

Mineralogische Untersuchungen zur Farbe gebrannter Tone

Autor(en): **Maggetti, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles =
Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **64 (1975)**

Heft 1

PDF erstellt am: **27.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-308519>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Mineralogische Untersuchungen zur Farbe gebrannter Tone

von M. MAGGETTI,

Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Freiburg /
Schweiz

1. Einleitung

Untersuchungen zur Brennfarbe von Tonen sind nicht zahlreich. Das Interesse der meisten Autoren richtete sich vorwiegend auf die Farbe gebrannter Porzellanmassen, während die Farbgebung gebrannter Tone vorwiegend an antiken Produkten (Literaturzusammenstellung s. W. NOLL et al. 1974) und Ziegeltonen (Ursache der Gelbfärbung; KLAARENBECK 1961, PLAS + TIMMERS 1972, PETERS + JENNI 1973, SANDFORD + LILIENGREN 1963) studiert wurden.

Eisenreiche Tone färben sich beim Brennen rot bis braun. Daß die Rotfärbung vom Hämatit verursacht wird, bestreitet niemand; die Intensität der Färbung hängt hierbei von der Verteilung, Korngröße desselben und dem Goethit/Hämatit-Verhältnis in der Ausgangsmischung ab (PETERS 1969). Der bei vielen Tonen zu beobachtende Farbumschlag von rot zu braun wird in der Literatur meist auf die Umwandlung des Hämatites zu Magnetit, Herzynit, Maghemit oder sogar Wüstit zurückgeführt, wie dies z. B. DETTMER (1928) und TUSCHHOFF (1936) annehmen. Nach NOLL et al. (1974) ist die Ursache auf die Koexistenz von Hämatit mit Magnetit, Maghemit und Herzynit zurückzuführen.

Um diesen Farbumschlag nun genauer zu klären, wurden als Untersuchungsmaterial 3 Westerwälder Tone (Ia rotbrennend, V 10 und

S II) der Bergbaugesellschaft Marx in Ruppach-Goldhausen ausgewählt. Die daraus hergestellten Klinkerplatten färben sich beim Brennen auf 1200°C unterschiedlich. Der V 10 und S II werden braun, während der Ia rotbrennend rot bis rotbraun bleibt. Dieses unterschiedliche Verhalten ist zumindest für den S II und Ia frappant, denn beide sind sich chemisch ähnlich.

In vorliegender Untersuchung wird speziell auf die mineralogischen Aspekte des Problems eingegangen, derweil die technologischen bei MAGGETTI + RADZIEWSKI (1975) diskutiert werden. Einige Eigenschaften des Ia und V 10 sind bei KROMER + SCHUELLER (1974) bzw. KROMER (1970) besprochen. Die apparativen Versuchsbedingungen sind bei MAGGETTI + RADZIEWSKI (1975) aufgeführt.

2. Die Rohstoffe

Die untersuchten Tone stammen aus dem Westerwald und sind tertiären Alters. Eine genauere zeitliche Einstufung ist der tektonischen Verhältnisse und fehlender Fossilien wegen nicht durchzuführen

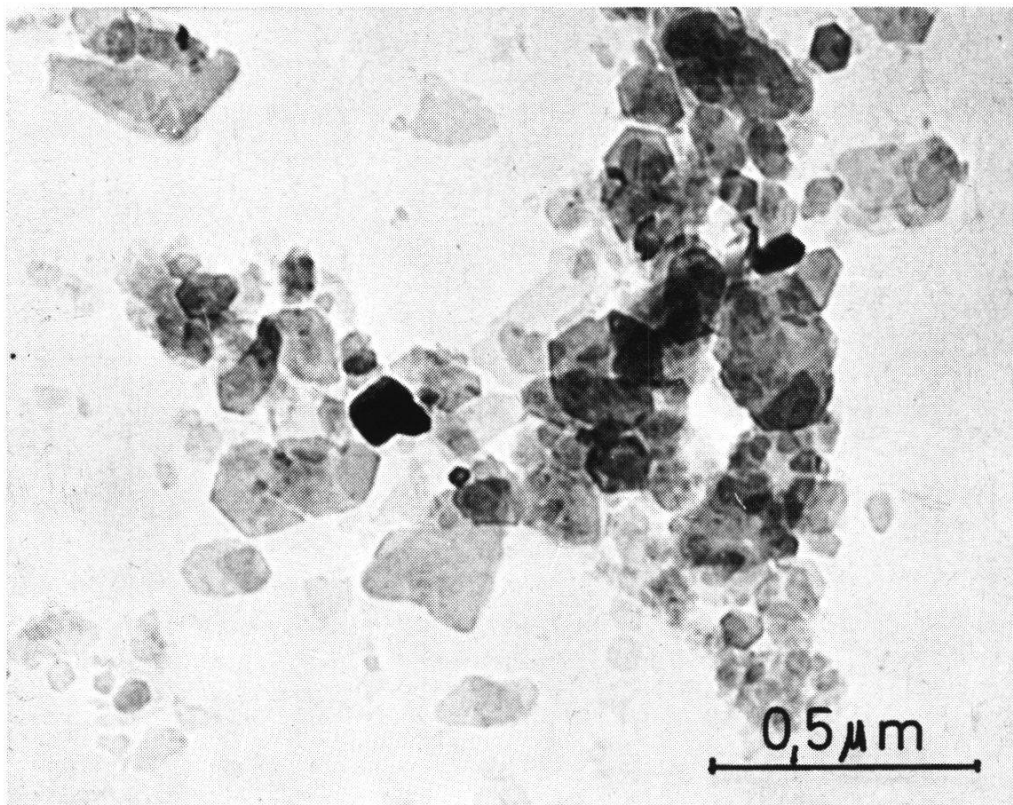


Abb. 1 Fehlgeordnete Kaolinite (sechseckige Umrisse) und Illite (unregelmäßige Umrisse) im Roh-Ton S II TEM-Aufnahme Nr. 856/73. Strichbreite 0,5 μm .

