

Ueber orientalische Emaille auf Ziegeln und deren Nachbildung;

von

John Boeck.

Die Glastechnik nimmt gerade in der Jetztzeit im Dienste der Architectur einen nicht zu verleugnenden Aufschwung. Da es im Geschmacke der Zeit liegt, durch äussere Ausschmückung und Verzierung besonders an Bauten den Eindruck derselben zu heben, so ist es nicht zu verwundern, dass man auf die Glasornamentik wieder zurückgreift; man bedenke nur, welche Pracht in früheren Zeiten entfaltet wurde, indem man öffentliche Gebäude, Moscheen und Grabdenkmäler mit Email, Glasmosaik u. s. w. verzierte.

Um so mehr ist es zu bedauern, dass das bis jetzt in unsern Gegenden zur Decoration für Wohnhäuser, Denkmäler und andere Bauten verwandte Email seinem ärgsten Feinde, dem Witterungswechsel, nicht gewachsen ist. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, dass wir ein leichtflüssiges Email und wohl auch einen zu porösen Thon anwenden, welche in südlichen Gegenden, in denen man plötzliche Abwechselung von Wärme und Frost gar nicht kennt, wie z. B. in Venedig, wohl Jahrhunderten Trotz bieten können, nicht aber den bei uns plötzlich wechselnden Temperaturen. Auch in den südlichen Gegenden ist der Frost nicht vollständig ausgeschlossen, wenn er auch nicht oft auftritt; aber in dem Falle ist seine Wirkung doch nicht so schädigend wie bei uns. Tritt der Frost im Süden ein, so sind die Steine der Gebäude nicht durch vorausgegangene Niederschläge durchfeuchtet, was in den nördlichen Gegenden eigentlich stets der Fall ist. Darin liegt eben der Grund, dass bei uns das Email durch den Frost so leicht vom Thon abgesprengt wird. Andererseits wirken aber die Niederschläge auch direct auf das Email und zwar im besonderen Grade auf leichtflüssiges.

Professor Dr. Schwarz¹⁾ hat venetianische Mosaikgläser

¹⁾ Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses, 64. Jahrg. 1885: Venetianische Mosaikgläser, ihre Analysen und Synthesen von Dr. H. Schwarz, Prof. an der Techn. Hochschule in Graz.

untersucht und aus deren Zusammensetzung geht hervor, dass dieselben, wie folgende Analysen zeigen, zum Theil sehr leichtflüssig sind:

Analysen von Prof. Dr. Schwarz.

	I.	II.	III.
SiO ₂	42,53	51,74	48,80
Sb ₂ O ₃	7,25	7,91	13,47
PbO	32,31	19,94	9,99
CuO	3,7	—	—
Fe ₂ O ₃	0,89	0,70	0,70
MnO	0,22	0,42	—
CaO	2,72	4,42	11,85
MgO	0,52	0,91	1,45
K ₂ O	2,75	2,26	—
Na ₂ O	8,88	12,83	13,12

Email von ähnlicher Zusammensetzung verwendet man aber auch bei uns, und es soll z. B. an der Siegestsäule zu Berlin, die auch Glasornamentik besitzt, schon ein Einfluss der Witterung bemerkbar sein.

Wie viel besser haben da die herrlichen Moscheen Persiens, wie die königliche Moschee zu Ispahan Mesdjid-I-Chah¹⁾, welche von Abbas dem Grossen zu Anfang des 17. Jahrhunderts erbaut ist und daher wohl auch Moschee des Chah Abbas genannt wird, oder die prächtige St. Markuskirche zu Venedig²⁾, die nach einmaliger Zerstörung von den Dogen Pietro Orseolo, Domenico Contarini, Domenico Selvo in 28 Jahren von 1043—1071 wieder aufgebaut wurde, oder schliesslich die an Pracht die eben genannten Bauten weit übertreffende Alhambra zu Granada³⁾ im Anfang des 13. Jahrhunderts unter Ibnu-l-ahmar⁴⁾ ihren Zweck erfüllt; stehen dieselben doch noch heute, kaum merklich in der langen Zeit verändert, in unglaublicher Grossartigkeit da. Gerade die eben angeführten Gebäude

¹⁾ Monuments modernes de la Perse par Pascal Coste 1867.

