großer Überschuß der Produktion zu exportieren bleibt.

Denn die Darstellung des Ultramarins hat sich, namentlich in Deutschland, so entwickelt, daß wir jährlich etwa 4000 Tonnen = 4 000 000 kg machen.

Zuerst verwendete man einfach Ton, Glaubersalz und Kohle. Die letztere reduziert das Sulfat, und die entstehenden Schwefelverbindungen reagieren mit dem Silikat.

Dann hat sich die Darstellung verfeinert, und jetzt verwendet man:

1. Kaolin, d. h. einen weißen Ton, der höchstens 1 Prozent Eisenoxyd enthält und sich möglichst der Formel $Si_2O_9Al_2H_4$ nähert. Er wird schon für sich allein einmal gebrannt, um mürbe zu werden. Dann hat man $Si_2O_7Al_2$;
2. Glaubersalz (Natriumsulfat) und Soda (Natriumkarbonat) nebeneinander;
3. an Stelle der Kohle einen kohlenstoffreichen, in der Hitze zunächst erweichenden und das Ganze dann fest verbindenden Stoff, z. B. Harz oder Steinkohlenteerpech. Dadurch wird eine stetige Gasentwicklung beim Erhitzen bewirkt. Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd entweichen, indem sie die Masse auflockern.

[1]) Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie 1893 S. 684.

Außerdem kommen zur Verwendung:

4. Schwefel als Element; und
5. Kieselsäure in feiner Form als Infusorienerde, im Falle, daß »säurefestes« Präparat erzielt werden soll.

Dies bedingt zugleich einen anderen Verlauf des Prozesses. Außerdem sind die Mengenverhältnisse von der Beschaffenheit des Tons etwas abhängig. Zum Beispiel hat man, wenn ohne Kieselsäure gearbeitet wird, also für kieselarmes Ultramarin, folgende Mengenverhältnisse:

100 Kaolin
41 Natriumsulfat
41 Natriumkarbonat
17 Pech oder Harz
13 Schwefel.

Diese Gemenge werden zuerst unter Ausschluß der Luft geglüht und verwandeln sich in »grünes« Ultramarin. Dazu stampft man den »Satz« in Schamottetiegel fest ein, bedeckt diese und glüht bei Rotglut bis angehender Weißglut im Ofen während etwa 42 Stunden.

Nachher hat man eine gesinterte Masse von grüner, als solche wenig brauchbarer Farbe, die, nachdem sie ohne Luftzutritt im Ofen erkaltet ist, zerschlagen und durch Waschen mit Wasser von den löslichen Stoffen befreit wird. Die Abkühlung dauert mehrere Tage; das Auswaschen erfolgt leicht.

Die Überführung dieses grünen in blaues Ultramarin geschieht, indem man Schwefel zusetzt und unter Luftzutritt glüht, so daß ein Teil des Schwefels verbrennt und durch die Einwirkung der Säuren des Schwefels ein Teil des in dem grünen Ultramarin enthaltenen Natriums löslich wird.

Man glüht also in Muffeln, die den Zutritt von Luft gestatten, und unterstützt zuweilen noch die Wirkung der letzteren durch Flügelwellen.

Den Ofen selbst und die Muffeln sieht man in Figur 98.

Dabei arbeitet man unter Probenahme auf ein gewisses Ziel hin, nämlich darauf, daß ein hochblauer Ton erzielt wird und in der Masse noch 9—10 Prozente Schwefel vorhanden sind.

Es wird also häufig der Schwefelzusatz erneuert und unbestimmte Zeit gearbeitet. Im ganzen braucht man auf 500 kg Ultramarin etwa 25 kg Schwefel. Das so erhaltene Rohblau wird fein zermahlen und von allen löslichen Bestandteilen befreit.

Es folgt ein Schlämmprozeß, aus welchem verschiedene Feinheitsgrade hervorgehen, und bei dem kalkfreies Wasser nötig ist. Die in

dieser Weise gewonnenen Farbstoffe gehören zu den schönsten, aber sie sind nicht unter allen Umständen »fest«.