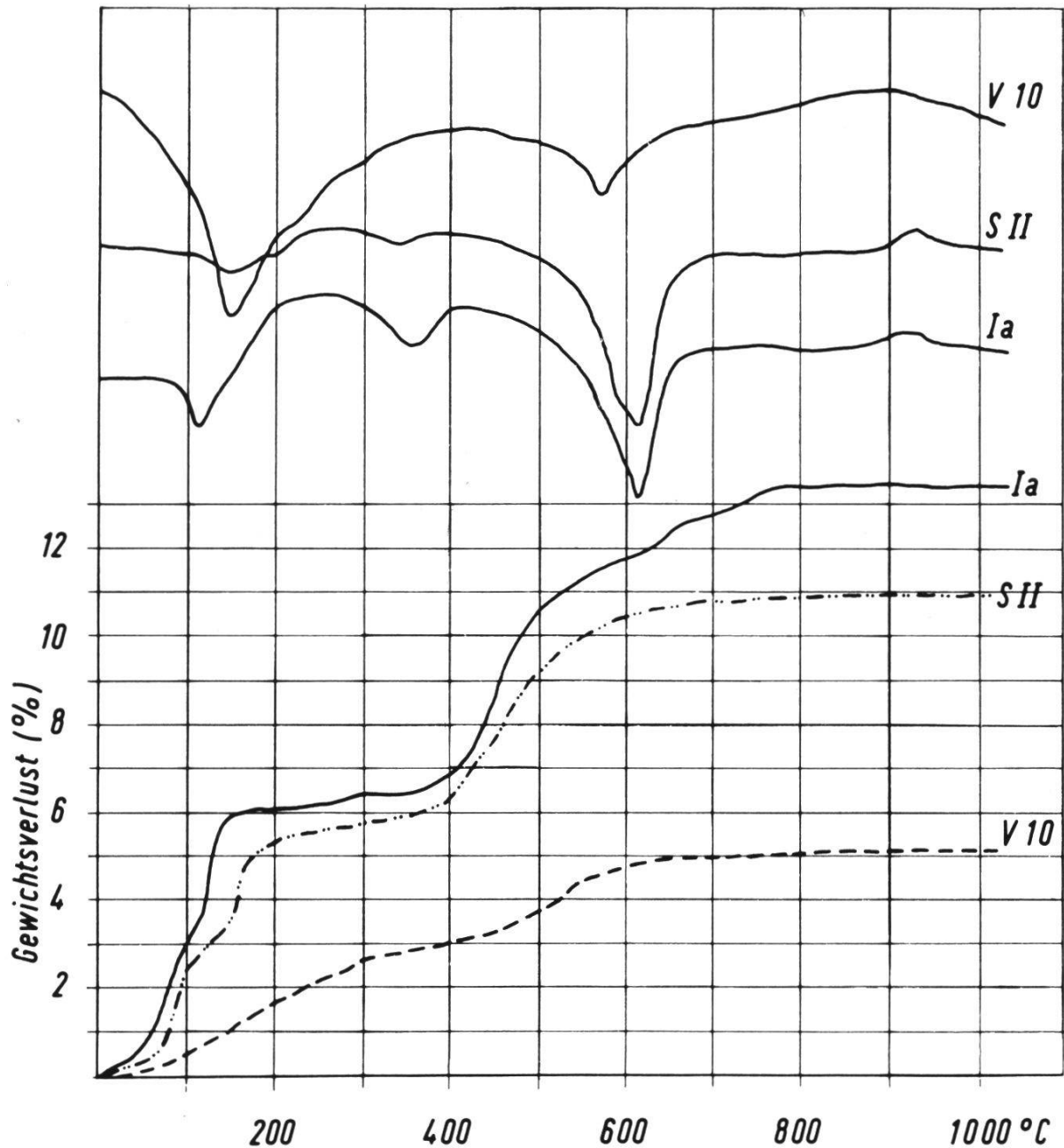


Abb. 2 DDK- und TG-Kurven der 3 untersuchten Tone. In den DDK-Aufnahmen sind klar zu erkennen: endothermer Effekt des Montmorillonit-Mixed Layer-Anteils bei 140°C (stark ausgeprägt im V 10), Goethit-Entwässerung (350°C), Illit- und Fireclay-Umwandlung bei 580°C resp. 610°C, letztere gekoppelt mit dem schwachen exothermen Peak bei 930°C.

(RADCZEWSKI 1968). Als Ausgangsmaterial kommen die anstehenden Tonschiefer, Sandsteine und Quarzitsandsteine des Devons in Frage.

Im Chemismus (Tab. 1) zeigen der Ia und S II große Ähnlichkeiten, während sich der V 10 durch höhere SiO_2 - und deutlich niedrigere

Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Gehalte auszeichnet. Der FeO-Gehalt ist, wie zu erwarten, bei allen drei Tönen sehr niedrig und ungefähr gleich hoch.

Im Mineralbestand stimmen die Töne im großen und ganzen überein; Ausnahmen zeigen sich beim Goethit (fehlt im V 10), beim Feldspat und Hämatit (fehlen im Ia). Als Tonminerale treten fehlgeordneter Kaolinit, di- und trioktaedrische Illite sowie ein Mixed-Layer Illit /Montmorillonit mit unterschiedlich hohen Anteilen an quellbaren Komponenten auf (Abb. 1). DDK- und TG-Untersuchungen (Abb. 2) bestätigen die qualitativen Ergebnisse. Große Unterschiede ergeben sich hingegen im quantitativen Mineralbestand. Der V 10 ist durch einen hohen Quarz- und Flußmineral-Gehalt (Feldspat, Illit) gekennzeichnet, während der Ia mehr Kaolinit und Illit, aber weniger Quarz als der S II aufweist.