²⁾ Édifices et monuments remarquables de Venise; illustrés par L. Cicognare, A. Diedo et J. A. Selva I Vol. 1858.

³⁾ Plans, elevations, sections and details of the Alhambra. From drawings taken on the spot in 1834 by the late M. Jules Goury and in 1834 and 37 by Owen Jones Arch. Vol. I. 1842.

⁴⁾ Manche Geschichtsschreiber, wie der Spanier Marmol, geben Mohamed V., den Sohn des Ibnu-l-ahmar, als Erbauer an.

160 Boeck: Ueber orientalische Emaille auf Ziegeln

zeichnen sich neben vielen anderen hier nicht genannten durch prächtige Glasmalerei und Emailirung aus.

Die chemisch-technische Sammlung der technischen Hochschule zu Braunschweig hat es der Güte der Herren Kriegingenieur Keldscheffsky aus Samarkand als Geber und Ingenieur Knapp als Ueberbringer zu verdanken, dass dieselbe in den Besitz einer Sammlung emailirter Ziegel von Moscheen aus der Umgegend von Samarkand gelangte.

Es sind dies Theile der Moscheen:

Moschee des Mursa-Uluk, von Mursa-Uluk im Anfang des 15. Jahrhunderts erbaut;

Moschee Telekar, erbaut von Telen Pascha Ende des 15. Jahrhunderts;

Moschee Schir-Dor, erbaut von Telen;

Moschee von Bibi Chana, erbaut von Timur (Tamerlan), halb zerfallen;

Moschee und Denkmal Schach-Zende, erbaut von Timur;

Moschee Guri-Mir, Grabmal des Amir Temir und Tamerlans.

Es wurde mir gestattet, von den Stücken der Sammlung, die dieses ohne Schädigung vertrugen, Email und Thon zur Analyse zu entnehmen.

In den nachfolgenden Zeilen gebe ich kurz die qualitative, ausführlicher aber die quantitative Analyse des Emails an.

Die qualitative Analyse des Emails führte ich in folgender Weise aus:

Eine Probe des fein gepulverten Emails wurde mit kohlen-saurem Natron-Kali gemischt und vorsichtig im Platintiegel aufgeschlossen. Um etwaige Bleiausscheidungen, die den Platintiegel zerstören würden, zu verhüten, wurde das Erhitzen über der Spitze der stark mit Luft versetzten Flamme des Muenke-Brenners vorgenommen. Der Tiegelinhalt, mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, wurde zur Abscheidung der Kieselsäure zur staubigen Trockne eingedampft, und der Trockenrückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, ergab einen Niederschlag, der nach dem Extrahiren mit Schwefelammonium als aus Blei und Kupfer bestehend sich erwies. In der Schwefelammoniumlösung war nur die

Gegenwart von Zinn nachweisbar; Arsen liess sich nur spurenweise erkennen. Aus dem Filtrate des Schwefelwasserstoffniederschlages wurden nach Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffs und Oxydation des Eisenoxyduls mittelst Salpetersäure, Eisen und Thonerde, die beide zugegen waren, als basische Acetate gefällt, im Filtrate durch Bromluft¹⁾ nur geringe Spuren von Mangan, aber die Abwesenheit von Zink, Kobalt und Nickel constatirt. Von den Erdalkalien waren im Wesentlichen nur Kalk, ausserdem geringe Mengen Magnesia zugegen.

Nach vorstehendem Befund führte ich die quantitative Analyse in folgender Weise aus:

1 $\frac{1}{2}$ Grm. des vom anhaftenden Thon befreiten, fein gepulverten und geschlemmten Emails wurden mit der vierfachen Menge kohlensauren Natron-Kalis innig gemengt im Platintiegel bis zum ruhigen Fluss geschmolzen, und zwar unter Beobachtung der vorstehend angegebenen Vorsichtsmassregeln.

