

Die Emailfabrikation

Von

Ludwig Stuckert

Herrn Geheimrat Professor Dr. Fritz Haber
zum 60. Geburtstage (9. Dezember 1928)
in dankbarer Verehrung gewidmet

Die Emailfabrikation

Ein Lehr- und Handbuch für die
Emailindustrie

von

Dr.-Ing. Ludwig Stuckert

Mit 37 Abbildungen im Text



Springer-Verlag
Berlin Heidelberg GmbH
1929

ISBN 978-3-662-40938-1

ISBN 978-3-662-41422-4 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-41422-4

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1929

Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1929

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1929

Vorwort.

Gelegentlich einer anderen Zwecken dienenden wissenschaftlichen Arbeit empfand ich es als einen großen Mangel, daß ein zusammenfassendes Handbuch der Emailindustrie, das schnell in die einschlägige Literatur einführt, nicht existiert. Dem Keramiker leistet beim Eindringen in die Materie Bruno Kerls, Handbuch der Tonwarenindustrie, dem Glastechniker das Handbuch von Dralle-Keppeler ausgezeichnete Führerdienste. Dem Emailfachmann steht in solcher Lage nichts zur Seite. Zwar existieren eine ganze Reihe emailtechnischer Bücher, doch sind dieselben meist auf die Praxis abgestellt, von Praktikern auf Grund mehr oder minder großer Erfahrungen geschrieben. Mit der Praxis allein ist es aber heute und künftighin nicht getan. Jede Industrie, die bestehen will, muß sich die Errungenschaften der modernen Chemie zunutze machen. Insbesondere die physikalische Chemie hat auf manche Zweige der Silikatindustrie geradezu revolutionierend gewirkt. Auch in die Emailindustrie hat sie Einzug gehalten. Aber es fehlt hier noch ein Buch, welches das gesamte Gebiet mit den Mitteln der physikalischen Chemie bearbeitet und versucht, die Erkenntnisse, welche uns diese Disziplin zusammen mit der neueren Chemie der Silikate, der Brennstoffchemie u. a. vermittelt, der Darstellung emailtechnischer Probleme nutzbar zu machen. Diese Lücke versucht das vorliegende Buch auszufüllen. Es soll dem in die Emailindustrie eindringenden Wissenschaftler die derzeitige Höhe unserer Erkenntnis angeben und ihm die Fragen aufzeigen, die noch der Lösung harren. Wo es möglich war, wurde auch versucht, einen Weg zu weisen, der vermutlich zu dieser führt.

Die emailtechnische Literatur, insbesondere des letzten Jahrzehntes, umfaßt eine große Anzahl wissenschaftlich und technisch sehr wertvoller Arbeiten. Daneben macht sich aber auch so manches Wertlose, ja sogar direkt Falsche breit. Hier soll das Werk dem in der Praxis stehenden Fachmann Führer und Berater durch die Mannigfaltigkeit der Veröffentlichungen sein.

Es ist selbstverständlich nicht angängig, sich bei der Betrachtung des Stoffes nur auf das zu beschränken, was in der emailtechnischen Literatur als solcher niedergelegt ist. Nicht selten gestatten gerade

Arbeiten auf anderen Zweigen der Silikatindustrie, der Keramik, der Glasindustrie die wertvollsten Schlüsse auch auf dem Gebiet der Emailtechnik. Es wurden darum auch solche, scheinbar dem eigentlichen Stoff fernerliegende Tatsachen in den Kreis der Betrachtung gezogen, wenn sich aus ihnen Schlüsse von allgemeiner Bedeutung ziehen ließen. Umgekehrt wird sicher auch manche Erkenntnis auf dem Gebiet des Emails für die benachbarten Gebiete nützlich und wertvoll sein.

Die Bearbeitung des Kapitels über die im Email auftretenden Druckkräfte, für deren Berechnung wissenschaftlich exakte Methoden noch nicht existierten, hat Herr Dr. Rudolf Thilenius, Frankfurt a. M., übernommen und durchgeführt. Ihm sei an dieser Stelle herzlicher Dank gesagt. Eine Reihe von Abbildungen ist nach Druckstöcken aus Dralle-Keppeler „Die Glasfabrikation“, aus Maurach „Der Wärmefluss in einer Schmelzofenanlage usw.“ sowie aus den „Berichten der Deutschen Keramischen Gesellschaft“ ausgeführt. Den betreffenden Verlagen, sowie den Verfassern, den Herrn Professor Dr. Keppeler, Hannover, Dr. Maurach, Frankfurt a. M. und Professor Dr. Steger, Berlin, sei für die freundliche Überlassung bestens gedankt. Bei der Abfassung des Manuskriptes erfreute ich mich der Unterstützung der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler, Frankfurt a. M., deren literarische Abteilung mir beim Sammeln der Literatur wertvolle Hilfe leistete. Auch hierfür meinen Dank! Der Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin, sei für das bereitwillige Eingehen auf die Wünsche des Verfassers und die vornehme Ausstattung des Werkes auch an dieser Stelle Dank gesagt.

Nicht minder gebührt mein Dank meiner Frau Emilie Stuckert für ihre unermüdliche, treue und erfolgreiche Mitarbeit bei der Abfassung des Buches.

Frankfurt a. M., im Juni 1929.

Ludwig Stuckert.

Inhaltsverzeichnis.

| | Seite |
|---|-------|
| Die geschichtliche Entwicklung | 1 |
| I. Email als wissenschaftlicher Begriff. | |
| A. Definition, physikalisch-chemische Grundlagen | 5 |
| a) Der einheitliche Stoff 6. — b) Gemische zweier Stoffe 6. — c) Gemische dreier Stoffe 11. — d) Gemische von vier Stoffen 13. — e) Das Wesen des Glaszustandes 13. | |
| B. Einteilung des Emails, mechanische, thermische, optische und chemische Eigenschaften | 17 |
| 1. Mechanische Eigenschaften | 18 |
| a) Spezifisches Gewicht 18. — b) Zugfestigkeit 19. — c) Druckfestigkeit 19. — d) Elastizität 19. — e) Härte 21. — f) Schlagfestigkeit 22. | |
| 2. Thermische Eigenschaften | 23 |
| a) Spezifische Wärme 23. — b) Wärmeleitfähigkeit 23. — c) Schmelzbarkeit 24. — d) Ausdehnungskoeffizient 27. — e) Wärmefestigkeit 31. | |
| 3. Spannungen im Email und Widerstand gegen mechanische Beanspruchungen (von Dr. Rudolf Thilenius) | 33 |
| 4. Optische Eigenschaften | 42 |
| a) Brechungsexponent 42. — b) Trübung 42. — c) Die auswählende Absorption 50. | |
| 5. Chemische Eigenschaften | 54 |
| C. Systematik des Emails | 63 |
| II. Die Darstellung des Emails. | |
| A. Die Rohstoffe der Emailfabrikation | 68 |
| 1. Glasbildende Stoffe | 71 |
| a) Rohstoffe zur Einführung saurer Oxyde 71. — b) Rohstoffe zur Einführung basischer Oxyde 73. — c) Rohstoffe zur Einführung saurer und basischer Oxyde 77. | |
| 2. Hilfsstoffe | 80 |
| a) Oxydationsmittel 80. — b) Haftoxyde 82. — c) Trübungsmittel 83. — d) Farbkörper 105. | |
| B. Der Aufbau der Emails | 114 |
| 1. Grundemail für Blech | 117 |
| 2. Grundemail für Guß | 126 |
| 3. Deckemail für Blech | 135 |
| 4. Deckemail für Guß (NaBemaillierverfahren) | 138 |
| 5. Puderemail für Guß | 138 |
| 6. Schilderpuderemail | 140 |
| 7. Weißemail für andere Metalle | 141 |
| 8. Farbemail für Blech und Gußeisen (Glasuren) | 142 |
| 9. Majolikaemail für Gußeisen | 145 |
| 10. Mattemail | 146 |
| 11. Säurebeständiges Email | 147 |
| 12. Sonstige Emails | 148 |

| | Seite |
|--|-------|
| C. Die Herstellung der Emails | 149 |
| 1. Die Lagerung der Rohmaterialien | 149 |
| 2. Das Abwägen und Mischen der Rohstoffe | 151 |
| 3. Das Schmelzen des Emails | 154 |
| a) Die chemischen Vorgänge beim Schmelzen 154. — b) Der Vorgang des Schmelzens in der Praxis 158. — c) Schmelzöfen und Wärmewirt- schaft 160. — d) Wärmetechnische Messungen 177. Temperatur- messung 178; Druckmessung 179; Analyse der Brenn- und Abgase 180; Beschreibung der Schmelzofentypen 184. | |
| 4. Das Mahlen der Emails | 190 |
| 5. Die Aufbewahrung und das Altern des Emailsclickers | 194 |