3. Brennmineralogie und Brennfarbe

Zum Studium des Brennverhaltens der Töne wurden Brennproben bei verschiedenen Temperaturen im Elektroofen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$ oxydierend (Luft) gebrannt und 2 Stunden auf der gewünschten Temperatur gehalten. Die beobachteten Farbveränderungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Der Farbumschlag rot/braun erfolgt beim V 10 bei 1150°C , beim S II um 1200°C und beim Ia kurz vor 1250°C . Allgemein ist festzuhalten, daß die Brennfarbe eisenhaltiger silikat-keramischer Produkte von folgenden möglichen Farbgebern abhängig ist:

1. färbende Pigmente (Minerale, organische Bestandteile),
2. färbende Glasphase,
3. färbende Glasphase und Pigmente.

Diese stehen ihrerseits in Wechselwirkung mit der Ofenatmosphäre und der Höhe der Brenntemperatur. Welche der 3 Möglichkeiten zutrifft, soll im Folgenden gezeigt werden.

3.1 Röntgenographische Ergebnisse

Die pulverisierten Brennproben wurden mittels Diffraktometer- und Debye-Scherrer-Aufnahmen untersucht, wobei des hohen Eisengehaltes wegen eine Kobaltröhre zum Einsatz gelangte. Die Reflexe (Peaks) der registrierten Minerale wurden nach Lage (d in Å°) und Höhe (in mm) vermessen, aber nur ein überlagerungsfreier Peak pro Mineral tabelliert (Tab. 3). Hierbei wurden der

höchste Wert pro Mineral und Brennprobe gleich 100 gesetzt und die anderen mm-Angaben umgerechnet. In diese Tabelle wurden auch solche Minerale aufgenommen, die nur schwach ausgeprägte und schwer zu messende Peaks aufweisen. Da die Halbwertsbreite und die unterschiedliche Absorption der Röntgenstrahlen in den Proben unberücksichtigt bleiben, geben diese Auswertungen nur halbquantitative Aussagen. Trotzdem können Rückschlüsse auf den Verlauf der Phasenumwandlungen, -auflösungen und -neubildungen gezogen werden.

Die beim Brennen erwartbaren Veränderungen der Tone können im Vierstoffsystem $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ diskutiert werden; dissoziiert das Fe_2O_3 , spielt auch das FeO eine Rolle. Theoretische quantitative Betrachtungen sind in diesem System kaum durchzuführen und wenig sinnvoll, da sich bekanntlich in silikat-keramischen Produkten keine Gleichgewichte einstellen. Hingegen sind solche Überlegungen für den qualitativen Verlauf der Brennreaktionen sehr nützlich.

Wie zu erwarten, bleibt der *Illit* in den Proben bis $1000^\circ C$ erhalten und wird erst dann abgebaut. Der hohe *Feldspat*-Anteil des V 10 (10%!) ist deutlich zu erkennen; er verschwindet gegen $1200^\circ C$. Der *Quarz* nimmt mit zunehmender Brenn-Temperatur ab. Auch hier tritt der hohe Quarzgehalt des V 10 deutlich in Erscheinung. *Mullit* entsteht ab $1100^\circ C$ aus dem Abbau des Meta-Kaolinites. Er bleibt stabil bis $1250^\circ C$ und löst sich dann in der Glasphase. Im Gegensatz zu beiden anderen Tönen ist im V 10 aber keine Mullit-Bildung nachzuweisen. Dafür sind sicher mehrere Gründe maßgebend. Erstens ist die Ausgangsmenge an Kaolinit – im Vergleich mit den beiden anderen Tönen – gering, und weiter wird hier der Mullit wahrscheinlich in der sicher kieselsäurereichen Feldspatschmelze gelöst (SCHUELLER 1961, 1963, 1965). Bemerkenswert ist der konstante Mullitgehalt im Ia bei $1200^\circ C$ und $1300^\circ C$! *Cristobalit* bildet sich auch aus dem Meta-Kaolinit, wobei die Entstehung beim Ia mit einer Verzögerung um $100^\circ C$ gegenüber den zwei anderen Tönen einsetzt. *Hämatit* entsteht aus dem Goethit ab $1100^\circ C$, wie dies sehr schön am Ia vorgeführt werden kann. Mit zunehmender Brenntemperatur ist dabei eine Zunahme der Peakhöhe und eine Verringerung der Peakbreite zu beobachten, ein Zeichen, daß die Menge und Kristallitgröße zunimmt. Ab $1250^\circ C$ sinkt der Hämatitgehalt beim S II und Ia, beim V 10 aber schon ab $1000^\circ C$. Diese Abnahme ist nicht auf eine Dissoziation des Hämatites zurückzuführen, sondern auf eine Lösung in der Glasphase (Tab. 4). Die Fe_2O_3 -Bestimmungen der Glasphase zeigen nämlich, daß diese mit steigender Temperatur Fe^{3+} -reicher wird. Eine Dissoziation wäre bei den gege-

benen Temperaturen und Brennbedingungen aus thermodynamischen Überlegungen gar nicht zu erwarten; daß dies auch tatsächlich nicht der Fall ist, zeigen die FeO-Bestimmungen der Gesamtproben (Tab. 5). Hier ist keine merkliche Zunahme des FeO-Gehaltes festzustellen. Bei der interessierenden Brenntemperatur von 1200°C koexistieren in allen Tönen Mullit + Quarz + Cristobalit + Hämatit, also Phasen, die, mit Ausnahme des metastabilen Quarzes, in diesem System bei dieser Temperatur zu erwarten sind. Das einzige mit röntgenographischen Methoden nachgewiesene färbende Mineral ist der Hämatit. Dieser ist aber nicht für den Farbumschlag verantwortlich; denn die durch ihn erzeugte Färbung der Brennproben schwankt je nach Kristallform, -größe, -verteilung zwischen ziegelrot/rot/leicht braunrot. Hiermit stellt sich also die Frage, ob der Farbumschlag durch die Glasphase verursacht sein könnte.