Nach dem Erkalten wurden Tiegel und Deckel in siedendes Wasser geworfen und Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugegeben. Nachdem der Tiegelinhalt gelöst war, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und, um die vorhandene Kieselsäure sicher zu entwässern, kurze Zeit im Trockenschranke auf 120° erhitzt. Nachdem der Rückstand mit wenigen Tropfen Salzsäure befeuchtet und mit heissem Wasser aufgenommen war, blieb die Kieselsäure allein zurück. Es war um so nothwendiger, dieselbe mit heissem Wasser gut auszuwaschen, da hier auch noch schwer lösliches Chlorblei in Lösung zu bringen war.

In das Filtrat von der Kieselsäure leitete ich zur Fällung von Blei, Kupfer und Zinn reichlich Schwefelwasserstoff. Der entstandene Niederschlag, abfiltrirt und gut ausgewaschen, wurde noch nass sorgfältig vom Filter gespült, mit einigen Cubikcentimetern Natronlauge versetzt, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Durch die Natronlauge wurde unter diesen Umständen die Bildung von Schwefelnatrium veranlasst, welches das vorhandene Zinn als sulfozinnsaures Natron löste. Blei und Kupfer blieben als Sulfide ungelöst zurück und wurden

¹⁾ Luft, die durch Bromwasser geleitet und somit mit Bromdämpfen geschwängert war.

abfiltrirt und ausgewaschen. Die Lösung des sulfozinnsauren Natrons, schwach mit Salzsäure angesäuert, liess das gelöste Zinn als Zinnsulfid fallen. Der erhaltene Niederschlag wurde, um ein klares Filtrat zu sichern, mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, das einen geringen Ueberschuss von Essigsäure enthielt, ausgewaschen, auf ein Uhrglas gebracht, das Filter in einem gewogenen Tiegel verbrannt, die Asche mit etwas Salpetersäure befeuchtet und bis zum Glühen erhitzt. Nachdem das Schwefelzinn jetzt ebenfalls in den Tiegel gebracht war, wurde derselbe abermals stark geglüht, dann etwas kohlen-saures Ammon in den Tiegel gegeben und wiederum stark erhitzt. Dies wurde so lange wiederholt, bis Gewichtsconstanz eintrat. Er ergab sich schliesslich nach Abzug von Tiegel- und Filteraschengewicht das gesuchte Zinnoxid.

Der obige, aus Schwefelblei und Schwefelkupfer bestehende, getrocknete Rückstand wurde vom Filter entfernt, dieses verbrannt und in concentrirter Salpetersäure gelöst. Die erhaltene Lösung, mit wenig Schwefelsäure versetzt und bis zur Entfernung der Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeeengt, hinterliess nach dem Verdünnen mit Wasser das Blei als Sulfat. Letzteres wurde abfiltrirt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und die Schwefelsäure zuletzt durch Alkohol verdrängt. Nach dem Trocknen des Niederschlages wurde dieser vom Filter entfernt, letzteres verbrannt und die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure befeuchtet. Die Menge des nach dem Glühen und Wägen erhaltenen Bleisulfates, auf Bleioxid umgerechnet, ergab den Gehalt des Emails an Bleioxid.

Aus der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit wurde, da andere Körper als Kupfer nicht zugegen waren, dieses mittelst Natronlauge als Oxyd gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Glühen als solches gewogen. Da das Email das Kupfer nur als Oxyd enthält, so war die gefundene Gewichtsmenge, auf Procente berechnet, zugleich der Gehalt des Emails an Kupferoxyd.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefelzinn wurde eingedampft, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, dann mit etwas Salpetersäure versetzt, um etwaiges Eisenoxydul in Oxyd überzuführen und schliesslich (Mangan

war nur in Spuren vorhanden) mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt. Der Niederschlag von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd wurde abfiltrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen und in den Tiegel gebracht, das Filter, nachdem es in der Platinspirale verbrannt war, dazugegeben und der Tiegel eine Zeit lang stark geglüht und gewogen. Es ergab sich nach Abzug von Tiegel- und Filteraschengewicht der Gehalt des Emails von Eisenoxyd und Thonerde.