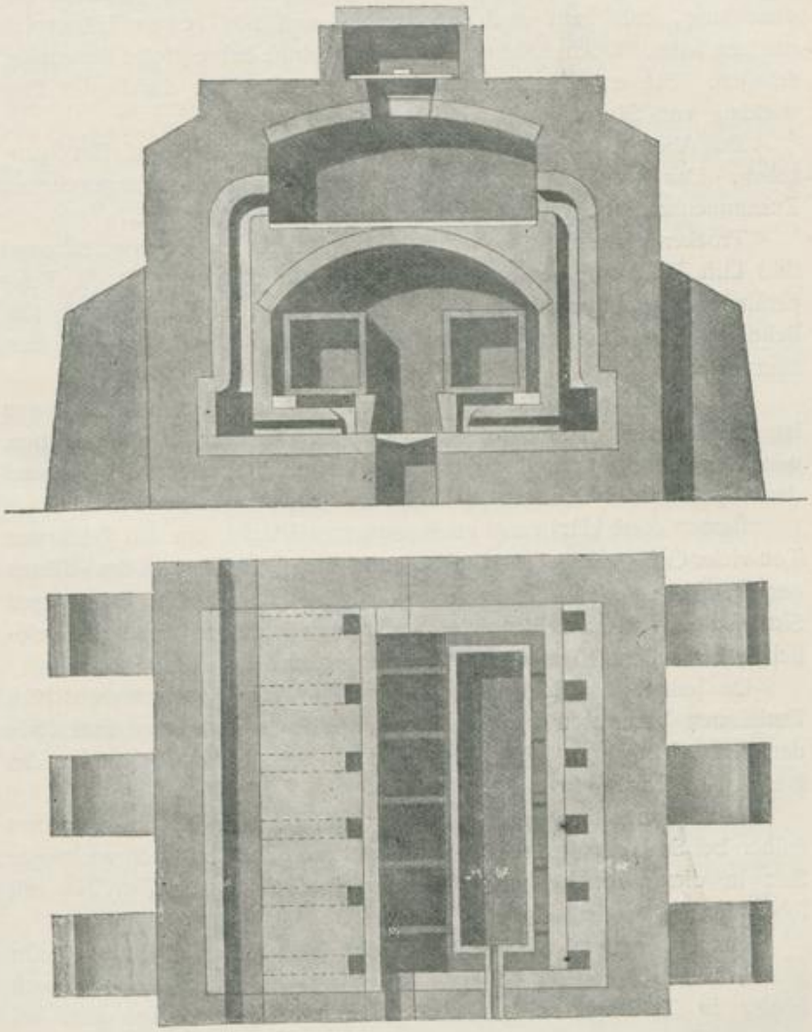


Fig. 98. Brennofen für Ultramarin.

Bei Zusatz von Kieselsäure — etwa 18 Prozente vom Gewichte des Kaolins — verläuft der Prozeß einfacher. Man arbeitet in Tiegeln und erhält durch Glühen alsbald blaues Ultramarin, so daß die weitere Behandlung mit Schwefel fortfällt. Das Produkt ist aber weniger

reinblau, vielmehr etwas rötlich, auch meistens gröber, weil die Masse mehr zusammensintert.

Merkwürdig ist die erst viel später, im Jahre 1873, gemachte Beobachtung, daß man auch violettes und rötliches Ultramarin machen kann. Doch haben beide als Farbstoffe keine große Bedeutung erhalten. Sie entstehen aus dem blauen sukzessive durch die Einwirkung von Säuredämpfen und Luft bei 150—180°.

Das Violett ist nur als eine Mischung von Blau und Rot anzusehen. Das Rot aber ist ein neues Produkt der oben angegebenen Zusammensetzung, welches immerhin seine Benutzung hat.

Trockene Salzsäure und Luft wirken hierbei wie Schwefeldioxyd und Luft bei der Überführung von Grün in Blau; nur ist die Temperatur weniger hoch als bei dem Blaubrennen, und entsteht als lösliche Natriumverbindung Chlornatrium, welches nach dem Erhitzen auszuwaschen ist.

Anwendung findet hauptsächlich das blaue Ultramarin. Dieses ist die allgemein benutzte blaue Farbe in der Malerei mit Ölfarben, wie in Stereochromie. Es dient auch zum Färben des Papiers und der Tapeten, zum Drucken auf Leinwand usw.

Ferner dient Ultramarin als Komplementärfarbe, um den gelblichen Ton vieler Gebrauchsgegenstände aufzuheben. Darauf beruht das »Bläuen der Wäsche«; deshalb versetzt man Zucker, Stärke, Paraffin, Papier kurz Stoffe, die weiß erscheinen sollen, mit etwas Ultramarin, um den gelblichen Ton aufzuheben, den sie zufällig haben.

Da jedoch der Schwefelgehalt des Ultramarins zu unerwünschten Reaktionen Veranlassung geben kann, bleiben andere blaue Farbstoffe daneben wichtig; so außer dem bereits besprochenen Kobaltblau das Berlinerblau.

Dies ist eine Ferrocyanverbindung uud führt zurück auf die schon früher bei Soda erwähnte Bildung von Cyan. Das technisch wichtigste Salz in dieser Gruppe ist das Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6$ mit folgenden Eigenschaften.

Das sogenannte Blutlaugensalz kristallisiert mit drei Molekülen Wasser: $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$, und zwar in Quadratoktaëdern, auch häufig in Zwillingskristallen mit gelber Farbe. Es löst sich bei mittlerer Temperatur in vier Teilen Wassers und beim Sieden in etwa zwei Teilen.

Beim Trocknen verliert es bald über 100° sein Kristallwasser, und, wenn man weiter erhitzt bis zum Glühen, so bildet sich Cyankalium, indem Eisen abgeschieden, auch Cyan zum Teil zersetzt wird, freilich nicht vollständig nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K_4Fe(CN)_6} = \underset{\text{Cyankalium}}{4\,KCN} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N_2}$$

Mit Alkohol läßt sich dann Cyankalium ausziehen; übergießt man aber mit Wasser, so reagiert das Eisen und bildet sich wieder Ferrocyankalium. Nach vorher erfolgtem Glühen ist also die Bildung des Eisensalzes immer erst beim Auslaugen anzunehmen. Diese Bildung kann nur in unvollkommener Weise erfolgen.