3. 2. Chemische Untersuchungen der Glasphase

Der prozentuale Anteil an Glasphase wurde nach der Methode von KONOPICKY + KOEHLER (1958) ermittelt (Tab. 4). Hierbei stellte sich heraus, daß der Anteil bei 1100°C in allen 3 Proben ungefähr gleich hoch ist. Ab 1200°C zeigen sich aber Unterschiede; im V 10 steigt der Gehalt deutlich an, im Ia weniger, und im S II ist er sogar zurückgegangen. Bei 1300°C schließlich weist der V 10 10 Gew% mehr Schmelze auf als der Ia und S II, obwohl er am meisten Ausgangsquarz besitzt!

Trotz aller Reserven gegenüber den theoretischen Werten (s. weiter unten) zeigen diese doch, daß der V 10 eigentlich viel weniger Schmelze als die beiden anderen Tone aufweisen müßte.

Leider ist das System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$, in welchem die 4 Hauptkomponenten der vorliegenden Tone eingetragen werden könnten, nicht untersucht. Von den Teil-Systemen kommen nur diejenigen in Betracht, in denen die beiden Haupt-Komponenten SiO_2 und Al_2O_3 aufgeführt sind, also die Systeme $Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ und $Al_2O_3-SiO_2-K_2O$. Von diesen beiden sind die Schmelz-Isothermen nur bei dem letzten publiziert. Die aus diesem System ermittelten theoretischen Werte geben nur Anhaltspunkte, da Gleichgewichte in den gebrannten Tönen nicht erreicht wurden und der Einfluß des Eisens vernachlässigt worden ist. Die Diskrepanz zwischen dem berechneten und chemisch ermittelten Glas-Gehalt kann weiter auch teilweise dadurch erklärt werden, daß nicht nur die Glasphase, sondern auch kristalline Komponenten aufgelöst worden sind und so einen höheren Glasgehalt der Brennprobe vortäuschen!

Das abweichende Verhalten des V 10 gegenüber dem theoretisch Erwartbaren kann aus der chemischen Analyse allein nicht gedeutet werden; denn der Flußoxyd-Gehalt (Alkalien, Fe_2O_3) des V 10 ist geringer als der der beiden anderen Tone. Hier müssen die Primärmineralogie (% Anteil der *Flußminerale* Feldspat, Mixed-Layer, Illit) sowie die *Korngröße* einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten ausüben! Der höhere Glasgehalt des V 10 könnte somit auf dessen höheren Flußmineralgehalt zurückgeführt werden (V 10: 35 Gew %, Ia: 21 %, S II: 19 %). Der höhere Gehalt an Glasphase im Ia im Vergleich mit dem S II (beide mit vergleichbaren Flußmineralgehalten) könnte auf dessen höherem Feinkornanteil beruhen.

Eine Braunfärbung wird durch eine Glasphase allein nur dann erzielt, wenn in ihr genügend Fe, Mn, Ti oder S gelöst sind. Mn, Ti und S scheiden in diesem Falle aus, da sie in viel zu geringen Mengen anwesend sind. Somit bleibt nur das Eisen übrig, das als Fe^{3+} je nach Konzentration eine Braunfärbung verursachen kann. Nach JEBSEN-MARWEDEL (1959) färben z. B. 4 Gew % Fe_2O_3 ein Glas (mit der übrigen Zusammensetzung von 39 Gew % Na_2O , 57 Gew % SiO_2) hellbraun, 5 Gew % dunkelbraun (Rest: 37 Gew % Na_2O , 55 Gew % SiO_2). Überträgt man diese Werte auf die vorliegenden K-reichen und Na-armen Glasphasen (theoretische Kali-Gehalte nach dem System Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O für alle 3 Glasphasen bei 1200°C: 8 Gew %, bei 1300°C: 6 Gew %), so sind diese als *Farbträger auszuschließen*, denn die Fe_2O_3 -Gehalte liegen bei viel zu niedrigen Werten (Tab. 4).

3.3 Elektronenmikroskopische Ergebnisse

Die gebrannten Probenkörper wurden im Transmissions-Elektronenmikroskop wie auch im Raster-Elektronenmikroskop untersucht. Über die Ergebnisse der letzteren Methode berichten MAGGETTI + RAD-CZEWSKI (1975).

Die Auswertung vieler Feinbereichsbeugungs-Aufnahmen führten zu dem Schlusse, daß neben den schon ermittelten Brennmineralien (Quarz, Cristobalit, Mullit, Hämatit) bei 1200°C zusätzlich noch Rutil (S II), Enstatit (Ia), Mg-Spinell (V 10) sowie *Fayalit* (V 10, S II; Abb. 3) in den Proben anwesend sind. Magnetit, Herzynit oder andere färbende Mineralien wie z. B. Ilmenit konnten hingegen nicht nachgewiesen werden.

Da der Fayalit im Röntgen-Diffraktogramm nicht ermittelt werden konnte, muß sein Anteil unter 1 Gew. % liegen (Tab. 3). Ein solch geringer Gehalt scheint aber viel zu niedrig, um *allein* die intensive Braunfärbung zu erzeugen. Deswegen wird vermutet, daß die grün-schwarze Eigenfarbe des Fayalites in Verbindung mit dem Rotbraun des Hämatites und der leichten Tönung der Glasphase (im Falle des V 10) zu den Brauntönen des S II und V 10 führen. Zu einer ähnlichen Deutung der Braunfärbung sind NOLL et al. (1974) gekommen.

Der Fayalit selber hat sich nicht aus dem Zerfall (Reduktion) des Hämatites gebildet, wie man dies annehmen könnte. Eine Reduktion des Fe^{3+} müßte sich ja in einer Zunahme des Fe^{2+} -Gehaltes der gebrannten Proben dokumentieren. Eine solche Zunahme ist zwar zu erkennen (Tab. 5), doch scheint sie viel zu gering, um die Abnahme des Hämatit-Gehaltes ab 1000°C bzw. 1200°C zu erklären.

Der Hämatit wird bei den untersuchten Temperaturen nicht reduziert, wie dies meist in der Literatur angenommen wird, sondern in der Glasphase gelöst. Das für den Fayalit notwendige Fe^{2+} kann demnach nur aus dem Zerfall der trioktaedrischen Illite stammen.

