

Über die Fabrikation dichten Steinzeugs aus westpr. Tonen.

Mitteilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium
der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig.

Von **OTTO RUFF**-Danzig-Langfuhr.

Mit einer Figur im Texte.

Die Tonwarenindustrie der Provinzen Ost- und Westpreußen ist — abgesehen von einer größeren Zahl zum Teil recht gut eingerichteter Ziegeleien und von den Königlichen Majolika-Werkstätten in Cadinen — in keramischer Hinsicht lediglich durch eine Reihe kleinerer Töpfereien für Bauerngeschirr vertreten. Dichter Steinzeug wird nirgends aus einheimischen Tonen fabriziert, da die zurzeit zur Verfügung stehenden Tone sich infolge ihres Kalk- und Eisengehaltes und des daraus folgenden niedrigen Schmelzpunktes, bezw. nahen Zusammenliegens von Schmelzpunkt und Sinterungspunkt, zur Herstellung eines solchen nicht eignen. Auch die in Cadinen sich findenden Tone sind in dieser Beziehung nicht viel besser, und die dortigen Werkstätten fabrizieren daher hauptsächlich Wandplatten und kunstgewerbliche Objekte mit Engoben oder undurchsichtigen Glasuren auf porösem Scherben, der erst durch Magerung mit gebrannter Masse einigermaßen dicht gemacht worden ist. Die Fabrikation wirklich dichten Steinzeugs ist, soweit solche dort überhaupt geübt wird, daher jedenfalls an die Verwendung fremder Tone gebunden und kann als im Osten bodenständig kaum gelten.

Das Fehlen einer Steinzeugfabrikation gerade in der Danziger Gegend erschien mir auffallend, da hier an einer ganzen Anzahl von Punkten das Tertiär zu Tage tritt, dessen miozäne Braunkohlentone für diese Fabrikation in Norddeutschland vielfach Verwendung finden. Ich habe deshalb die Tone der näheren und weiteren Umgebung Danzigs, soweit sie in meine Hände gelangten, durch Schmelzpunktsbestimmungen und Brennversuche geprüft, ob sie sich zur Begründung einer Fabrikation besseren Steinzeugs eignen könnten, und dann, als ich in den Besitz solcher Tone gelangt war, auch Verfahren für deren Verwertung ausgearbeitet.

Ich erlaube mir, im Nachstehenden über das Ergebnis meiner Versuche zu berichten, nachdem sie so weit zum Abschluß gekommen sind, daß jetzt eine

Fabrikation daraufhin gewagt werden kann. Die Versuche dürften insofern vielleicht auch von allgemeinerem, wissenschaftlichen Interesse sein, als die verwendeten Tone einen abnorm hohen Gehalt an Eisenoxyd, aber leider auch an Schwefeleisen aufweisen; ersteres ähnlich den japanischen Steinzeugtonen. Was zunächst die geologischen Verhältnisse anlangt, so sind die zu Tage liegenden Tone der Danziger Niederung meist alluviale Bildungen, während die auf den südöstlich von Danzig liegenden Höhen sich findenden Tone meist diluvialer Herkunft sind. Nur ausnahmsweise an einigen Orten der Danziger Höhe, so besonders bei Schüddelkau, liegen auch oligozäne Schichten mit Grünton zu Tage. Die Höhen selbst sind Moränenbildungen der während der diluvialen Eiszeit nordwärts zurückgewichenen Gletscher von ca. 80 bis 160 m Höhe. Unter diesen diluvialen Ablagerungen finden sich tertiäre Schichten mit Braunkohle führendem Miozän in mehr oder minder großer Tiefe; sie treten in einigen Taleinschnitten und an der nach dem Meere hin abfallenden Steilküste mehrfach zu Tage und sind dort zugänglich. In diesen Schichten nun befinden sich die zur Steinzeugfabrikation geeigneten Tone. Unter einer mehr oder minder großen Abraumschicht gruppieren sich darin um tonige, Braunkohle führende Schichten und tonige Sande hauptsächlich zwei Tonarten; über der Braunkohle eine an Tonsubstanz sehr reiche, die im Nachstehenden als Ton III bezeichnet wird, und unter der Braunkohle eine daran ärmere, dafür aber an Feldspat reichere, die als Ton V bezeichnet werden mag. Ton III beginnt gegen 1400° wenig zu sintern und schmilzt erst bei ca. $1750^{\circ 1)}$, während Ton V bei 1250° sintert, über 1350° erweicht und bei ca. 1400° zu einem grünen Glase zusammenschmilzt.