III. Die Herstellung emaillierter Gegenstände.

| | |
|--|-----|
| A. Blechemaillierung | 200 |
| 1. Rohmaterial | 200 |
| 2. Formgebung | 203 |
| 3. Beizen | 205 |
| 4. Das Auftragen der Emails | 213 |
| 5. Das Trocknen | 216 |
| 6. Das Rändern der Emailgeschirre | 218 |
| 7. Das Brennen der Emails | 219 |
| 8. Das Richten der emaillierten Gegenstände | 234 |
| 9. Das Dekorieren der emaillierten Gegenstände | 235 |
| 10. Spezielle Arten des Emaillierens | 236 |
| 11. Organisation des Emaillierwerkes | 238 |
| 12. Abfallprodukte | 241 |
| 13. Fehler | 242 |
| B. Die Gußemaillierung | 244 |
| 1. Rohmaterial | 244 |
| 2. Formgebung | 246 |
| 3. Vorbereitung des Gußeisens für das Emaillieren | 246 |
| 4. Das Emaillieren des Gußes | 247 |
| a) Das Naßverfahren 247. — b) Das Trockenemaillier- oder Puder- verfahren 249. — c) Majolika 252. | |
| C. Emails auf anderen Metallen | 253 |
| D. Emails auf Glas und Keramiken | 258 |
| Nachtrag | 259 |
| Literaturverzeichnis | 260 |
| Namenverzeichnis | 270 |
| Sachverzeichnis | 272 |

Berichtigungen.

| | |
|-----------------------------|---|
| Seite 24 (Zeile 9 v. unten) | lies: Seyfert, statt: Seifert |
| „ 80 (Zeile 6 v. oben) | „ 302 920, „ 303 920 |
| „ 100 (Zeile 5 v. unten) | „ 283 204, „ 282 204 |
| „ 104 (Zeile 12 v. oben) | „ 207 001, „ 207 011 |
| „ 104 (Zeile 23 v. oben) | „ 421 955, „ 421 995 |
| „ 147 (Zeile 8 v. oben) | „ 235 073, „ 253 073 |
| „ 171 (Zeile 5 v. oben) | „ kennt ³¹⁵ , „ kennt |
| „ 184 (Zeile 1 v. oben) | „ Theiss, „ Theis |
| „ 238 (Zeile 15 v. unten) | „ Fließarbeit ^{448a} , statt: Fließarbeit ⁴⁴⁸ |

Die geschichtliche Entwicklung.

Das Email, ein auf Metall zum Zwecke der Verzierung aufgeschmolzener getrübler oder gefärbter Glasfluß, ist uralte. Der Glasindustrie folgend, nahm es seinen Weg aus Ägypten über Griechenland nach Italien und die Provinzen des Römerreiches. Schon die griechischen Goldschmiede wußten es sehr fein mit zierlichem Goldschmuck zu verbinden, aber seine höchste Blüte erreichte es ebenso wie die Glasindustrie im ersten Jahrhundert der römischen Kaiserzeit. In Deutschland erscheint es zum erstenmal in den Gräberfunden am Rhein aus der Zeit der flavischen Kaiser (69—96 n. Chr.). Seit uralten Zeiten heimisch ist die Emailierkunst auch im Gebiet des Schwarzen Meeres, in Persien, ferner in Indien, und auch die Chinesen haben diesen Kunstzweig schon in den ältesten Zeiten zu hoher Blüte gebracht.

Im Abendland erscheint das Email zuerst in der Form des „email champlevé“ des sog. Grubenschmelzes: Aus der Metallgrundlage werden die Tiefen herausgestochen und die entstandenen Gruben mit Emailschmelzmasse gefüllt. Diese Technik wurde bereits in der römischen Kaiserzeit in großer Vollkommenheit geübt.

Auch die zweite Art des Kunstemails, das „email cloisonné“, der sog. Zellschmelz, der die Vertiefungen zur Aufnahme der Schmelzmassen aus schmalen, auf die Kante gestellten, gelöteten oder gekitteten Metalleisten herstellt, war schon im alten Ägypten bekannt. Wahrscheinlich hat aber die byzantinische Kunst des 5. bis 10. Jahrhunderts sie erst zur Blüte gebracht. Die aus dem Osten zuwandernden Germanen dürften wohl ursprünglich die Überträger dieser von ihnen durch originale Züge ergänzten Kunst gewesen sein, dynastische Beziehungen und Verbindungen des 10. Jahrhunderts bewirkten dann auch im Abendlande im 10. und 11. Jahrhundert die Blütezeit dieses Kunstzweiges. Aber neben der Bevorzugung des Zellschmelzes war auch die alte Technik des Grubenschmelzes nie vergessen. Sie trat sogar nicht selten in Verbindung mit dem erstgenannten auf, und das 11. Jahrhundert brachte die Wiedererweckung der im stillen fortlebenden Technik. Der Übergang zu Kupfer und Bronze als Emailträger läßt für die kunstgewerblichen Arbeiten dieser Zeit den Grubenschmelz geeigneter erscheinen. Während der ganzen Zeit des romanischen Kunststiles war das „email champlevé“ am Rhein und in Limoges die herr-

schende Technik, der wir die reichen Schätze sakraler und profaner Kunst jener Zeit verdanken.

Der zunehmende Luxus der im 13. Jahrhundert immer reicher werdenden Städte ließ die Vorliebe für Gold und Silber neu erwachen und bewirkte die Anwendung des Emails in einer ganz neuen Technik. Der Grubenschmelz hatte die Verwendung dicker Platten aus Kupfer oder Bronze zur Voraussetzung. Mit der Abkehr von diesen Metallen fiel auch er der Vernachlässigung anheim. An seine Stelle trat das sog. „email translucide“, der „Tiefenschnittschmelz“ auf Gold- oder Silbergrund: Auf einer Silber- oder Goldplatte von einigen Millimetern Stärke wird das Bild so eingeschnitten, daß es die ganze Fläche als leichtes Relief bedeckt, dessen höchste Punkte nicht ganz die Höhe des stehengebliebenen Randes erreichen. Über dieses Relief wird ein durchsichtiges Email aufgetragen und eingebrannt. Die Emailsicht erscheint je nach den Tiefen dunkler oder lichter und läßt den Silber- oder Goldgrund durchscheinen. Das Resultat ist also ein vollkommen modelliertes und gefärbtes, glänzend funkelndes Miniaturgemälde. Die Blütezeit des „email translucide“ fällt in das 14. und 15. Jahrhundert.

Im 16. und 17. Jahrhundert erscheint insbesondere in Frankreich eine neue Art der Emailtechnik, das sog. „email paint“: Auf eine Unterlage aus Kupfer oder Bronze wird ein dunkler Emailfluß aufgebrannt und auf diesen werden mit weißem Email die Figuren, entsprechend dem Relief der darzustellenden Körper, schwächer oder stärker aufgesetzt.

Das 18. Jahrhundert brachte in Europa einen fast völligen Verfall der Emailierkunst auf edlem Metall, und erst dem 19. Jahrhundert blieb es vorbehalten, die Kunst des Emailierens durch die Anwendung derselben auf Eisengeräte neu zu erwecken und unseren modernen Bedürfnissen anzupassen. Die nur im kleinen betriebene Emailierkunst früherer Jahrhunderte wurde im Zeitalter der Kohle und des Eisens zur Emailindustrie.

Entgegen früheren Ansichten, nach denen die Emaillierung des Gußeisens die ältere Technik sein sollte, konnte Vogel¹ nachweisen, daß die ersten Versuche, Eisen mit Emailglasur zu versehen, auf Blech gemacht wurden. Im Jahre 1782 gab der schwedische Eisenhüttenmann Rinman die Beschreibung von Versuchen zur Herstellung von Emailüberzügen auf Eisenblech. Ursprünglich galten diese nur dem Bestreben, das Eisen durch einen festhaftenden Überzug vor der zerstörenden Wirkung des Feuers zu sichern, aber bald führten sie ihn zur Überzeugung, daß seine einfachen und nach sehr primitiver Weise erzeugten Emails „den vorzüglichsten Nutzen für Koch- und Küchengeräte gewährten“. Als geeignetstes Email fand Rinman das geschmolzene Gemisch von 12 Teilen Kristallglas, 18 Teilen Mennige, 4 Teilen Pottasche, 4 Teilen Salpeter, 2 Teilen Borax, 3 Teilen Zinnasche und $\frac{1}{8}$ Teil Kobaltkalk. Hier tauchen auch schon die Stoffe auf, die im späteren Werdegang des Emails zu so großer Bedeutung kommen sollten, Zinnoxid und Kobaltoxyd, wenn sich auch Rinman über die Rolle

dieser Oxyde nicht klar war und insbesondere das Kobaltoxyd ausschließlich als Färbungsmittel für seine an sich unschönen Gläser betrachtete. So sehr auch die Erfindung Rinmans von sich reden machte, so gelangte sie doch nicht zu praktischer Bedeutung, ebensowenig wie verschiedene Verbesserungen, die der Engländer Hickling 1799 erfand. Beide Erfindungen waren infolge der mangelnden Fähigkeit, Eisenbleche leicht und billig herzustellen, verfrüht und gerieten in Vergessenheit.