Das Filtrat von Eisenoxyd und Thonerde enthielt nur noch den Kalk und die Magnesia. Zink, Kobalt, Nickel, Baryum und Strontium waren durch die qualitative Analyse nicht nachgewiesen.

Der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammon in Ueberschuss gefällt, ein abermaliges Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak aber nicht vorgenommen, da bei den geringen Mengen Magnesia nicht zu befürchten stand, dass auch nur Spuren davon in den Kalkniederschlag gegangen waren. Der oxalsaure Kalk, abfiltrirt und über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz heftig geglüht, ergab den Gehalt des Emails an Calciumoxyd.

Die Magnesia wurde aus dem Filtrate mit phosphorsaurem Natron als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, abfiltrirt, durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia übergeführt, gewogen und auf Magnesiumoxyd umgerechnet.

Zur Bestimmung der Alkalien war es nöthig, eine bestimmte Menge, ich nahm ungefähr $1\frac{1}{2}$ Grm., des Emails mit Flusssäure aufzuschliessen.

Das fein gepulverte und geschlemmte Email wurde, nachdem es ein wenig angefeuchtet worden war, in einer Platinschale vorsichtig mit starker Flusssäure übergossen und auf dem Sandbade abgedampft. Um die sich bildenden Kieselfluor- und Fluorverbindungen zu zerstören, wurde concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und nach einigem Digeriren der Ueberschuss durch schwaches Glühen abgeraucht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Zur Abscheidung des überschüssigen Baryts wurde in die siedend heisse Flüssigkeit längere Zeit Kohlensäure geleitet und abfiltrirt. Das Filtrat enthielt jetzt nur noch die Alkalien als Carbonate.

Die Flüssigkeit, mit Salzsäure neutralisirt, ergab nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade als Rückstand die Chloralkalien. Diese wurden, um einer Verflüchtigung vorzubeugen, vorsichtig und schwach geglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Kalis wurde die concentrirte Lösung der Chloralkalien mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur eingeeengt, sodann mit starkem Weingeist versetzt, und das Kaliumchlorid auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das gefundene Kaliumplatinchlorid ergab, nachdem dasselbe auf Chlorkalium umgerechnet war, nach Abzug von der Gesamtmenge der Chloralkalien, die gesuchte Quantität Natrium als Chlornatrium. Beide Salze wurden in die betreffenden Oxyde umgerechnet.

Die Analyse des gebrannten Thones führte ich in ähnlicher Weise aus und kann ich die genaue Beschreibung wohl unterlassen. Da hier die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Schwermetalle abwesend waren, so wurde die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit direct zur Fällung von Eisenoxyd und Thonerde mit Ammoniak versetzt u. s. w.

Es war ohne Schädigung der Sammlung nicht möglich, jeden einzelnen emailirten Ziegel zu analysiren. Nur ein türkisblaues Email, das besonders stark aufgetragen war, konnte leicht in zur Analyse hinreichend grosser Menge und genügend rein, d. h. frei von anhaftendem Thon, abgelöst werden. Es ist ja zu erwarten, dass die verschiedenen Emails nicht grosse Schwankungen in der Zusammensetzung zeigen werden, eine Verschiedenheit wird wesentlich nur durch die färbenden Oxyde bedingt sein. Die Kenntniss der Zusammensetzung und Herstellung des türkisblauen Emails ist besonders deshalb von hervorragender Wichtigkeit, weil gerade die blaue Farbe bei allen hier in Frage kommenden Gebäuden am meisten Verwendung findet.

Pascal Coste sagt in seinem Werke: *Monuments modernes de la Perse*, 1867, über die Moscheen und öffentlichen Gebäude in Ispahan: „L'ornamentation extérieure se fait en général, avec des briques émaillées de formes et de couleurs variées représentant des fleurs, des rinceaux, des oiseaux, des

vases, des cartouches et des inscriptions. Dans ces dernières, c'est le bleu, qui prédomine sur les autres tons“.