Die Schlämmanalyse ergab in %:

Ton III: 80,72 % „Feinton“ ($< 0,01$ mm); 5,8 % „Staubsand“ ($< 0,04$ mm); 9,58 % „Feinsand“ ($< 0,2$ mm); 3,63 % „Grobsand“ ($> 0,2$ mm).

Ton V: 42,58 % Feinton; 52,66 % Staubsand; 2,71 % Feinsand; 2,06 % Grobsand.

Im 9200 Maschensieb hinterließ Ton III 5,4 % Schlämmerückstand, Ton V 19,5 %.

Die „rationelle Analyse“ der geschlämmten, Feinton und Staubsand enthaltenden Tone ergab im Mittel:

Ton III 85 % „Tonsubstanz“; 12 % Quarz; 2,4 bis 3 % Feldspat.

Ton V 38 % „ „ 52 % „ 10 % „

Wurden die Tone in der Kugelmühle gemahlen und durch das 9200 Maschensieb getrieben, so ergab die „rationelle Analyse“ fast dieselben Zahlen.

¹⁾ Die Schmelztemperatur wurde in einem elektrischen Kohlerohrwiderstandsofen bestimmt, dessen Konstruktion wir in den Bericht d. dtsh. chem. Ges. 1910 beschrieben haben.

Die „rationelle Analyse“ besagt hier freilich nur sehr wenig bezüglich der Verwendbarkeit und könnte selbst auf ganz falsche Wege führen; denn das hier in ganz erheblicher Menge vorhandene Eisenoxyd wird bei der „rationellen Analyse“ mit der Tonsubstanz zusammen bestimmt. Es wurde deshalb von dem geschlämmten Ton III (enthaltend „Feinton“ und „Staubsand“) noch eine Totalanalyse und von Ton V noch eine Eisen- und Schwefelbestimmung ausgeführt.

Die Totalanalyse von Ton III ergab als Mittel mehrerer Bestimmungen aus verschiedenen Proben des gleichen Lagers:

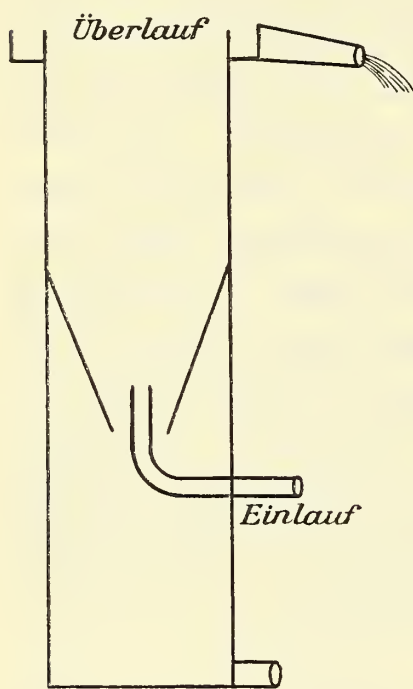
Ton III: 47,7% SiO_2 ; 23,9% Al_2O_3 ; 9,0% Fe (zum Teil als Fe_2O_3 vorhanden); 3,4% CaO; 2,0% MgO; 0,87% K_2O ; 3,6% S; 11% Glühverlust.