1785 wurde auf dem Werk Lauchhammer die Erfindung des Emaillierens gußeiserner Geschirre gemacht. Die erzeugten Gefäße, Kasserollen und Kochtöpfe waren inwendig mit einem grauen Email überzogen, das fast wie Steinzeug aussah. Das Verfahren bestand wahrscheinlich in einer Kombination von nassem Auftrag des Grundes mit darübergepudelter Glasurdecke. Schon in den ersten zwei Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts führte die Verbesserung des Herstellungsverfahrens durch eine Reihe anderer Hütten von der ausschließlichen Anwendung des Aufpuderns der Deckemails zu der heute noch üblichen Technik des nassen Auftrages².

Mitte der vierziger Jahre tauchen auch die Versuche zur Blechemaillierung wieder auf. Die umwälzenden Fortschritte auf dem Gebiete der Eisenhüttenkunde, das Bessemer-Verfahren (1856), das Siemens-Martin-Verfahren, gestatteten bald die leichte Fabrikation der zur Emaillierung benötigten Bleche. Die im Gefolge dieser metallurgischen Errungenschaften aufblühende Maschinenindustrie stellte die für die maschinelle Großherzeugung der Rohware erforderlichen Pressen in großer Vollkommenheit zur Verfügung. Die Fortschritte auf feuerungstechnischem Gebiet und die sich immer mehr entwickelnde chemische Industrie schufen ebenfalls die Voraussetzungen für die werdende Großindustrie. Heute noch in Deutschland und Österreich bestehende große Werke waren damals die Pioniere der Emailindustrie.

Das fabrikatorische Charakteristikum dieser Blüteperiode der Eisenemaillierung ist die Art des Aufbringens des Emails auf die Blech- oder Gußeisengrundlage, der sog. „nasse Auftrag“, wobei der sorgfältig gebeizte resp. gereinigte Eisengegenstand mit dem naßgemahlenen Email überzogen und nach langsamem Trocknen desselben im Muffelofen gebrannt wird. Auf rein empirischem Wege, später auf Grund einfacher physikalischer Vorstellungen, war es in den siebziger und achtziger Jahren gelungen, durch Schaffung neuer Emails den Überzug dem Eisen anzupassen und haltbar zu gestalten.

Aber auch die ursprüngliche Technik des Emaillierens von Gußeisen, das „Pudern“, erlebte in den letzten Jahrzehnten eine ungeahnte Blüte. Die verbesserte Feuerungstechnik, das leichte Erreichen hoher Temperaturen, hat die Verwendung wirklich geeigneter blei- und giftfreier Versätze möglich gemacht und dem emaillierten Sanitätsgeschirr, der gußeisernen emaillierten Wanne, dem säurefest emaillierten Kessel in stetig wachsendem Maße Eingang in Haushalt und Industrie verschafft.

Die volkswirtschaftliche Bedeutung der Emailindustrie geht aus folgenden Daten hervor. Man zählte 1914 in Deutschland 282, in Österreich-Ungarn 64 Emaillierwerke. Der Anteil der Gußeemailierwerke dürfte sich schätzungsweise auf 15—20 % obengenannter Zahlen stellen.

Genauere Daten über die jährliche Produktion existieren nur für die Gruppe der Blechemailierwerke. 1913 produzierte Deutschland etwa 90 Mill. kg Fertigeemailware im Werte von 50 Mill. M. Es verbrauchte hierzu etwa 90 Mill. kg Feinbleche im Werte von ungefähr 20 Mill. M. Die Zahl der in der Blechemailindustrie beschäftigten Arbeiter betrug ca. 31000. Die gesamte europäische Produktion belief sich 1913 auf schätzungsweise 180 Mill. kg Fertigeemailwaren (Blechemail). Deutschlands jährliche Produktion an Gußemailwaren (Öfen, sanitäre Einrichtungen, Badewannen, Kessel) betrug 1924 ungefähr 80—90 Mill. kg Fertigeemailware im Wert von ca. 60—70 Mill. M. Die Zahl der täglich hergestellten gußeisernen Badewannen beläuft sich zur Zeit auf etwa 2000 Stück im Gesamtwert von etwa 30—35 Mill. M. im Jahre. Der Verbrauch an Trübungsmitteln in der Emailindustrie stellt sich jährlich auf 1,2 Mill. kg im Wert von 3—4 Mill. M. Genauere statistische Zahlen für die letzten Jahre sind nicht zu erbringen, da durch die starken Schwankungen der wirtschaftlichen und valutarischen Verhältnisse die Beschäftigung der Emailierwerke sich von Jahr zu Jahr von einem zum anderen Lande verschoben hat.

I. Email als wissenschaftlicher Begriff.

A. Definition, physikalisch-chemische Grundlagen.

Als Email bezeichnet man ein bei verhältnismäßig niedriger Temperatur erstarrendes Schmelzgemisch von Silikaten, Boraten und Fluoriden der glasbildenden Elemente, insbesondere des Natriums, Kaliums, Kalziums und Aluminiums sowie des Bleies, das entweder durch die besondere Art seiner Zusammensetzung unter teilweiser Entglasung und Ausscheidung fester oder gasförmiger Stoffe opak erstarrt, oder aber durch Zusatz bestimmter im Glasfluß unlöslicher Stoffe opaqundurchsichtig gemacht wird. Diese Definition grenzt das Email gemäß seiner niederen Schmelztemperatur gegen die verwandten Borosilikat- und Opalgläser ab, während es sich andererseits durch seine Trübung von den an sich gleichartig zusammengesetzten aber durchsichtigen Glasuren unterscheidet. Vielfach werden aber auch diese zu den Emails gerechnet und sollen auch in diesem Buch bei den eigentlichen Emails abgehandelt werden. In rein chemischer und physikalisch-chemischer Hinsicht bestehen zwischen den eben genannten Untergruppen des physikalischen Begriffes „Glas“ keinerlei Unterschiede. Emails, Glasuren und Gläser in engerem Sinn gehen ohne scharfe Übergänge ineinander über. Erst in der technischen Darstellung und Verarbeitung gehen die Begriffe auseinander und erscheinen als selbständige, voneinander getrennte Gebiete wissenschaftlicher Forschung. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Gläsern, deren Bau wir vielfach kennen, ist das Email ein außerordentlich kompliziertes und in seinem Aufbau noch ganz undurchsichtiges Gebilde. Gewiß ist die landläufige Ansicht richtig, daß es sich um eine gegenseitige Lösung der verschiedenen Komponenten handelt, aber welcher Art die aufbauenden Einzelindividuen des Emailflusses sind und wie sie sich gegenseitig beeinflussen, entzieht sich noch völlig unserer Kenntnis. Noch viel schwieriger gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn man bedenkt, daß es sich beim Email nicht etwa um ein völlig durchgeschmolzenes, chemisch sich im Gleichgewicht befindliches System handelt, sondern daß die zähe Emailschmelze je nach Art und Dauer der Erhitzung mehr oder minder weit vom Gleichgewicht entfernt ist.

Die Entstehung des Emails aus dem geschmolzenen Zustand zwingt dazu, sich zunächst etwas eingehender mit den Erscheinungen des Schmelzens und Erstarrens sowohl einfacher Körper als auch sog. Mehrstoffsysteme zu beschäftigen, zumal auch viele Begriffe, die in der Emailindustrie eine Rolle spielen, aus diesen Erscheinungen hergeleitet sind und sich durch sie dem Verständnis leicht näherbringen lassen. Da in der bisherigen Emailliteratur eine solch wissenschaftliche Betrachtungsweise noch fast gänzlich fehlt, sollen die physikalischen Gesetze des Schmelzens und Erstarrens an die Spitze dieses Werkes gestellt und kurz abgehandelt werden. Ich folge hier im wesentlichen dem kurzen Abriß der Silikatchemie, den Keppeler³ gegeben hat. Eine ausführliche Darstellung findet sich in dem kürzlich erschienenen ausgezeichneten Buche von Eitel, W.: Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig 1929.

a) **Der einheitliche Stoff.** Erwärmt man einen festen Körper einheitlicher Zusammensetzung, so setzt bei bestimmter Temperatur das Schmelzen, der Übergang in den flüssigen Zustand unter Aufnahme einer bestimmten für die Lockerung des Molekülverbandes notwendigen Wärmemenge ein. Während der gesamten Zeit des Schmelzens bleibt trotz aller Wärmezufuhr die Temperatur konstant. Man bezeichnet den Übergangspunkt fest-flüssig als den Schmelzpunkt und die dabei pro Gewichtseinheit des Körpers gebundene Wärme als die Schmelzwärme. Läßt man umgekehrt die Schmelze eines einheitlichen Stoffes langsam erkalten, indem man gleichzeitig die gemessenen Temperaturen als Funktion der Zeit in ein Diagramm aufträgt, so erhält man (Abb. 1) längs der

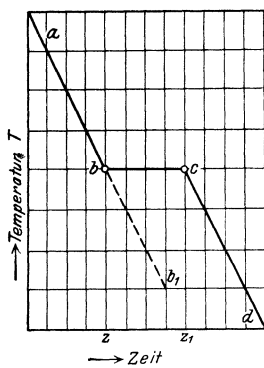


Abb. 1.