Nachfolgend gebe ich die durch oben angeführte Analyse gefundene Zusammensetzung des türkisblauen Emails von Moschee und Denkmal Schach Zende, erbaut von Timur, an:

SiO ₂	53,53	‰
CuO	3,51	„
PbO	17,90	„
CaO	3,00	„
MgO	0,33	„
SnO ₂	6,86	„
K ₂ O	3,51	„
Na ₂ O	7,27	„
Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	3,11	„
		99,02	‰

ausserdem Spuren von As und Mn.

Die Zusammensetzung des dazu gehörigen Thones ergab:

SiO ₂	60,35	‰
Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	18,10	„
CaO	14,52	„
MgO	3,72	„
CO ₂	2,68	„
		99,37	‰

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass gerade die Moschee Schach Zende, zu der das analysirte Email gehört, eine der ältesten Moscheen, die in der Sammlung vertreten sind, ist.

Nachdem ich nun die Zusammensetzung des Emails und des Thones ermittelt hatte, versuchte ich, das erstere durch Schmelzversuche im Laboratorium nachzuahmen.

Bei meinen Versuchen, ein Email von der Zusammensetzung des samarkander Emails, und zwar speciell des türkisblauen, herzustellen, war die reducirende Wirkung des Feuers sehr hinderlich. Sowohl beim Schmelzen, das in einem kleinen Windofen geschah, wie beim Aufbrennen auf dem Thon in der Muffel war es nicht zu vermeiden, dass reducirende Gase an das Email gelangten.

Den ersten Versuch führte ich in folgender Weise aus:

Ich stellte nach Anleitung der Analyse mir ein Gemenge

166 Boeck: Ueber orientalische Emaille auf Ziegeln

von Sand, Kreide, Soda, Pottasche, Zinnoxyd, Kupferoxyd und Mennige in folgendem Verhältniss her:

Sand	53,53 Thln.	SiO ₂	53,53 %
Kupferoxyd	3,51 „	CuO	3,51 „
Mennige	18,3 „	PbO	17,90 „
Kreide	5,4 „	CaO	3,00 „
Zinnoxyd	6,9 „	SnO ₂	6,86 „
Pottasche	5,2 „	K ₂ O	3,51 „
Soda	12,5 „	Na ₂ O	7,27 „
Magnesia	— „	MgO	0,33 „
Eisenoxyd u. Thonerde	} — „	Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	3,11 „
105,34 Thln.		99,02 %	
Zusammensetzung des Gemenges.		Zusammensetzung des daraus geschmolzenen Glases.	

Ich nahm davon Abstand, Eisenoxyd und Thonerde, sowie Magnesia dem Gemenge hinzuzufügen, da diese nur in geringer Quantität vorhanden war, jene aber kaum eine grosse Farbveränderung hervorrufen konnten.

Das im vorstehenden Verhältniss zusammengesetzte Gemenge, welches also ein Glas von der Zusammensetzung des samarkander Email ergeben musste, wurde im hessischen Tiegel der höchsten Temperatur, die im tragbaren Windofen zu erzielen war, bis zum ruhigen Fluss ausgesetzt. Bei dieser Gelegenheit zeigte sich denn, dass das Glas wider Erwarten schwerflüssig war; es bedurfte einer ganz bedeutenden Temperatur, um zum Schmelzen zu gelangen.

Das resultirende Glas war nach dem Erkalten keineswegs ein Email, sondern völlig durchsichtig, und es gelang in keiner Weise, durch nachheriges Anwärmen eine Ausscheidung von Zinnoxyd und dadurch bedingte Emailbildung zu erhalten.

Die mittelst Zinnoxyd hergestellten Emails wurden bekanntermassen von Alters her nicht durch Zusatz von reinem Zinnoxyd bereitet, sondern man benutzte dazu ein Gemenge von Bleioxyd und Zinnoxyd, welches durch Calciniren einer entsprechenden Legierung von Blei und Zinn bei hoher Temperatur erhalten wurde (sogenanntes Calcine).