Dank dem Transmissions-Elektronen-Mikroskop ist es also gelungen, eine Komponente nachzuweisen, die im Diffraktogramm auf Grund

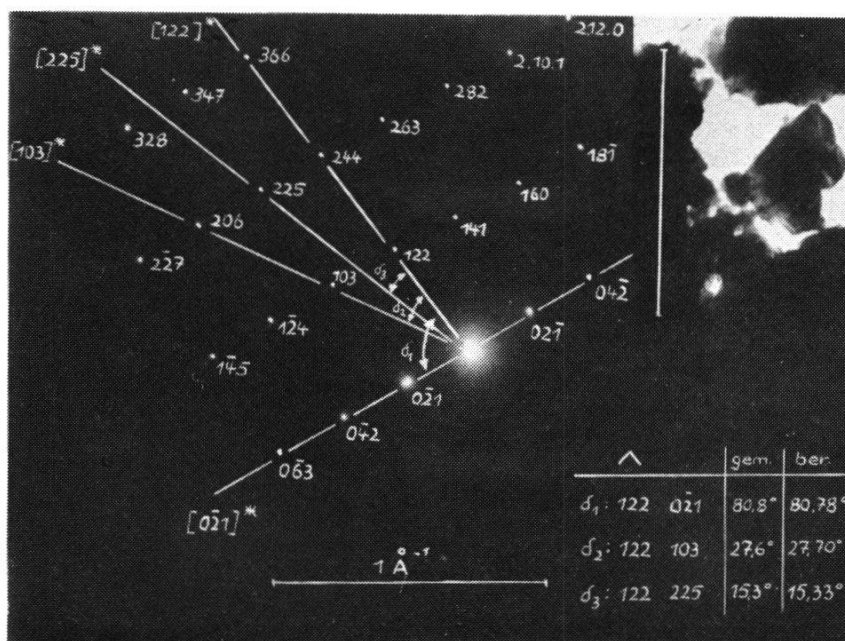


Abb. 3 Als Fayalit indiziertes FB-Beugungsbild aus dem Scherben des bei 1200°C gebrannten V 10. Aufnahme Nr. 394/74 und 396/74. Strichbreite $1 \mu\text{m}$.

des geringen Anteils nicht gefunden werden konnte. Wie schwierig aber die Bestätigung der ermittelten Komponente durch Mikrosonden-Analysen sein kann, soll an folgendem Beispiel vorgeführt werden.

Die Abb. 4a zeigt das TEM-Bild eines Kornes, das an der bezeichneten Stelle ein als Hämatit indiziertes Feinbereichsbeugungsbild lieferte. Das dazugehörige Rasterbild (Abb. 4b) zeigt die Oberfläche des Teilchens, auf dem mit vorsichtiger Interpretation die hellen Bereiche kristalline Phasen darstellen, die in einer dunkleren Glasmatrix liegen. Trifft dies zu, so wären die Kristalle unter $1\ \mu\text{m}$ groß.

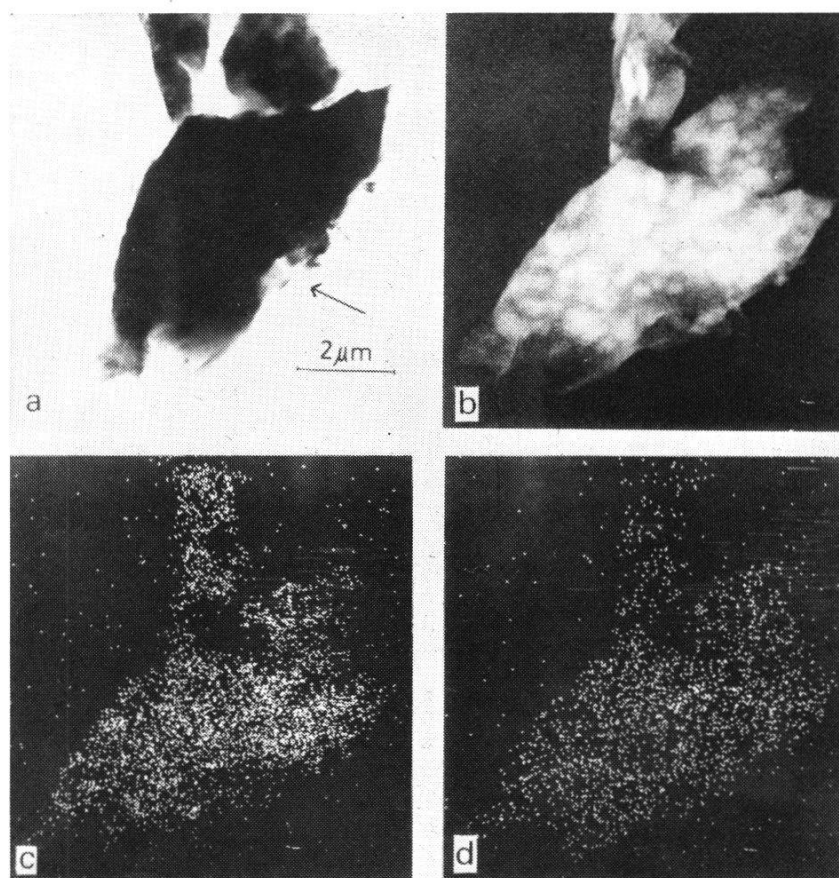


Abb. 4a Teilchen des bei 1200°C gebrannten S II. TEM-Bild mit beugendem Bereich (Pfeil, heller Kreis). Aufnahme Nr. 358/74.

Abb. 4b REM-Aufnahme des gleichen, leicht gedrehten Teilchens wie Abb. 4a. Aufnahme Nr. 2660/74.

Abb. 4c Fe- $K\alpha$ -Verteilungsbild des gleichen Teilchens. Aufnahme Nr. 2664/74.

Abb. 4d Si-Verteilungsbild desselben Teilchens. Aufnahme 2666/74.