Ton V ergab: 14,4% Eisen (zum Teil als Sulfat vorhanden), neben ca. 2,8% Schwefel, der in dem Ton wieder teils in Sulfaten, teils als Schwefelkies vorhanden war. Der Schwefelgehalt schwankte bei den verschiedenen Proben je nach der Tiefe des Lagers, aus dem sie entnommen waren, und erreichte gelegentlich bis zu 6%. Die Schwankungen im Eisengehalt waren weniger erheblich (ca. 1 bis 2%).

Eine Bestimmung des Schwindungsvermögens des geschlämmten Tones III ergab:

Trockenschwindung: 11%; bis 900° : 15,6%; bis 1251° : 22%.

Die Aufarbeitung der Rohtone erfolgte erst durch Schlämmen der Rohtone, später durch Mahlen in Kugelmühlen.



1 : 15.

Fig. 1. Schlämmzylinder.

Verarbeitung der geschlämmten Tone.

Als Vorzug des Schlämmens ergab sich eine geringfügige Veredlung der Tone, indem dabei ein Teil des in Ton III enthaltenen Eisenoxyds und Sandes im Rückstand (ca. 5%) blieb, und dann ein Teil der Schwefelsäure aus dem Ton herausgewaschen wurde. Am vorteilhaftesten für das Schlämmen erwies sich eine Wassergeschwindigkeit von 1,5 mm pro Sekunde, die Verwendung einer etwa achtfachen Wassermenge vom angewandten Ton und das Schlämmen in dem durch beistehende Skizze dargestellten Cylinder (Fig. 1). In einer Mischung von etwa 45 Teilen des geschlämmten Tones III und 55 Teilen des geschlämmten Tones V fand sich eine zum Formen, Gießen, Glasieren und Brennen gleich gut geeignete Masse. Sie brannte sich in unsern ca. 5000 ccm fassenden Versuchsöfen bis 1270° (SK . 7) im oxydierenden Feuer gelbbraun, im neutralen Feuer gelbgrün, im reduzierenden Feuer hübsch aschgrau und bei erst reduzierendem, dann oxydierendem Feuer tief rotbraun. Im reduzierenden Feuer ließ sich der Scherben vollkommen dicht erhalten, im oxydierenden Feuer behielt er eine Porösität von mindestens 2 bis 3%.

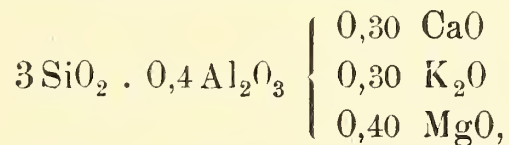
Was die Schwindung dieser Masse anlangt, so ergab sich für die Formmasse:
Trockenschwindung: 7,8%; bis 900°: 9,1%; bis 1250°: 16,9%.

Die Gießmasse mußte ihres Schwefelsäuregehaltes wegen einen Sodazusatz erhalten und hatte dann:

Trockenschwindung: 7,8%; bis 900°: 9,1%; bis 1250°: 16,9%.

Die Masse erwies sich als sehr geeignet für Salzglasur und lieferte mit solcher im teilweise reduzierend geführten Feuer ein schön blankes Geschirr von satt schokoladebrauner Farbe.

Eine zweite zu ihr passende Feldspatglasur fand sich in folgender Mischung:



und eine zu Masse und Glasur passende Eugobe, die auf den lederharten Scherben aufzutragen war, in der folgenden Mischung:

35 Meißner Ton,
35 China Clay,
32,5 Quarz,
7,5 Feldspat,
3 Marmor.

Aus diesen Versätzen formten, drehten und gossen wir eine große Zahl der verschiedenartigsten Gegenstände (Vaschen, Teller, Plättchen), verglühnten sie, versahen sie mit verschiedenartigem Dekor, mit Unterglasurfarben und Laufglasuren (s. u.) und brannten sie in unsern Versuchsofen im Laufe von ca. 4 bis 6 Stunden fertig. Der Erfolg war meist recht befriedigend. Die Masse hatte aber trotz aller Vorzüge folgende Nachteile:

Im oxydierenden Feuer brannte sie sich ihres Schwefel- und Eisenoxydgehaltes wegen porös und dabei außerordentlich leicht blasig, besonders dann, wenn es sich um dichtere, auf der Drehbank geformte Gegenstände handelte. Im reduzierenden Feuer wurde sie leicht zu weich¹⁾. Als wir größere Vasen und Platten aus dieser Masse im Fabrikofen bei Segerkegel 7 brannten, sprangen sie beim Erkalten in tausend Stücke, und nur solche Gegenstände, die bei Kegel 2 bis 4 reduzierend gargebrannt waren, erwiesen sich als haltbar. Bei einer um noch zwei Kegel tieferen Temperatur brannte sie sich aber bereits nicht mehr dicht. Die ersterwähnten Mängel ließen sich zwar durch Magerung der Masse mit 30 bis 40% Quarz heben, aber die Masse verlor damit wesentlich an Plastizität und brannte sich selbst bei Kegel 7 nicht mehr so dicht, wie man es von „dichtem“ Steinzeug erwarten konnte. (Porösität über 2 bis 4%.)

Obwohl wir uns bereits am Ziel unserer Arbeit geglaubt hatten, nahmen wir deshalb unsere Versuche erneut auf.

¹⁾ Entsprechend den auch sonst gemachten Beobachtungen. KERLS Handbuch 1907, p. 1248.

Verarbeitung der gemahlenen Tone.

Indem wir nun zum Mahlen unserer Tone in der Kugelmühle übergangen, folgten wir einer von PUKALL im „Sprechsaal“ gegebenen Anregung. Gleiche Mengen Ton und Wasser wurden in einer mit 110 Umdrehungen in der Minute laufenden Kugelmühle während einer Stunde gemahlen und dann durch das 9200 Maschensieb von gröberem Rückstand (Ton III 1,57%; Ton V 5,0%) getrennt. Nach dem Mahlen wurden die Tone abgepreßt.

Die so erhaltenen Tone hatten fast dieselbe Zusammensetzung wie die geschlämmten, erwiesen sich nun aber als stark sauer und mußten, um gut gießbare Massen zu geben, erst mit etwas Soda neutralisiert werden. Im übrigen aber konnten wir, solange es sich nur um das Brennen in Versuchsofen handelte, unsere Massen ähnlich den früheren zusammensetzen und auch dieselben Glasuren und Engoben verwenden; aber die so hergestellten Scherben sprangen nach dem Brand im Industrieofen bei 1270°, genau so wie die früheren und überdauerten die Abkühlung nur beim Fertigbrand unter 1210°.

Das Springen war zweifellos nur durch den abnorm hohen Gehalt unserer Tone an Eisenoxyd veranlaßt, wahrscheinlich durch die Bildung einer krystallinen Eisenverbindung, welche die Menge der den Scherben verkittenden glasigen Grundmasse verringerte. — Um Näheres darüber zu erfahren, haben wir von den gesprungenen Scherben eine Reihe von Dünnschliffen angefertigt und diese mit Schliffen aus besseren Scherben unter dem Mikroskop bei 350facher Vergrößerung verglichen. Die Schliffe der gesprungenen Scherben zeigten, wenn sie dünn genug gefertigt waren, in einer gelblichen Grundmasse, die von zahlreichen Kristallnadeln mit etwa 0,01 mm durchschnittlicher Länge durchzogen war, zahlreiche dunklere Partien, bestehend aus zahllosen Einzelkörnern einer dunkleren, eisenhaltigen, anscheinend gleichfalls krystallisierten Substanz. Die Risse verliefen meist diesen dunkleren Partien entlang. Die Schliffe der guten Scherben zeigten in der Grundmasse viel weniger Nadeln und das Eisenoxyd entweder fast völlig gelöst (wenn der Scherben hoch erhitzt und im Versuchsofen erkaltet war), oder zu kompakteren Gebilden vereint (wenn der Scherben unter 1210° gargebrannt war). Das Springen der Scherben konnte danach wohl durch eine Krystallisation von Eisenverbindungen in dem erkaltenden Scherben veranlaßt sein, indem das Flußmittel des Tones bei zu langem oder zu starkem Erhitzen zu viel Eisenoxyd aufnahm und bei zu langsamem Erkalten auch wieder zu weitgehend auskrystallisieren ließ. Es mußte danach nunmehr unser Bestreben sein, solche Krystallisation durch weniger langes Erhitzen oder durch Brennen bei niedrigerer Temperatur oder durch Entfernung eines Teiles des Eisenoxyds aus der Masse möglichst einzuschränken. Da man im großen Ofen weniger die Dauer des Erhitzens als die Temperatur in der Hand hat, so ergab sich hieraus die Notwendigkeit, unsere Scherben aus oben erwähnten Massen im Industrieofen bei wesentlich niedrigerer Temperatur, d. h. einer 1200° nicht wesentlich überschreitenden, zu brennen. Dies führte