Ich stellte das für meine Zwecke passende Präparat in folgender Weise her¹⁾:

¹⁾ Salvétat: Ueber Decoration von Thonwaaren und Emailage.

Beide Metalle, also Blei und Zinn, wurden in einer Porzellanschale in der offenen Muschel geschmolzen. Die Oberfläche bedeckte sich zuerst mit einer Oxydhaut, welche nach und nach in ein gelbliches Pulver übergang. Diese Calcination wurde erst unterbrochen, nachdem sich in der gelben Masse keine Funken mehr zeigten. Nachdem das Calcine gepulvert war, wurde es abermals geglüht, um das Zurückbleiben von Metalltheilen, die reducirend auf die färbenden Substanzen, wie z. B. Kupferoxyd, wirken können, zu verhindern. Zu dem von mir hergestellten Calcine verwandte ich Blei und Zinn in dem Verhältniss:

Blei	16,6 Thle.	. . .	17,9	PbO
Zinn	5,44 „	. . .	6,86	SnO ₂ .

Es ist zweckmässig, auf die Oberfläche der Legierung während des Glühens einen Luftstrom mittelst eines Handblasebalgs zu leiten.

Ich brachte bei diesem Versuche eine dem Gehalte an Bleioxyd und Zinnoxyd entsprechende Menge Calcine in das Gemenge und liess letzteres im hessischen Tiegel gut durchschmelzen. Danach wurde der Tiegel aus dem Feuer genommen und ausgegossen. Das erkaltete Glas war dem Aussehen nach vollständig dem Produkt des ersten Versuches gleich.

Ich suchte nun die lösende Wirkung des Glases auf Zinnoxyd auf möglichst kurze Zeit zu beschränken, indem ich dieses erst zusetzte, als das zinnoxydfreie Glasgemenge völlig niedergeschmolzen war. Auch dieser Versuch ergab kei befriedigendes Resultat.

Es zeigte sich nämlich bei allen bis jetzt erwähnten Versuchen, dass das Zinnoxyd sich zum Theil im Glase löste, zum Theil sich aber am Boden des Tiegels absetzte; ferner ergab sich, dass das einmal gelöste Zinnoxyd sich in diesem schwerflüssigen Glase nicht wieder ausschied.

Auch der Versuch, das Glas ohne Zinnoxyd im Tiegel zu schmelzen, dann zu pulvern und mit dem Zinnoxyd zu mischen, um es dann auf den Thon aufzubrennen, verlief ohne den gewünschten Erfolg.

Erst in der nun zu beschreibenden Weise ergab sich ein

gutes Email. Ich brachte das ganze Gemenge, also auch das Zinnoxid, in den Tiegel und liess diesen nur so lange im Ofen, bis Glasbildung eingetreten, aber die Masse nur eben gefrittet war. Es hatte infolge dessen das Zinnoxid nicht Zeit, sich im Glase zu lösen. Der Tiegel wurde dann sofort aus dem Feuer genommen, und sein Inhalt im Wasser abgeschreckt. Die abgeschreckte Masse wurde nun gepulvert, mit Wasser etwas angefeuchtet und auf den Thon gebracht.

In richtiger Weise aufgebrannt, ergab sich jetzt ein dem samarkander Email täuschend ähnliches Produkt.

Bei dem Aufbrennen in der Muffel war eine Reduction des Blei- und Kupferoxydes durch die reducirenden Gase des Feuers nicht zu umgehen. Ich brachte daher das zu emaillirende Stückchen Thon in einen hessischen Tiegel und setzte diesen in den Windofen. Nur auf diese Weise gelang es mir, ein gut emailirtes Stück Thon zu erhalten.

Nach den Ergebnissen meiner verschiedenen Versuche darf ich wohl annehmen, dass das samarkander Email in einer meinem letzten Versuche ähnlichen Weise hergestellt wurde.