Linie $b-c$ eine konstante Temperatur, die der Erstarrungstemperatur der Schmelze entspricht.

b) **Gemische zweier Stoffe.** Hier sei zunächst vorangestellt, daß es sich bei den folgenden Betrachtungen nicht etwa um grob mechanische Gemenge, sondern um sog. physikalische Gemische handelt, d. h. um Gebilde, bei denen die gegenseitige Durchdringung bis zu den Molekülen vollzogen ist. Es darf als bekannt vorausgesetzt werden, daß die Auflösung eines Stoffes im Schmelzfluß eines anderen Körpers dessen Erstarrungstemperatur erniedrigt. Geht man beispielsweise von der Schmelze des reinen Körpers A aus, dessen Schmelzpunkt in der nebenstehenden Abb. 2 mit T_A bezeichnet ist, und setzt dieser Schmelze steigende Mengen des Körpers B zu, so fällt der Erstarrungspunkt der Schmelze unter ständiger Ausscheidung von festem Körper A , bis bei

einer bestimmten Temperatur T_E die Sättigung des Schmelzflusses an dem Körper B erreicht ist. Bei weiterer Abkühlung fällt jeweils entsprechend der Ausscheidung des Körpers A auch eine der Maximallöslichkeit von B entsprechende Menge des Körpers B mit aus. Die Schmelze erstarrt also bei der Temperatur T_E ganz analog einem einheitlichen Körper. Die gleichen Verhältnisse liegen vor, wenn man vom reinen Körper B ausgehend (Schmelzpunkt T_B), steigende Mengen des Körpers A im Schmelzfluß auflöst. Die Temperatur T_E stellt also den Schnittpunkt zweier von den Schmelzpunkten der Körper A und B ausgehender, gegen die Abszisse geneigter Kurven dar, und es ist klar, daß dieser Schnittpunkt ein Minimum der möglichen Schmelztemperaturen des Systems darstellt. Dieses Minimum nennt man die „Eutektische Temperatur“ des Gemisches, das sich ausscheidende Gemisch konstanter Zusammensetzung das „Eutektikum“ oder das „eutektische Gemisch“ des Systems. Die Bestimmung der Lage des Eutektikums erfolgt ebenso wie die Bestimmung eines Schmelzpunktes

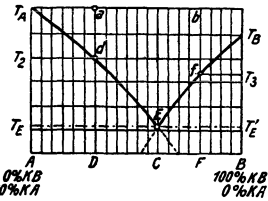


Abb. 2.

einheitlicher Körper durch Temperaturzeitkurven. Die Kurven a_1, a_2, a_3 (Abb. 3) zeigen aber im Gegensatz zu den Kurven des reinen Körpers bei Beginn der Ausscheidung des Lösungsmittels einen Knick (Punkt d_1, d_2, d_3) und bei der eutektischen Temperatur einen mehr oder minder langen horizontalen Ast.

Das eutektische Gemisch selbst (Kurve a_4) zeigt dagegen von Beginn der Erstarrung an ganz das Bild eines einheitlichen Körpers mit festem Schmelz- und Erstarrungspunkt. Bei Kenntnis der Zusammensetzung des Eutektikums läßt sich die jeweilige Menge desselben durch ein einfaches graphisches Verfahren,

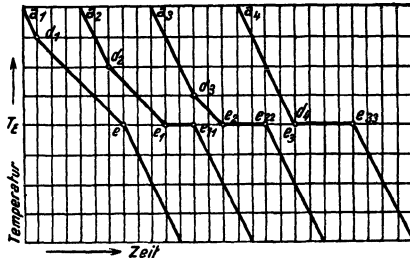


Abb. 3.

wie es in Abb. 5 angedeutet ist, ermitteln. Verbindet man den Endpunkt a einer im eutektischen Punkt aufgetragenen in hundert Maßeinheiten gezeichneten Senkrechten mit den Punkten b und c des Diagrammes, so läßt sich für jedes Gemisch durch die Länge der im betreffenden Punkt aufgetragenen bei d geschnittenen Senkrechten die Menge des Eutektikums in Prozenten ablesen.

Erwärmt man ein erstarrtes Gemisch zweier Körper, die ein Eutektikum bilden, so wird dieses bei einer bestimmten niedersten Temperatur zu schmelzen beginnen. Das geschmolzene Eutektikum bewirkt je nach

seiner Menge eine mehr oder minder große Erweichung des starren Gemisches, ohne aber dessen völlige Schmelzung herbeiführen zu können. Dieselbe setzt erst bei Punkt d bzw. f (Abb. 2) ein. Das physikalische Gemisch zweier Stoffe hat also keinen einheitlichen Schmelzpunkt, der etwa zwischen den Einzelschmelzpunkten liegt, sondern die Schmelzung vollzieht sich längs eines Temperaturintervalls $T_S - T_E$, welches man als „Schmelzintervall“ bezeichnet. Innerhalb dieses Intervalls tritt die zunehmende Erweichung des Gemisches ein, bis bei T_S die völlige Verflüssigung desselben erfolgt (T_2 und T_3 Abb. 2).

Strenggenommen ist aber dieses Schmelzintervall mit dem bei den Gläsern und Emails auftretenden Erweichungsintervall nicht vergleichbar. Ersteres kommt dadurch zustande, daß ein Eutektikum bei genau bestimmter Temperatur schmilzt, und innerhalb eines bestimmten Temperaturgebietes eine ebenfalls kristallisierte Phase unter ständiger Einhaltung des durch die Temperatur definierten Schmelzgleichgewichts in die flüssige Phase überführt. Die Erweichung des Systems ist zunächst durch die rein mechanische Durchdringung des neben dem Eutektikum noch vorliegenden reinen Körpers durch dieses bedingt. Demgemäß hängt der Grad der Erweichung hauptsächlich von der relativen Menge des Eutektikums ab. Vorgänge dieser Art haben besondere Bedeutung für das Erschmelzen von Emails. Auf ganz andere Weise kommt das Erweichen der Gläser zustande. Es ist vor allen Dingen durch das Fehlen jedes scharfen Überganges fest-flüssig gekennzeichnet und besitzt sein Hauptcharakteristikum in einer innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs beträchtlich fallenden und meßbar werdenden Viskosität. Auf die vermutlichen Ursachen dieses „Erweichungsintervalls“, wie wir es in Zukunft nennen wollen, kommen wir bei Betrachtung des Glaszustandes noch zu sprechen. Beim Aufbrennen des Emails dürfte wohl fast ausschließlich das „Erweichungsintervall“ eine Rolle spielen, da die Hauptmenge des Emails aus Glas besteht und natürlich dessen Eigentümlichkeiten überwiegen werden. Auch die Aufsaugung eingelagerter fester kristallisierter Phasen erfolgt nicht durch einfaches Überführen in die flüssige Phase, sondern durch Hereinnahme derselben in den Molekülverband des Glases, wobei dieses seine chemische Zusammensetzung und dementsprechend auch seine Eigenschaften ändert.

Bilden die Komponenten A und B des Gemisches eine chemische Verbindung, z. B. $A_m B_n$, so erscheint der Erstarrungspunkt dieser Verbindung als ein Temperaturmaximum innerhalb der Schmelzpunktskurve der Gemische, das aber durchweg tiefer liegt als der Schmelzpunkt der reinen Komponenten. Sowohl durch Zusatz von A als auch von B wird die Schmelztemperatur der Verbindung entsprechend erniedrigt. Die Schärfe des Maximums ist davon abhängig, ob die Verbindung undissoziiert schmilzt oder sich beim Schmelzen in ihre Kom-

ponenten zersetzt. Man spricht im Falle des Übergangs der festen Verbindung in eine Phase gleicher Zusammensetzung von einem „kongruenten“ Schmelzpunkt. Als ein Beispiel von glastechnischer wie von emailtechnischer Wichtigkeit sei für den Fall einer kongruent schmelzenden Verbindung das Diagramm des Systems $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2$ nach Morey und Bowen⁴ wiedergegeben (Abb. 4). Die Zusammensetzung der Schmelze in den charakteristischen Punkten des Diagramms ist in der nebenstehenden Tabelle 1 aufgeführt. Es besteht zwischen den beiden Teilnehmern Na_2SiO_3 und SiO_2 eine wohldefinierte chemische Verbindung $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, die bei 873° kongruent schmilzt und mit jeder der beiden Komponenten ein eutektisches Gemisch bildet.

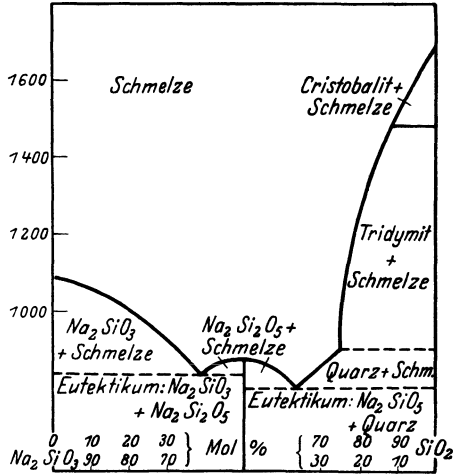


Abb. 4.