auch tatsächlich zum Ziel. Um aber ganz sicher zu gehen, verringerten wir nun auch noch den Eisengehalt unserer Massen, indem wir auf die Verwendung des hier als wertvollen Ziegeltones geschätzten Tones V verzichteten und ihn durch Quarz und Feldspat ersetzten.

Wir verwandten also folgende Masse:

62,5 Ton III,	entsprechend	43,3 Tonsubstanz,
25,0 Quarz	„	33,2 Quarz,
12,5 Feldspat	„	14,0 Feldspat,
		9,5 Eisenoxyd;

mit den Glasuren:

$$\text{a) } 3,2 \text{ SiO}_2; 0,4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} 0,2 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \\ 0,1 \text{ MgO} \end{array} \right.$$

und

$$\text{b) } 4,0 \text{ SiO}_2; 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} 0,15 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,65 \text{ CaO} \\ 0,20 \text{ MgO}, \end{array} \right.$$

von denen die letztere bei 1170° zwar nicht völlig durchschmilzt, aber schön glänzend wird und etwas deckend wirkt.

Eine passende Engobe ergab der Versatz:

35,0 Meißner Ton,
32,5 Quarz,
25,0 China Clay,
7,5 Feldspat.

Der Quarz des Masseversatzes konnte mit Erfolg auch durch feinen, weißen Sand hiesiger Gegend ersetzt werden. Die Masse ließ sich nach Zusatz von etwas Soda gut gießen, formen und drehen.

Ihre Schwindung betrug nach dem Trocknen 5%, nach dem Verglühen bei 950° : 7,14% und nach dem Garbrand im Versuchsofen bis 1270° : 12%.

Zur Herstellung glasierter, vollkommen dichter grauer Ware wurden die lufttrockenen (evtl. emgobierten) Scherben bei 950° verglüht, dann glasiert, getrocknet und nun in Kapseln eingesetzt, deren Boden mit etwas guter Holzkohle bedeckt war. Der Ofen wurde der Art geheizt, daß im Verlaufe einer Stunde etwa 1000° erreicht waren, dann wurde reduzierend langsam weiter gebrannt, bis das Thermoelement nach etwa 5 bis 6 Stunden 1170 bis 1180° zeigte. Nun wurde die Ofenmuffel gut verschmiert und das Feuer langsam gemindert, sodaß die Temperatur erst in ca. 2 Stunden auf 1000° fiel; alsdann ließ man den Ofen während der Nacht abkühlen. Auf solche Weise hielten wir uns während des Brennens und Abkühlens oberhalb 1000° möglichst an die Zeiten, die diese Operationen in Industrieöfen dauern, und erreichten es, daß unsere Scherben genau wie in Industrieöfen sprangen, wenn sie bis 1270° erhitzt wurden, und gut aus den Kapseln kamen, wenn sie nur bis ca. 1180° erhitzt worden waren. Die Masse ließ sich bei 1170 bis 1200° auch oxydierend brennen, ohne Blasen

zu werfen; der Scherben wurde dabei hellbraun, aber nicht dicht und hatte nur eine Festigkeit etwa gleich derjenigen guter Irdenware.