Es folgt daraus, dass das Zinnoxid nicht etwa als eine nach erfolgter Lösung wieder eingetretene, zarte Ausscheidung im erkalteten Glase hier aufzufassen ist, sondern als eine ungelöste Masse. Ein Stückchen samarkander Email liess dies unter dem Mikroskop auch deutlich erkennen.

Der zu den Ziegeln verwandte Thon, dessen Zusammensetzung schon oben erwähnt wurde, ist ein mergeliger, ziemlich fest gebrannter, aber sehr poröser Thon. Derselbe würde bei uns nicht für emailirte Ziegel zu verwenden sein, da er der Feuchtigkeit zu viel Zutritt gestattet, und das Email daher bei Eintritt von Frost zu leicht abgesprengt würde.

Ueber die Technik an den verschiedenen Moscheen bei Samarkand ist zu bemerken:

Eine ähnliche, fast gleiche Technik zeigt sich, soweit sich überhaupt nach den Theilen der Sammlung urtheilen lässt, bei den Moscheen:

Moschee des Mursa Uluk,
Moschee Telekara,
Moschee von Bibi Chana,

ebenfalls unterscheiden sich, was die Technik anbelangt, nicht viel von einander die Moscheen:

Moschee Schir-Dor, und

Moschee Guri-Mir,

eine wiederum davon verschiedene Technik zeigt die

Moschee Schach Zende.

Bei den erstgenannten Moscheen ergab die Beobachtung, dass die Ziegel derselben mit einem weissen Grundemail durchweg versehen waren, auf welchem dann die farbigen Emails mit dem Pinsel aufgetragen waren. Es unterscheidet sich die Technik der Moscheen Mursa Uluk und Bibi Chana von derjenigen der Moschee Telekara dadurch, dass bei den ersteren verschlungene Malereien, Gewinde von Phantasieblumen u. s. w. vorhanden sind, während die Ziegel der letztgenannten Moschee fast nur geradlinige Verzierungen zeigen.

Ueber die verschiedenen Farben des Emails bei diesen drei Moscheen ist ausserdem zu bemerken, dass Blau sehr häufig auftritt, dann viel Braun, mit Mangan hergestellt, gelb und bei der Moschee des Mursa Uluk auch Gold. Die Goldornamente sind mittelst Blattgold durchweg ausgeführt. Letzteres ist mit Hülfe eines jetzt nicht mehr nachzuweisenden Bindemittels bei hoher Temperatur befestigt. Das Bindemittel (Borax?) hat aber den Witterungseinflüssen nicht widerstanden, denn die vergoldeten Flächen zeigen nur noch schwache Fragmente der Vergoldung. Ueberall dort, wo sich ursprünglich Goldplättchen befunden haben, ist die glänzende Oberfläche des Emails deutlich angegriffen und matt; ein Beweiss, dass ein Flussmittel bei hoher Temperatur darauf eingewirkt hat. Es ist daher sehr leicht, alle diejenigen Stellen, wo sich ehemals Goldverzierung befunden hat, wiederzufinden.

Moschee Schir Dor und Guri-Mir zeichnen sich durch wirkliche Mosaik vor den anderen Moscheen aus. Die einzelnen Thonsteinchen sind, wie mit Sicherheit zu erkennen ist, abgeschliffen, emailliert und in eine Lage Gyps eingesetzt. Dies sind auch die einzigen Moscheen, bei denen eine herrliche grüne Farbe vorkommt (Chrom).

Die Moschee Schah Zende endlich zeigt wiederum eine vollständig andere Technik. Theils sind aus Thon plastische Ornamente geformt, die dann emailliert sind, theils ist durch

Ritzen der Ziegel und nachherige Emaillierung eine Nachahmung von Mosaik versucht.

Erwähnenswerth mag wohl noch ein Versuch sein, den ich anstellte, um zu ermitteln, unter welchen Umständen sich mit der in der Analyse genannten Menge Kupferoxyd ein schön turkisfarbenes Email ergab. Es stellte sich heraus, dass ich ein solches nur erhielt, wenn ich Kali und Natron im Verhältniss, wie durch die Analyse gefunden, anwandte. Mit Natron allein erhielt ich stets eine zu grüne, mit Kali allein eine zu blaue Färbung.