Tabelle 1.

| Schmelzpunkt | analyt. Zusammensetzung | | Bodenkörper | erhalten aus Teilen | |
|--------------|-------------------------|----------------|--|---------------------|-------|
| | Na_2O | SiO_2 | | Soda | Quarz |
| 1086,5° | 50,5 | 49,5 | Na_2SiO_3 | 63,8 | 36,2 |
| 847° | 37,8 | 62,2 | $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 51,0 | 49,0 |
| 873° | 34,0 | 66,0 | $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 47,0 | 53,0 |
| 802° | 27,3 | 72,7 | $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$ | 39,0 | 61,0 |

Schmilzt die Verbindung in der Mischungsreihe zweier Stoffe nicht einheitlich, sondern zersetzt sie sich z. B. unter Ausscheidung einer festen Phase, so kann die entstehende Schmelze nicht die gleiche Zusammensetzung haben wie der schmelzende Körper. Man spricht in diesem Falle von „inkongruenter“ Schmelze und „inkongruentem“ Schmelzpunkt. Die Schmelzpunktskurven solcher Gemische zeigen kein ausgeprägtes Maximum, sondern nur einen mehr oder minder deutlichen Knick. Ein System dieser Art bildet das in der Emailtechnik ebenfalls wichtige Körperpaar Orthoklas/Quarz, das von Morey und Bowen⁵ untersucht wurde. Die nebenstehende Abb. 5 zeigt die zu den einzelnen Mischungen gehörigen Temperaturen und Beständigkeitsfelder. Bei etwa 1200° schmilzt Feldspat unter Ausscheidung von Leuzit zu einer milchigen Schmelze. Aus der Abbildung ist auch ersichtlich, daß die beiden in der Emailindustrie als die Prototypen feuerfester Stoffe

geltenden Körper bei einem Mischungsverhältnis von ca. 75 Teilen Feldspat und 25 Teilen Quarz ein Eutektikum bilden, das bei 1000° schmilzt, also schon in den Schmelzbereich technischer Emails hineinreicht.

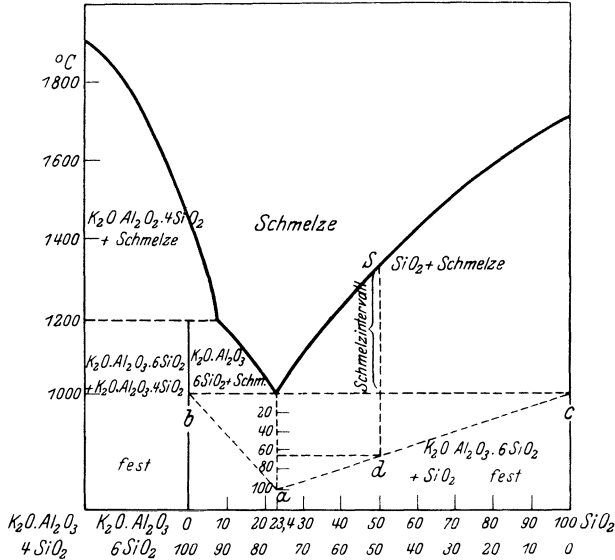


Abb. 5.

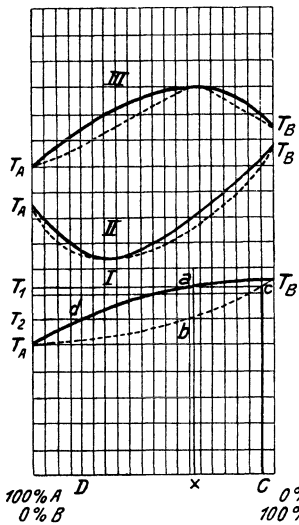


Abb. 6.

Die Ausscheidung reiner Komponenten aus Schmelzgemischen ist in der Glas- und Emailindustrie sicherlich der seltenste Fall. Viel häufiger dürften die Ausscheidungen fester Lösungen oder von Mischkristallen verschiedenster Art und Zusammensetzung sein. Besteht in solchen Fällen zwischen den sich ausscheidenden Einzelbestandteilen eine lückenlose Mischungsreihe, so erstarren die Gemische ohne eigentliche Haltepunkte in der Temperaturzeitkurve. Dagegen besteht in jedem Falle ein mehr oder minder deutliches Schmelzintervall (Abb. 6), das dadurch zustande kommt, daß bei einer Temperatur T_2 aus einem Mischkristall bestimmter Zusammensetzung beim Erwärmen zunächst die mit ihm im Gleichgewicht befindliche, an leichter schmelzendem Körper reichere

Schmelze d entsteht (Kurve I). Dadurch verschiebt sich beim Schmelzen die Zusammensetzung des Mischkristalls nach der Seite des schwerer

schmelzbaren Körpers, der dann schließlich bei einer auf der Schmelzkurve liegenden Temperatur T_1 völlig in die flüssige Phase übertritt. Die ausgezogenen Kurven der Abb. 6 stellen die sog. Schmelzkurven, die gestrichelten die Erstarrungskurven dar. Bei ein und derselben Temperatur ist aus der oberen Kurve die Zusammensetzung der Schmelze, aus der unteren die des zugehörigen Bodenkörpers zu entnehmen. Die Kurven II und III gelten für den Fall, daß in der Mischungsreihe ein Mischkristall mit höchstem oder tiefstem Schmelzpunkt besteht. Die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ zwischen Schmelzkurve und Erstarrungskurve stellt das Schmelzintervall dar. Bei Bestehen einer Mischungslücke innerhalb der möglichen Mischungen der sich ausscheidenden festen Bodenkörper ähneln die Schmelz- und Erstarrungserscheinungen denjenigen bei Ausscheidung reiner Substanzen, allerdings mit dem Unterschied, daß sich zu Anfang des Erstarrens Mischkristalle wechselnder Zusammensetzung ausscheiden. Es besteht weiter ein Unterschied insofern, als das sich zuletzt ausscheidende Eutektikum nicht ein Gemisch der reinen Substanzen, sondern ein solches der Grenz-mischkristalle darstellt. Abb. 7 zeigt diesen Fall bei dem System $\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{CaSiO}_3$, das eine Mischungslücke zwischen 23% und 84% CaSiO_3 zeigt. Ein Schmelzintervall besteht selbstverständlich ebenso wie bei den einfachen Systemen zweier Stoffe. Schon die kurze Betrachtung der Zweistoffsysteme zeigt also die große Mannigfaltigkeit der beim Schmelzen und Erstarren eintretenden Verhältnisse. Schwieriger werden diese noch bei den Dreistoffsystemen, den Gläsern im engeren Sinn. Von diesen Systemen liegen nur einige Untersuchungen vor. Noch mehr häufen sich die Schwierigkeiten bei den Vierstoffsystemen, die gerade an die Grenze des eigentlichen Emailgebietes streifen. Im folgenden sei nur ganz kurz auf allgemeine Gesichtspunkte bei der graphischen Darstellung solcher Mehrstoffsysteme hingewiesen und in großen Zügen auf die Gesetzmäßigkeiten eingegangen.

e) **Gemische dreier Stoffe.** Um die Schmelzdiagramme von Dreistoffsystemen darzustellen, bedient man sich entweder des gleichseitigen Dreiecks in der von Gibbs angegebenen Weise oder man bezieht zwei Anteile des Systems auf den als 100 gerechneten Dritten. Im ersteren Fall trägt man auf den Seiten des Dreiecks die Anteile der Einzelstoffe gewöhnlich in Gewichts- oder Molprozenten auf. Die zwischen den Körpern bestehenden Verbindungen liegen auf den Seiten des Dreiecks, wenn es sich um Verbindungen zweier Komponenten handelt, oder in der Fläche des Dreiecks, falls sie Verbindungen aller drei Stoffe

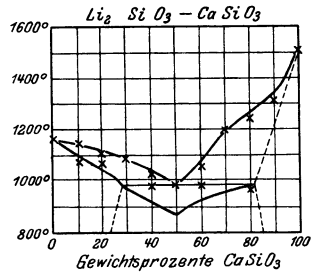


Abb. 7.

in verschiedenem Mengenverhältnis sind. Die Darstellung der Eigenschaften der Gemische, z. B. der Höhe der jeweiligen Schmelztemperatur, kann durch Auftragen auf eine zur Zeichenebene senkrechte Koordinate erfolgen. Man erhält nicht Schmelzpunktslinien, sondern ganze Flächen, deren Schnittlinien als Projektion in der Zeichenebene sichtbar gemacht werden können. Abb. 8 gibt nach der zweiten Art der Darstellung die

Verhältnisse für den glastechnisch interessierenden Teil des Systemes $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{CaSiO}_3$ wieder, das von Murrey und Bowen⁶ eingehend unter-