Um zu überprüfen, ob die Indizierung der FB-Aufnahme stimmt, wurden mittels energiedispersivem Verfahren am REM Si- und Fe-Verteilungsbilder aufgenommen (Abb. 4c-d). Beide zeigen eine homogene Verteilung an, nirgends ist eine Konzentrationsänderung zu beobachten, auch nicht im Beugungsbereich. Eine Punktanalyse desselben zeigt die Si-Linie, obwohl dort eigentlich nur Fe vorhanden sein müßte. (Abb. 5). Die Erklärung dieses Phänomens ist in der Kleinheit

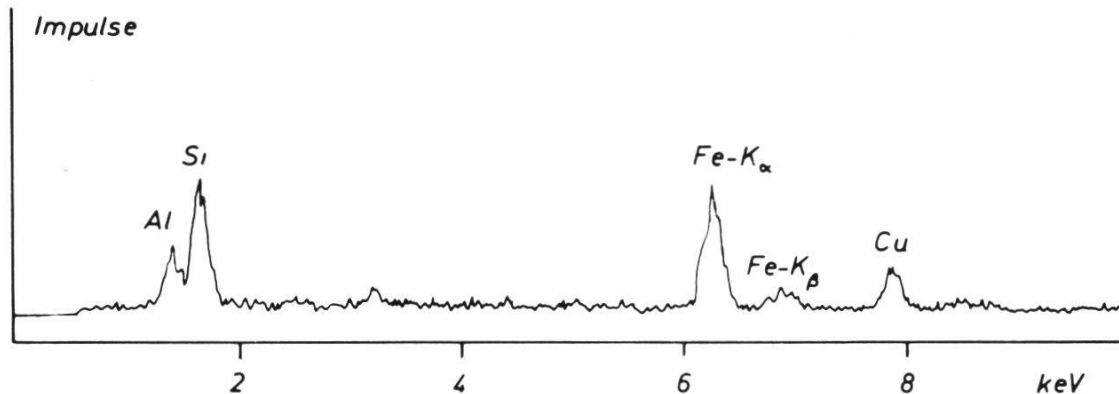


Abb. 5 Energiedispersives Röntgenspektrum des beugenden Bereichs von Abb. 4. Das Kupfer stammt vom Cu-Trägernetz. Al und Si sind auch vorhanden, obwohl des Beugungsbild als Hämatit indiziert wurde!

der beugenden Kristallite zu suchen. Die homogene Verteilung der Elemente wird nur vorgetäuscht und kommt dadurch zustande, daß der Durchmesser des Elektronenstrahls $0,1 \mu\text{m}$ beträgt und die Anregungsbirne $1 \mu\text{m}$ tief reicht. Der angeregte Bereich muß also viel größer als die einzelnen Kristalle sein, so daß diese im Element-Verteilungsbild nicht mehr in Erscheinung treten. Wäre hingegen das ca. $2 \times 4 \mu\text{m}$ große Teilchen ein homogener Bereich eines Einkristalles, könnten die Daten der FB-Beugung mit der chemischen Analyse korreliert werden. Bei so feinkörnigen, vielphasigen Gemischen aber, wie sie gerade ein gebranntes Produkt mit unzähligen neu gesproßten Kristallen bildet, ist hingegen Vorsicht am Platze.

4. Ausblick

Die Frage nach dem seit langem bekannten Farbumschlag rot/braun eisenreicher Tone konnte trotz Anwendung aller modernen Hilfsmittel nicht ganz definitiv beantwortet werden. Tone stellen immer noch

komplexe Systeme dar, in welchen gerade in der Frage der Farbentstehung viele Faktoren zu berücksichtigen sind. Die vorliegende Untersuchung konnte immerhin eindeutig feststellen, daß die Glasphase als Farbträger nicht in Frage kommt. Die Deutung des Brauns als Mischfarbe zwischen dem Rot des Hämatites und dem Grünschwartz des Fayalites ist vorläufig die annehmbarste Hypothese.

Danksagung

Vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines einjährigen Nationalfonds-Stipendiums der Schweiz im Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH in Aachen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Reynen, Direktor des Institutes, und allen Mitarbeitern danke ich für die gastliche Aufnahme und allzeitige Unterstützung. Herr Prof. Radczewski überließ mir das interessante Thema und führte mich in die angewandte Mineralogie ein; Herr Dipl.-Ing. Fortmann war mir ein vorzüglicher Lehrer am Elektronenmikroskop. Weiter bin ich Herrn Dr. Burchard, Direktor des Gemeinschaftslabors für Elektronenmikroskopie, zu Dank verpflichtet. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Marx sowie Dipl.-Ing. Lippert von der Bergbaugesellschaft Marx für ihre immerwährende Unterstützung und kritische Diskussionsfreudigkeit.

Zusammenfassung

3 chemisch ähnlich zusammengesetzte Westerwälder Klinkertone zeigen beim oxydierenden Brennen auf 1200°C unterschiedliche Brennfärben. Der eine bleibt rot, während die beiden anderen den für eisenhaltige Tone typischen Farbumschlag rot zu braun aufweisen.

Mineralogisch sind sie von derselben Zusammensetzung und bestehen aus Quarz, Feldspat, Hämatit, Goethit, Kaolinit, Illit sowie Mixed-Layer Illit/Montmorillonit. Unterschiede ergeben sich hingegen in den quantitativen Verhältnissen.

Nach den chemischen, röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Scherben muß die Glasphase als Farbträger ausgeschlossen werden; in ihr ist zu wenig Fe^{3+} gelöst, um den Farbumschlag zu bewirken. Die Färbung wird durch kristalline Komponenten verursacht, wobei das Rot auf die Präsenz von Hämatit zurückzuführen ist. Der elektronenmikroskopische (Feinbereichsbeugung) Nachweis von Fayalit im braunen Scherben läßt vermuten, daß dessen Farbe als Mischfarbe zwischen feinverteilten roten Hämatit- und grünschwärzen Fayalit-Anteilen anzusehen ist.