Darstellung. Demgemäß kann man Ferrocyankalium herstellen, indem man Pottasche schmilzt und in die glühende Masse stickstoffhaltige, organische Stoffe einträgt, so daß sich Cyankalium bildet.

In die gelöste, Cyankalium enthaltende Masse wird ferner Eisen oder eine leicht reagierende Eisenverbindung eingetragen. Im einfachsten Falle tritt dann folgendes ein:

$$\underset{\text{Cyankalium}}{6\,KCN} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Ferrocyankalium}}{K_4Fe(CN)_6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KHO} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

Das Ergebnis ist aber ein sehr unbefriedigendes, so daß man vorzieht, für den Bedarf an Cyanverbindungen die Nebenprodukte anderer Industrien heranzuziehen. In der Tat bilden sich meistens Cyanverbindungen, wenn alkalische Massen mit Kohle an der Luft geglüht werden. Als Beispiele mögen folgende gelten:

1. Bildung von Cyanverbindungen bei der Herstellung kaustischen Natrons;
2. Vorkommen von Cyanverbindungen unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle;
3. Bildung von Cyanverbindungen im Eisenhochofen, Übergehen derselben in die Schlacken, als Cyantitan;
4. Bildung von Cyanwasserstoff, wenn die Rückstände von Melasse, nachdem sie vergoren ist, überhitzt werden. Dazu dienen besondere Überhitzer, die auf etwa 700° erhitzt werden und die gas- und dampfförmigen Produkte aus der Schlempe aufnehmen. Der Gasstrom, welcher dann auch Ammoniak enthält, wird in kaustisches Kali geleitet und bildet große Mengen von Cyankalium, während Ammoniak weiter geht.

Auch der zweite Betrieb steht im Zusammenhange mit Ammoniak. Es ist die Bildung von Cyanverbindungen bei der trockenen Destillation der Steinkohle.

Von den das rohe Leuchtgas verunreinigenden Bestandteilen werden die Cyanverbindungen besonders durch die Reinigungsmasse, die als Hauptbestandteil Eisenoxyd enthält, gebunden, so daß diese Masse den von Diesbach und Dippel[1]) in Berlin erfundenen Farbstoff fertig gebildet enthält, freilich nicht in brauchbarer Form.

[1]) Vgl. A. Kekulé, Bd. I S. 309; L. Medicus Einleitung i. d. chem. Analyse S. 598.

Für die Darstellung muß man die Ferrocyanverbindungen der Gasreinigungsmasse erst wieder zerlegen; dies geschieht durch Erhitzen mit Kalkmilch in geschlossenen Kästen, so daß zunächst lösliches Ferrocyancalcium unter Abscheidung von Eisenoxyd entsteht.

Die Lösung bildet, mit Chlorkalium bei Siedehitze behandelt, ein schwer lösliches Doppelsalz: $K_2CaFe(CN)_6$; daraus erhält man beim Erhitzen mit Pottasche gemäß der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumcalciumferrocyanid}}{K_2CaFe(CN)_6} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{K_4Fe(CN)_6} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3}$$

Ferrocyankalium, welches mit drei Molekülen Wasser gut kristallisiert und leicht zu reinigen ist.

Das Ferrocyankalium bildet dann mit Eisensalzen Berlinerblau; dafür gibt es besonders ausgebildete Fällungsverfahren. In der Regel wendet man Eisenoxydulsalz an und erhält zunächst einen weißen Niederschlag, welcher durch Salpetersäure oder Chlor zu oxydieren ist.

Das Berlinerblau ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. In Oxalsäure lößt es sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Durch Alkalien wird es zerlegt.

Daneben entstehen aber auch wasserlösliche, blaue Verbindungen.

Man bezieht gewöhnlich auf die Formel: $Fe_7C_{18}N_{18}$. Sie bezeichnet das hypothetische, wasserfreie Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs.

In Wirklichkeit enthalten die meisten Fällungen Wasser, welches durch Trocknen nicht entfernt werden kann, sondern zur Konstitution gehört.[1]) Die letztere ist aber je nach der Darstellung verschieden und nicht genügend klar.

Das zunächst tiefe Blau wird in alle Abstufungen von Hellblau durch Zumischung weißer Farbstoffe verwandelt, und zwar ohne Schädigung.

Danach bleibt nur noch zu bemerken, daß

## VII. Schwarz

durch Kohlenstoff in seinen verschiedenen Formen geliefert wird, sowohl durch natürlich vorkommenden Graphit als durch die Rußarten, welche bei unvollständiger Verbrennung kohlenstoffreicher Verbindungen mit den Verbrennungsprodukten abgehen und aus diesen als feinverteilte, für jede Färbung sehr geeignete Masse, in passend hergerichteten Rußkammern zurückgehalten werden.

Es folgen nun die Verbindungen eines schon mehrfach erwähnten Elements, nämlich des Kohlenstoffs.

[1]) Vgl. Annalen der Chemie, 337 S. 1 ff,