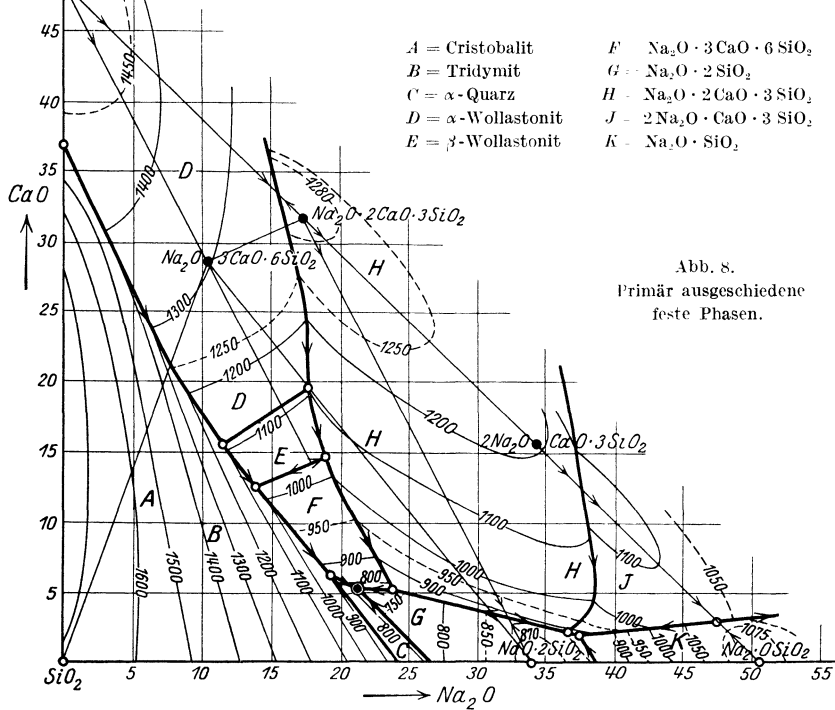


Abb. 8.
Primär ausgeschiedene feste Phasen.

sucht wurde. Die von kräftigen Linien umschlossenen Gebiete sind die Beständigkeitsfelder der mit den Buchstaben A—K bezeichneten Verbindungen. Bestehen zwischen den Einzelverbindungen zweier Komponenten weitere Verbindungen verschiedener Zusammensetzung, wie z. B. zwischen Na_2SiO_3 und CaSiO_3 die Verbindungen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ oder $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, so lassen sich deren Schmelzpunktskurven in Ebenen senkrecht zu der Verbindungslinie $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2/\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nach Art der Darstellung bei Zweistoffsystemen geben. Die Richtung fallender Temperaturen ist im Diagramm durch Pfeile auf den Projektionen

der Grenzlinien der Beständigkeitsfelder gegeben, die Höhe der Temperaturen aus den eingezeichneten Isothermen zu entnehmen. Als Ergebnis von allgemeiner Bedeutung läßt sich aus der Betrachtung solcher Systeme folgendes herleiten: Von den Grenzkurvenzügen, die die Schmelzpunkte der binären Gemische darstellen, fallen die Flächen, die beim Hinzufügen eines dritten Stoffes entstehen, nach abwärts. Die Mehrstoffsysteme zeigen also durchweg niedrigere Schmelzpunkte als die zum Ausgangspunkt gewählten Gemische zweier Körper. Auf dieser Erscheinung, die sich bei den Mehrstoffsystemen höherer Art stetig wiederholt, beruht die Möglichkeit, aus so hoch schmelzenden Körpern wie Aluminiumoxyd, Kieselsäure, Kalziumoxyd u. a. leichtschmelzende Mischungen und Verbindungen, wie z. B. die technischen Gläser und Emails, zu erschmelzen. Insbesondere die eutektischen Temperaturen solcher Mehrstoffsysteme liegen vielfach außerordentlich niedrig. Bei der Betrachtung der Abb. 8 ist z. B. ersichtlich, daß bei etwa 800° der Schmelzpunkt eines eutektischen Gemisches der mit den Buchstaben *C*, *G* und *F* bezeichneten Verbindungen des Glasgebietes liegt, daß es also „Gläser“ gibt, die schon bei 800° schmelzen. Ähnlich niedrige Schmelztemperaturen treten auch bei anderen Systemen auf. So liegen z. B. nach Rice⁷ die Schmelztemperaturen zweier emailtechnisch wichtiger Eutektika der ternären Systeme $K_2O/Al_2O_3/SiO_2$ und $Na_2O/Al_2O_3/SiO_2$ bei 870 und 800°. Die Zusammensetzung des Eutektikums liegt im ersten System bei 17,41% K_2O , 5,16% Al_2O_3 und 77,43% SiO_2 . Mit diesen Temperaturen und eutektischen Zusammensetzungen kommen wir schon weit in das Gebiet der technischen Emails, deren Schmelzpunkte teilweise über diesen Temperaturen liegen. Ganz außerordentlich niedrige eutektische Temperaturen wurden von Kai-Ching-Lu⁸ bei Bleiborosilikaten, die Bedeutung als Kunstemails besitzen, festgestellt.

d) Gemische von vier Stoffen. Systeme dieser Art lassen sich nach Boeke-Eitel⁹ im gleichseitigen Tetraeder darstellen. Für die zu den Gemischen gehörigen Schmelztemperaturen bleibt dann allerdings keine selbständige Koordinate übrig. Dieselben müssen durch Pfeile in fallender Richtung auf den Grenzlinien gekennzeichnet werden, die dann im Verein mit eingezeichneten Isothermen die Temperaturachse ersetzen.

e) Das Wesen des Glaszustandes. Bei den im vorangehenden geschilderten Erscheinungen des Schmelzens und Erstarrens, der Ausscheidung fester Phasen aus Schmelzgemischen, handelt es sich um heterogene Gleichgewichte, bei denen die Geschwindigkeit der Einstellung im Einzelfalle außerordentlich verschieden ist und durch die verschiedensten Faktoren beherrscht wird. Allgemein bekannt ist bei den Flüssigkeiten und Schmelzen die Erscheinung des Unterkühlens, bei dem durch rasches Unterschreiten der Schmelztemperatur die Ausbildung fester Phasen verhindert werden kann. Solche Unterkühlung ist bei

Systemen geschmolzener Silikate besonders ausgeprägt. Nach der Tammannschen Theorie dieser unterkühlten Flüssigkeiten ist deren Existenz so lange gesichert, als einerseits die spontane Bildung von Kristallisationskernen gering bleibt, andererseits die Wachstumsgeschwindigkeit der gebildeten Kerne keine allzu großen Werte annimmt. Die Geschwindigkeit des Wachstums gebildeter Kristallisationskerne steigt zunächst mit dem Grade der Unterkühlung bis zu einem Maximum an, um bei weiterer Unterkühlung meist rasch zu fallen. Sind in diesem Temperaturbereich genügend Kristallkerne vorhanden und ist die Beweglichkeit der flüssigen Phase genügend groß, so wird sich die Ausbildung der festen Phase nicht verhindern lassen. In zahlreichen Fällen ist aber im Gebiet maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit die Kernzahl zu gering, so daß trotz der Unterkühlung die Ausscheidung einer festen Phase nicht erfolgt. Erst mit weiter fallender Temperatur nimmt die Anzahl gebildeter Kerne höhere Werte an und kann ihrerseits ein Maximum bei bestimmtem Grade der Unterkühlung annehmen. Ist bei dieser Temperatur die Wachstumsgeschwindigkeit noch genügend groß, so erfolgt spontane Kristallisation. Die Geschwindigkeit dieser Kristallisation ist in erster Linie von der Beweglichkeit der Moleküle abhängig, die ihrerseits mit deren Größe zusammenhängt. Eine entscheidende Rolle spielt aber auch die Zähigkeit der unterkühlten Flüssigkeit. Bei sehr großen Werten derselben, insbesondere bei starkem Ansteigen mit fallender Temperatur kann bei rascher Abkühlung sowohl die Temperatur höchster Kristallisationsgeschwindigkeit als auch diejenige maximaler Kernzahl durchschritten werden, ohne daß es zur Ausbildung fester Phasen kommt. Bei der Mehrzahl der Flüssigkeiten ist dies allerdings nicht möglich. Dagegen ist diese Art der Unterkühlung für die Silikate und Borate geradezu charakteristisch. Wir nennen unterkühlte Flüssigkeiten dieser Art „Gläser“. Es ist nach dieser Theorie des Glaszustandes anzunehmen, daß in den unterkühlten Zuständen Kristallkeime in großer Zahl vorhanden sind. Ihre Größe müßte, da sie uns unsichtbar bleiben, unterhalb der Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit liegen. Eine ganze Reihe von Beobachtungen, insbesondere das „Altern der Gläser“, spricht für diese Annahme. Eine weitere Folge dieser Anschauung ist die Annahme erhöhten Energieinhaltes der Gläser gegenüber den bei der betreffenden Temperatur beständigen kristallisierten Phasen und das Bestreben dieser metastabilen Zustände, unter Energieabgabe in den stabilen Zustand überzugehen, zu „entglasen“. In der Tat zeigen die Gläser in den Temperaturbereichen, in denen die verminderte Viskosität die Möglichkeit des „Platzwechsels“ der Atome und des Wachstums der Kristallkeime zuläßt, das Bestreben unter Abgabe freier Energie in den Kristallzustand überzugehen. Auch der höhere Wärmeinhalt von Gläsern gegenüber dem kristallisierten Zustand