Wir versahen unsere Scherben mit verschiedenartigem Dekor: mit Lösungsfarben und Unterglasurfarben (wir verfügten über Blau, Braun und Schwarz für den reduzierend, außerdem über Gelb und Grün für den oxydierend zu brennenden Scherben).

Den oxydierend zu brennenden Scherben glasierten wir auch mit Laufglasuren und verwendeten hierbei die an der Fachschule in Bunzlau gebräuchlichen Versätze.

Es ergaben sich hierbei, abgesehen von den Besonderheiten, die das Dekorieren stark eisenhaltiger Scherben notwendiger Weise mit sich brachte, keinerlei weitere erhebliche Schwierigkeiten.

Noch leichter und sicherer als feldspatglasierte dichte Ware ließ sich aus vorstehenden Massen salzglasierte dichte Ware erhalten und zwar je nach der Feuerführung in hellbrauner bis schokoladenbrauner Farbe.

Wir verfahren dabei wie folgt:

Die Ware wurde roh und unverglüht in die etwa 5000 ccm fassende Muffel unseres Versuchsofens (ein Industrieofen stand uns hierfür leider nicht zur Verfügung) eingebaut und nun bis etwa 1000° oxydierend, dann reduzierend gebrannt. Wenn 1270° (S. K. 7) erreicht waren, wurde der Schornsteinschieber so gestellt, daß aus der Muffel kein Rauch austrat, und nun wurden ca. 30 g Kochsalz durch ein Porzellanrohr in die etwa 5000 ccm haltende Muffel eingeblasen; es entwichen aus der Muffel reichliche Dämpfe von Ferrichlorid. Nach Zugabe des Salzes wurde das Feuern eingestellt, der Schieber völlig geöffnet, damit die Salzdämpfe entweichen konnten und nach etwa 10 Minuten endgültig geschlossen; schließlich wurde die Muffel verschmiert. Beim Erkalten drang trotzdem immer etwas Luft in die Muffel und entwickelte hierbei die schokoladenbraune Farbe. Wenn wir von Anfang bis Schluß die Atmosphäre der Muffel reduzierend hielten, gewannen wir, anstatt der erhofften grauen, eine wenig ansehnliche dunkelgraue bis schwarzgraue Ware; wir zweifeln aber nicht, daß man in größeren Öfen, in denen sich die Feuerführung und damit auch die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre besser regeln läßt, aus unseren Massen auch graues Steinzeug wird erzeugen können.

Da sich Tone wie die geschilderten in West- und Ostpreußen anscheinend noch mehrfach finden, so hoffe ich, daß sich, angeregt durch diese Versuche, hier allmählich nun auch eine Fabrikation dichten Steinzeugs entwickeln wird. Natürlich werden bei der Übertragung unserer Versuche ins Große noch mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden sein.

Einen Teil der in unsern Versuchsofen und in dem großen Ofen der Fachschule in Bunzlau gebrannten Waren habe ich des lokalen Interesses wegen in der „Gewerbeausstellung für Ost- und Westpreußen zu Allenstein 1910“ ausgestellt; sie wurden daselbst durch Verleihung der goldenen Medaille ausgezeichnet.

Das Hauptverdienst hieran hatte freilich Herr H. STELTZER aus Ülzen, der mich bei dieser Arbeit unterstützte und der der Ware durch künstlerische Gestaltung das nötige Ansehen zu verschaffen gewußt hatte. Ich bin außerdem auch noch Herrn Prof. Dr. PUKALL zu Dank verpflichtet, der uns das Brennen eines Teiles unserer Waren in dem Industrieofen seiner Fachschule gestattet hat.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften der Naturforschenden Gesellschaft Danzig](#)

Jahr/Year: 1911

Band/Volume: [NF_13_1](#)

Autor(en)/Author(s): Ruff Otto

Artikel/Article: [Über die Fabrikation dichten Steinzeugs aus westpr. Tonen. Mitteilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig. 22-29](#)