Wer je im Laboratorium Kupferoxydgläser geschmolzen, wird die Erfahrung gemacht haben, dass ungemein leicht durch die Feuergase Reductionerscheinungen auftreten, und dass dann anstatt der gewünschten blauen oder grünen Farben opakrothe oder braunrothe Gläser resultiren. Es ist auffällig, dass zur damaligen Zeit diese rothen beziehungsweise braunrothen Emails nicht bekannt gewesen zu sein scheinen, denn sonst würde man sicherlich von diesen so überaus verwendbaren Farben den ausgiebigsten Gebrauch gemacht haben; aber unter allen vorhandenen Ziegeln ist nicht ein einziges rothes Kupferemail vorhanden. Sollte dasselbe wirklich nicht bekannt gewesen sein, so ist der Grund dafür sicherlich in der Art, wie die Emails geschmolzen wurden, zu suchen; durch stark oxydirende Feuer müssen Reductionseinflüsse ferngehalten sein.

Wenn nun auch die Schwerflüssigkeit des Emails die Dauerhaftigkeit desselben sehr erhöht, so würden wir in unserm Klima doch unter denselben Verhältnissen lange nicht so günstige Resultate erzielen. Durch den bei uns dem Regen sehr häufig folgenden Frost würden sehr bald die Emails von den Ziegeln abgesprengt werden. Der samarkander Thon zeigt ja von den bei uns vorkommenden Thonarten keine bedeutend abweichenden Eigenschaften. Die Analyse von Braunschweiger Thonen hat z. B. folgende Zusammensetzung ergeben:

	I.	II.	III.
SiO ₂	68,98 %	63,50 %	63,13 %
Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	10,05 „	11,18 „	9,93 „
CaO	10,44 „	10,98 „	13,90 „
MgO	1,26 „	1,77 „	Spuren
Glühverlust	9,12 „	12,33 „	13,00 %
	99,85 %	99,76 %	99,96 %

Ausserdem sind unsere Thonarten auch gewöhnlich von gleicher Porosität. Wir würden daher selbst, wenn wir noch schwerflüssigeres Email anwendeten, keine günstigen Resultate zu erwarten haben.

Es sind nur zwei Möglichkeiten vorhanden, bei uns wetterbeständige, emaillierte Ziegel herzustellen, und zwar müsste entweder der Thon sehr fest und dicht gebrannt sein oder die Poren müssten auf irgend eine andere Art, vielleicht durch Imprägniren beseitigt werden; nur dann würde der schädliche Einfluss der Atmosphärien und des Frostes vermieden werden.

Ich will nicht verfehlen, meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. Max Müller, welcher mir im Verlauf meiner Arbeiten stets mit Rath und That zur Seite stand, auch hier meinen Dank auszusprechen.

Braunschweig, Juli 1889.

Ueber die Regelmässigkeiten bei der Anlagerung von Halogenverbindungen an ungesättigte Säuren;

von

Arthur Michael.

Vor einigen Jahren¹⁾ hat E. Erlenmeyer den Satz aufgestellt, dass wenn Halogenwasserstoff sich mit Säuren von der Constitution $R-CH=CH-COOH$ verbindet, β -Halogenderivate erzeugt werden, aber in manchen Fällen, zum kleineren Theil, gleichzeitig α -Derivate entstehen. Es existirten jedoch einige Thatsachen, welche mit diesem Satz im Widerspruch standen, und dieselben sind wohl der Grund gewesen, dass man ihn nicht als allgemein gültig angenommen hat. Ich habe im letzten Jahr²⁾ den Regelmässigkeiten, welche bei der Addition von irgend einen Reagenz zu einer ungesättigten, halogenfreien Verbindung obwalten, den bisher erkannten gegenüber eine viel umfassendere Verallgemeinerung gegeben, und

¹⁾ Ber. 1881, S. 1318.

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 525.