ist bekannt. Mit letzterem gemeinsam haben die Gläser die hohen Werte der inneren Reibung und der Verschiebungselastizität. In dieser Hinsicht übertreffen sie vielfach sogar kristallisierte Körper, da bei diesen in zahlreichen Fällen längs gewisser Flächen Maxima der Verschiebungselastizität bestehen. Sie unterscheiden sich aber grundsätzlich vom kristallisierten Zustand durch das Fehlen jeder Gesetzmäßigkeit in der geometrischen Ordnung der Moleküle. Irgendwelches regelmäßige Raumgitter existiert für die Gläser nicht. Demgemäß sind auch die physikalischen Eigenschaften im Glaszustand nach jeder Richtung gleich. Kräfte und Eigenschaften vektorieller Natur sind unbekannt. Außerdem zeichnen sich die Gläser durch das Fehlen aller der Erscheinungen aus, die für den Übergang fest-flüssig charakteristisch sind, das Fehlen plötzlicher Diskontinuität in bezug auf Viskosität und spezifische Wärme, das Fehlen einer genau bestimmbaren Schmelzwärme. Allerdings geht auch die Lockerung des Molekülverbandes und die Erhöhung der Beweglichkeit der Moleküle beim Erweichen der Gläser mit einer Wärmeabsorption parallel, doch liegt dieselbe in ihrer Größenordnung weit unterhalb derjenigen, die beim Schmelzen der kristallinen Phase absorbiert wird. Die erhöhte Wärmeaufnahme äußert sich nur in einer Anomalie der spezifischen Wärme im Erweichungsgebiet. Auch andere Eigenschaften, wie z. B. Wärmeleitvermögen, Dielektrizitätskonstante, zeigen in diesem Gebiet starke Unstetigkeiten, ohne daß dieselben aber an einen bestimmten Punkt gebunden sind.

Die Auffassung der Gläser als einfache unterkühlte Flüssigkeiten erschöpft aber das Wesen des Glaszustandes bei weitem nicht. Auch die älteren Anschauungen, wonach die Eigenschaften der Gläser sich rein additiv aus den aufbauenden Oxyden errechnen lassen, gilt nicht in aller Strenge. Man wird im Gegenteil annehmen können, daß angenäherte Additivität nur bei einer beschränkten Anzahl von Gläsern vorliegt, gewissermaßen die Ausnahme bildet. Wir werden später sehen, daß bei zahlreichen Eigenschaften die Differenz zwischen Rechnung und experimentellem Befund ungewöhnlich groß ist und die Versuchsfehler weit übersteigt. Immerhin muß in Ermangelung der Kenntnis anderer Beziehungen häufig von der Additivität Gebrauch gemacht werden. Eckert^{9a} hält die Gläser für konzentrierte Lösungen einfacher und komplexer Silikate, Aluminate und Borate in SiO_2 . Aus der Tatsache, daß verschiedene Eigenschaften mancher Gläser durch die Lichteneckersche Mischungsregel^{9b} besser dargestellt werden können als durch die Annahme einfacher Additivität, kann auch gefolgert werden, daß solche Gläser als gegenseitige Lösungen verschiedener Komponenten aufzufassen sind. Auch in der Unterkühlung innermolekularer Gleichgewichte scheint ein Teil des Wesens des Glaszustandes zu wurzeln. In den meisten Fällen zeigt sich bei den Eigen-

schaften der Gläser ganz deutlich der Einfluß der Wärmevergangenheit, und da dieser sich nur in einer Beeinflussung der Molekülegröße durch Assoziation äußern kann, muß auch in den Gläsern das Vorliegen komplexer größerer Moleküle angenommen werden.

Über die Größe der Moleküle im Glaszustand läßt sich nach einer von Turner^{9c} durchgeführten Berechnung der Eötvösschen Konstanten sagen, daß die Komplexität einfacher Natrongläser nur eine geringe ist, aber schon durch Einführung von CaO in diese Gläser sehr stark anwächst. Bei den kompliziert zusammengesetzten Emails dürfte sie außerordentlich groß sein. Andererseits spricht aber wieder der verhältnismäßig geringe chemische Widerstand der Emails gegen die Annahme allzu hoher Komplexität und eher für Mischungen einfacher Teilgläser. Nach Nernst^{9d} ist die Molekülgröße gelöster Körper von der Größe der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels abhängig. Lösungsmittel mit hohen Dielektrizitätskonstanten (Wasser 81,7) bewirken weitgehende Dissoziation, während niedere Konstante zu Assoziation des gelösten Körpers führt. Da die Dielektrizitätskonstante der Kieselsäure den niederen Wert von 4,4 besitzt, ist starke Assoziation der darin gelösten Silikate anzunehmen. Auch wird umgekehrt in Silikaten mit niederen Dielektrizitätskonstanten gelöste SiO_2 stark assoziierte Moleküle aufweisen.

Eine andere Auffassung des Glaszustandes fußt auf einem Vergleich der Gläser mit Kolloiden, speziell den Gelen. Nach dieser von Mac Bain^{9e} vertretenen Meinung sollen sie als „Isokolloide“ gelten, d. h. als Kolloide, bei denen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel kein Unterschied besteht. Die Erweichung hätte in dem kontinuierlichen Übergang der Gele in eine stark assoziierte Flüssigkeit ihr Analogon. Tool und Eichlin^{9f} führen diese Auffassung noch konsequenter durch und sprechen von einer Mehrphasigkeit der Gläser, wobei sie einen hochkomplexen kolloidartigen Teil von einem mit ihm im Gleichgewicht befindlichen fein dispersen kristalloiden Teil umgeben annehmen.

Den eigentlichen Grund des Auftretens des Glaszustandes speziell bei Silikaten, sieht Rosenhain^{9g} in der Kompliziertheit des Atomverbandes der glasbildenden Stoffe, speziell in deren Fähigkeit, Ketten mit ungesättigten Bindungen zu bilden. Auch Rosenhain faßt den glasigen Zustand als viel komplizierter auf als den einfach kristallinen, insbesondere erklärt er das bei Gläsern auftretende „Erweichungsintervall“ als eine Folge partieller Schmelzungen im Bereich der sich allmählich mit höheren Temperaturen lösenden Atomverbände, die dem Schmelzen von Mehrstoffsystemen vergleichbar sind. Die bei Gläsern stets auftretende höhere spezifische Wärme ist bedingt durch eine sich an den freien Oberflächen der sich lösenden Atomverbände ansammelnde Oberflächenenergie, in welche sich die dem Glas zugeführte Wärme

umwandelt. Die in bestimmten Temperaturbereichen auftretenden Anomalien verschiedener Eigenschaften betrachtet Rosenhain als Folge einander entgegenlaufender Energieströme, die einerseits aus der Lockerung der Atomverbände, andererseits dem Freiwerden der in den atomistischen Bindungen festgelegten Energie fließen. Die an der Oberfläche der Gläser gegenüber dem Inneren bestehende geringere chemische Angreifbarkeit soll durch die Annahme von Assoziation zu besonders großen Molekülkomplexen zu erklären sein.

Die emailtechnische Literatur enthält von der wissenschaftlich-phasentheoretischen Betrachtungsweise der Stoffgemische und Silikat-schmelzen sowie von Betrachtungen vorstehender Art noch so gut wie nichts. Es ist dies verständlich, wenn man bedenkt, welche Schwierigkeiten der Behandlung solcher Fragen entgegenstehen. Hinzu kommt noch die Tatsache, daß bei Email von einem im Gleichgewicht befindlichen Mehrstoffsystem nicht gesprochen werden kann, sondern daß meist Kombinationen von Gläsern und kristallisierten Stoffen vorliegen. Ein Durchschmelzen bis zum Gleichgewichtszustand ist in den allermeisten Fällen nicht beabsichtigt und findet auch in den Emaillierwerken nicht statt. Vielleicht würde diese Durchschmelzung sogar zu einer Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Emails im Sinne einer Verschlechterung führen. Insbesondere würde voraussichtlich das Hauptcharakteristikum gewisser Emails, die Opazität völlig oder zumindest teilweise vernichtet. Zu den Gleichgewichten bzw. Ungleichgewichten zwischen den einzelnen Bestandteilen tritt also bei den Emailschmelzen, wie schon erwähnt, als weiteres komplizierendes Moment der glasartige Zustand und die partielle Mischbarkeit der Einzelgläser hinzu¹⁰. Die Emailindustrie hat diesen Mangel an wissenschaftlicher Betrachtungsweise durch eine auf langjähriger Erfahrung beruhende Empirie zu ersetzen versucht. Dieselbe hat es ihr ermöglicht, auch ohne Kenntnis der exakten wissenschaftlichen Grundlagen, die Kunst des Emaillierens zur Blüte zu bringen. Freilich hat die Emailindustrie wie jede nur auf „Praxis“ begründete Industrie gerade heute mit Schwierigkeiten verschiedener Art zu kämpfen, die auf Grund der immer höher geschraubten Anforderungen an die Qualität der Emails entstehen und die nur durch systematische und exakte wissenschaftliche Durchdringung des gesamten Gebietes gelöst werden können.