Abstract

3 clays of similar chemical composition from the Westerwald (Germany) show different colours when heated in an electric furnace (oxidizing conditions). Two undergo the typical change from red to brown, while the third exhibits a red colour.

Their mineralogic composition is identical; quartz, feldspat, hematite, goethite, kaolinite, mixed-layer illite/montmorillonite. Differences arise in the relative amount.

Chemical, X-ray and electron-optical investigations lead to the conclusion that the brown colour is not caused by the melting phase; it contains not enough Fe^{3+} . The coloration is due to the presence of crystalline components like hematite, which is at the origin of the red colour. The detection (by electron-optical investigations) of fayalite in the brown bodies lead to the assumption that this colour is due to the interaction of finely dispersed red hematitic and black-green fayalitic particles.

Résumé

En cuisant trois argiles du Westerwald (Allemagne) à 1200°C , deux d'entre eux montrent des couleurs brunes, tandis qu'une argile conserve la couleur rouge.

La composition minéralogique des argiles est semblable; quartz, feldspath, hématite, goethite, caolinite, illite et mixed-layer illite/montmorillonite. Seul la teneur des différents minéraux varie d'une argile à l'autre.

Les recherches effectuées (rayons-X, microscope électronique, méthodes chimiques) démontrent que la phase amorphe n'est pas la cause du changement de couleur; elle contient en effet trop peu de Fe^{3+} . La couleur est due à la présence de composantes cristallines. Le rouge résulte de la présence d'hématite, le brun vraisemblablement de l'interaction entre l'hématite rouge et la fayalite noire-verdâtre.

Literaturverzeichnis

BUNT-DELTA: Farbtonkarte der Delta Lacke, Dörken.

CEC-FARBKARTE: Fédération européenne des fabricants de carreaux céramiques, Bâle, Suisse.

DETTMER, F.: Über die Bedeutung des Eisenoxydes für den Brandausfall keramischer Massen. *Sprechsaal* 17, 317–319 (1928).

JEBSSEN-MARWEDEL, H.: *Glastechnische Fabrikationsfehler*. Springer: Berlin 1959.

KLAARENBECK, F. W.: The development of yellow colours in calcareous bricks. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 60, 738–772 (1961).

KONOPICKY, K., und KOEHLER, E.: Beitrag zur Ermittlung des Mullits und des Glasanteils in keramischen Erzeugnissen. *Ber. Dt. Keram. Ges.* 35, 187–193 (1958).

KROMER, H.: Rohstoffmerkblatt Nr. 47. *Ber. Dt. Keram. Ges.* 47 (1970).

KROMER, H. und SCHUELLER, K. H.: Sintervorgänge bei Kaolinen und Tönen. *N. Jb. Miner. Abh.* 122,2, 145–185 (1974).

MAGGETTI, M. und RADCZEWSKI, O. E.: Zur Brennfarbe eisenhaltiger Tone. *Keram. Z.* 27, 9, 1–5 (1975).

- NOLL, W., HOLM, R. und BORN, L.: Die Malerei auf polychromen attischen Lekythoi als Dokument antiker keramischer Technik. N. Jb. Miner. Abh. 122,2, 119–144 (1974).
- PETERS, T.: Mineralogische Untersuchungen an einigen schweizerischen Ziegeleirohstoffen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 49,2, 391–405 (1969).
- PETERS, T. und JENNI, J. P.: Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeleiton. Beitr. Geologie der Schweiz, Geotechn. Serie, Lieferung 50 (1973).
- PLAS, L. VAN DER, und TIMMERS, H. J.: De fysisch-chemische veranderingen van twee kleien tijdens het bakproces. Klei en Keramiek 22, 1–20 (1972).
- RADCZEWSKI, O. E.: Die Rohstoffe der Keramik. Springer: Berlin 1968.
- SANDFORD, F. und LILIENGREN, B.: The formation of colour in red and yellow bricks. Trans. Chalmers Univ. Techn. 282 (1963).
- SCHUELLER, K. H.: Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan. Teil I: Die zwei Erscheinungsformen des Mullits im Elektronenmikroskop. Ber. Dt. Keram. Ges. 38, 141–145 (1961).
- – Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan. Teil III: Der Einfluß der Quarzauflösung beim Brand auf die Kristallisation von Nadelmullit. Ber. Dt. Keram. Ges. 38, 241–246 (1961).
 - – Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan. Teil IV: Die Kristallisation von Mullit in Abhängigkeit von Masseversatz und Brennbedingungen. Ber. Dt. Keram. Ges. 40, 320–326. (1963).
 - – Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan. Teil VI: Chemismus und Reaktionsfähigkeit der Schmelzphase. Ber. Dt. Keram. Ges. 42, 299–310 (1965).
- TUSCHHOFF, E.: Über das Brennen und Kühlen gelber durch Eisenoxyd gefärbter Klinker aus kalkhaltigen Tonen, die dabei auftretenden Porositäten und die unter gewissen Bedingungen sich zeigenden Farbveränderungen. Ber. Dt. Keram. Ges. 17, 7, 333–353 (1936).

Tab.1 Chemismus und Mineralogie der Rohstoffe

	S II	Ia	V 10
<u>Lokalität</u>	Seinerholz	Meudt	Vallendar
<u>Chemismus</u> (Gew%)			
SiO ₂	60.5	56.8	75.9
TiO ₂	1.3	1.2	0.9
Al ₂ O ₃	20.5	22.2	12.4
Fe ₂ O ₃	8.2	9.7	4.3
FeO	0.1	0.2	0.3
CaO	0.3	0.1	0.3
MgO	0.4	0.6	--
MnO	0.04	--	0.14
K ₂ O	2.1	2.4	2.1
Na ₂ O	0.4	0.2	0.6
SrO	0.03	n.b.	n.b.
ZrO ₂	0.04	n.b.	n.b.
Rb ₂ O	0.03	n.b.	n.b.
Glühverlust	<u>5.99</u>	<u>7.3</u>	<u>3.4</u>
	99.93	100.70	100.34
<u>Roh-Farbe</u>	bunt	gelb	hellbraun
<u>Mineralogie</u> (Gew%)			
Kaolinit	28	34	7 *
Illit/Glimmer	15	20	15
Mixed-Layer (quellbare Schichtanteile)	2 30-40%	1 n.b.	10 70-80%
Quarz	45	35	55
Feldspat	2	+	10
Hämatit	6	-	3
Goethit	2	10	-
Rutil	+	+	+
Calcit	+	-	-

* Angaben nach KROMER (1970)

Tab.2 Brennfarbe
 =====

Angaben nach der CEC-Farbkarte (z.B. F 8) und nach der
 Farbtonkarte BUNT-DELTAL der Delta-Lacke (z.B.8025).

	S II		I a		V 10	
900°C	ziegelrot	E 8	ziegelrot	F 9	ziegelrot	E 9
1000	"	E 7	"	F 8	"	F 9-10
1050	"	E 8-9	"	F 9	dunkel-"	F 11
1100	rotbraun	E 12	braunrot	F 11-12	rotbraun	E 12
1150	"	E 12	"	F 12	Schokolade- braun	H 11
1200	dunkelbraun	H 11-12	rotbraun	H 9-10	"	H 11 8016/1
1250	beigebraun	A 8-9	kastanien- braun	H 11 8015	sepia- braun	E 10 8014
1300	braunbeige	1011	blässbraun	A 10 8025	blässbraun	8025

Tab.3 Brennmineralogie (relative Intensitäten ausgewählter Reflexe)

=====

Reflex Mineral

S II

I a

V 10

d (Å°)	1000°C	1100	1150	1200	1250	1300	1000°C	1100	1150	1200	1250	1300	1000°C	1100	1150	1200	1250	1300	
5.37 Mullit	36	47	36	100	33		43	68	75	100	95								
4.46 Illit							23												
4.26 Quarz	100	96	92	33	55	18	100	88	84	50	43	11	100	100	100	70	67	73	
4.05 Cristobalit				7	65	100					7	100		9	7	7	29	100	
3.66 Hämatit	45	97	100	91	76	91		44	67	55	100	53	100	60	60	40	32	+	
3.19 Feldspat													100	43	12				
Rutil								+					+	+	+				+
α-Al ₂ O ₃													+						+

Tab.4 Die Glasphase
=====

Quantitative Bestimmung (Gew%)

	1100°C	1200°C	1300°C
S II	48.7	41.1 (34.4)*	52.9 (45)*
I a	46.8	48.1 (37.9)**	55.9 (50)**
V 10	47.9	54.1 (29.4)*	67.4 (36.4)**

Fe₂O₃-Gehalte

	1100°C	1200°C	1300°C
S II	0.63	0.64	1.18
I a	0.66	0.56	1.26
V 10	0.50	1.04	1.17

* Aus dem Zustandsdiagramm Al₂O₃-SiO₂-K₂O errechnete Werte.

Tab.5 FeO-Gehalte im rohen und gebrannten Ton (Gew%)
=====

	roh	1200°C	1300°C
S II	0.18	0.32	0.47
I a	0.14	0.25	0.37
V 10	0.30	0.39	0.49

DAS METEOROLOGISCHE JAHR 1974

Station : Institut Agricole, Grangeneuve

1974	Lufttemperatur				Relative Feuchtigkeit %		Sonne Std.	Mittel	Bewölkung %	Zahl der Tage																
	Mittel	Maximum	Tag	Minimum	Tag	Minimum	Mittel	Minimum	Summe	Niederschlag > 0,1 mm	Niederschlag > 0,3 mm	Niederschlag > 1,0 mm	Niederschlag > 10,0 mm	Schnee	Hagel	Nahgewitter (- 3 km)	Ferngewitter (- 15 km)	Nebel	Heiter < 20 % bewölkt	Trüb > 80 % bewölkt	Schneedecke > 50 % bedeckt	Eistage Max. > 0°	Frosttage Min. > 0°	Sommertage Max. < 25°	Hitzetage Max. < 30°	
Januar	2,0	13,1	16.	-5,6	5.	86	52	46	79	40	17	16	12	-	-	-	12	2	2	19	-	2	23	-	-	-
Februar	2,3	15,5	11.	-4,3	15.u.27.	80	32	37	85	62	16	16	13	1	4	-	3	1	20	3	-	12	-	-	-	
März	5,7	20,6	21.	-6,8	1.	74	42	90	78	46	10	10	8	2	4	-	3	-	17	4	-	14	-	-	-	
April	7,0	19,1	12.	-5,0	19.	68	27	191	51	50	9	7	5	3	2	-	1	7	8	-	-	9	-	-	-	
Mai	10,6	23,7	21.	-1,2	12.	71	30	168	71	176	17	17	16	6	-	3	2	14	-	2	-	-	-	-	-	
Juni	13,6	25,5	3.	3,2	2.	70	34	206	61	134	13	12	12	6	-	5	2	6	9	-	-	-	-	-	2	
Juli	16,6	28,6	12.	5,8	20.	65	25	251	51	71	14	13	12	1	-	1	1	1	8	9	-	-	-	10	-	
August	17,3	32,7	16.	5,5	29.	71	30	217	55	102	11	11	9	2	-	5	1	5	7	9	-	-	-	13	3	
September	12,5	25,7	13.	-0,2	30.	76	39	148	68	113	14	13	11	5	-	1	-	5	2	12	-	-	1	2	-	
Oktober	3,8	12,6	18.	-2,8	13.	82	48	47	89	136	26	24	19	4	9	-	-	5	-	24	2	-	7	-	-	
November	3,5	13,2	14.	-3,6	9.	82	41	38	84	110	18	18	15	3	4	-	-	8	-	20	1	-	12	-	-	
Dezember	3,3	14,5	26.	-7,5	14.	77	46	57	72	42	16	13	11	-	3	-	-	1	6	17	2	-	14	-	-	