B. Einteilung der Emails. Mechanische, thermische, optische und chemische Eigenschaften.

Die Anwendung des Emails als Gebrauchs- oder Luxusemail erfolgt fast immer in Verbindung mit Metallen, vorzugsweise Eisen, Kupfer oder Edelmetallen. Dieser Umstand bedingt naturgemäß eine Ein-

schränkung des Kreises der an sich als Email brauchbaren Schmelzgemische auf solche, die in ihrem Schmelzpunkt dem zugrunde liegenden Metall angepaßt sind und die durch bestimmte physikalische Eigenschaften dauernde Verbindung mit der Metallgrundlage gewährleisten. Bei dieser notwendigen Angleichung muß naturgemäß vielfach eine Verschlechterung anderer Eigenschaften, insbesondere eine Erhöhung der chemischen Angreifbarkeit mit in Kauf genommen werden. Oft muß man sogar das Email in seiner Zusammensetzung so einstellen, daß von chemischer Widerstandsfähigkeit kaum noch gesprochen werden kann.

Die im folgenden zu besprechenden physikalischen Eigenschaften machen häufig den Bezug auf bestimmte technisch definierte Emailgruppen notwendig und darum sei die Einteilung der technischen Emails an dieser Stelle vorweggenommen. Je nach Art des der Emailschicht zugrunde liegenden Metalls spricht man von:

1. Emails auf Blech, oder nach amerikanischer Bezeichnung auf Stahlblech,
2. Emails auf Gußeisen,
3. Emails auf anderen Metallen.

Die Emaillierung des Eisens macht in den allermeisten Fällen die Anwendung mindestens zweier in sich verschiedener Emailsichten notwendig, und zwar: 1. des Grundemails für Blech oder Guß und 2. des Deckemails nach dem Naß- oder Puderverfahren. Das Grundemail soll sowohl als Isolierschicht zwischen Metall und Deckemail dienen, seine Hauptaufgabe ist aber darin zu sehen, daß es als elastische Zwischenschicht zwischen Eisengrundlage und dem Emailüberzug als Ganzem sowohl den Ausgleich mechanischer und thermischer Spannungen als auch die Haftung des Emails bewirken soll. Beide Aufgaben hängen eng miteinander zusammen, doch sind ihre gegenseitigen Beziehungen noch nicht mit Bestimmtheit erkannt. Das Deckemail dient fast ausschließlich ästhetischen Zwecken. Es soll den unschönen Anblick des Eisens verdecken. Sein Hauptcharakteristikum ist daher die sog. Trübung, die durch weiße oder farbige in den Emailfluß eingelagerte Körper erfolgt.

Nachstehend sollen nun die mechanischen, thermischen, optischen und chemischen Eigenschaften des Emails besprochen und in ihrer Bedeutung gewürdigt werden.

1. Mechanische Eigenschaften.

a) **Spezifisches Gewicht.** Über diese Größe liegen kaum irgendwelche Messungen vor, da das Email für sich allein nicht angewendet wird. Die Berechnung kann im Bedarfsfalle unter Benutzung der von Winkelmann und Schott¹¹ sowie von anderen Autoren¹² bestimmten Einzel-

faktoren durchgeführt werden. Die Additivität ist für Gläser und Emails mit großer Anzahl von Komponenten eine weitgehende. Das spezifische Gewicht der Emails¹³ läßt sich daher mit genügender Annäherung aus der synthetischen Analyse berechnen. Es schwankt im allgemeinen für gewöhnliche Emails zwischen 2,0 und 2,5. Für bleihaltige Emails liegt es dem wechselnden Bleigehalt entsprechend höher. Bei stark bleihaltigen Gläsern werden nach Karmaus^{13a} die Abweichungen von der Additivität recht erheblich.

b) **Zugfestigkeit.** Sie ist definiert durch diejenige Kraft, die das Zerreißen eines Stabes von 1 qmm Querschnitt bewirkt. Nach Winkelmann und Schott läßt sie sich ebenfalls additiv aus den Einzelkomponenten errechnen, wenn man folgende von den beiden Autoren gefundenen Werte zugrunde legt.

Die berechneten Zugfestigkeiten schwanken bei den Gläsern zwischen 3 und 8 kg/qmm, für die Emails liegen sie in der gleichen Größenordnung. Wahrscheinlich wird aber durch die jedem technischen Email eingelagerten Bläschen und festen Ausscheidungen die Zugfestigkeit verkleinert, so daß man nur mit dem unteren Werte rechnen darf. Ausgesprochene Unregelmäßigkeiten trägt nach Gehlhoff und Thomas^{13b} die Borsäure in den Verlauf der Additivität.

Tabelle 2.

| | | | |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 0,09 | BaO | 0,05 |
| P ₂ O ₅ | 0,075 | Al ₂ O ₃ | 0,05 |
| B ₂ O ₃ | 0,065 | PbO | 0,025 |
| As ₂ O ₃ | 0,03 | Na ₂ O | 0,02 |
| CaO | 0,20 | MgO | 0,01 |
| ZnO | 0,15 | K ₂ O | 0,01 |

c) **Druckfestigkeit.** Als Druckfestigkeit bezeichnet man diejenige Kraft, die einen Würfel des zu prüfenden Stoffes von 1 mm Seitenlänge zerdrückt. Der Wert läßt sich ebenfalls additiv aus den von Winkelmann und Schott¹⁴ festgestellten Faktoren für die aufbauenden Oxyde berechnen:

Die absolute Größe der Druckfestigkeit schwankt bei Gläsern und Emails zwischen 60 und 125 kg/qmm. Ebenso wie die Zugfestigkeit wird auch die Druckfestigkeit durch eingelagerte Bläschen stark beeinträchtigt, so daß man zweckmäßig nur mit dem untersten Grenzwerte rechnet. Beim Vergleich von Druckfestigkeit und Zugfestigkeit fällt vor allem die große zahlenmäßige Überlegenheit der letzteren auf, und es ist bei der technischen Anwendung der Emails stets darauf zu achten, daß dieselben auf Druck und nicht auf Zug beansprucht werden.

Tabelle 3.

| | | | |
|--------------------------------|------|-------------------|------|
| SiO ₂ | 1,23 | BaO | 0,65 |
| As ₂ O ₃ | 1,00 | ZnO | 0,6 |
| B ₂ O ₃ | 0,9 | Na ₂ O | 0,52 |
| P ₂ O ₅ | 0,76 | PbO | 0,48 |
| MgO | 1,1 | CaO | 0,20 |
| Al ₂ O ₃ | 1,0 | K ₂ O | 0,05 |

d) **Die Elastizität.** Als Maß derselben dient der Elastizitätsmodul, d. h. diejenige Kraft, die eine Dehnung eines Stabes von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt um 1 m hervorbringt. Für die Gläser ist der Elastizitätsmodul von Winkelmann und Schott gemessen und als

additive Funktion der Einzeloxyde dargestellt worden. Nachstehende Tabelle gibt die Zusammenstellung der betreffenden Werte:

Tabelle 4.

| | | | | |
|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|---------------------------------------|
| Na ₂ O | 100 | As ₂ O ₃ | 40 | Fetterolf und Parmelee ^{14a} |
| Al ₂ O ₃ | 150 | ZnO | 100 | geben für |
| CaO | 70 | SiO ₂ | 70 | ZnO |
| BaO | 70 | B ₂ O ₃ | 60 | Na ₂ O |
| K ₂ O | 70 | MgO | 40 | BaO |
| | | | | 55 an. |

Allerdings konnten Winkelmann und Schott nur für einen Teil ihrer Gläser eine Additivität feststellen. Für Emails fehlt die Nachprüfung der Gültigkeit solcher Additivität, desgleichen die Faktoren für die Fluoride. Eine rechnerische Erfassung der Elastizität bei den aufgeschmolzenen Emails wird aber immer unsicher sein, da diese in fast allen Fällen mehr oder weniger heterogen sind, insbesondere durch Einlagerung fester und gasförmiger Stoffe in ihrem Zusammenhang beeinflußt werden. Die bei allen Emails nachweisbaren Gasbläschen¹⁵ erhöhen die Elastizität, tragen aber auch einen Unsicherheitsfaktor in die Rechnung hinein, da ihre Anzahl und Größe nicht konstant, sondern von den verschiedensten Faktoren, Mahlung usw. abhängig ist. Der Wert der Berechnung des Elastizitätsmoduls liegt also nicht in der Sicherheit dieser Rechnung im Einzelfall, sondern höchstens in seiner Eigenschaft als Vergleichsmittel bei verschiedenen Emailsätzen. Aber auch dabei ist zu bedenken, daß nach später erwähnten Messungen die Übereinstimmung des beobachteten und berechneten Wertes bei verschiedenen Gläsern ganz verschieden ist. Ein nur auf Rechnung basierender Vergleich der Elastizität verschiedener Emails steht also auch auf ziemlich schwachen Füßen. Andererseits wären aber exakte Bestimmungen sowie insbesondere die Aufstellung von Beziehungen zwischen Zusammensetzung der Emails und Elastizität besonders erwünscht. Eine mit genügender Sicherheit errechenbare Elastizität würde uns gestatten, die im Email auftretenden Kräfte zahlenmäßig zu erfassen und die Haltbarkeit dieser Emails beurteilen lassen. Einige Bestimmungen des Elastizitätsmoduls liegen von Danielson und Sweely¹⁶ vor. Sie fanden Zahlen zwischen 7100 und 13400 kg, letzteren Wert für stark feldspat- und kryolithhaltige Emails. Als Anhaltspunkte für die Zuverlässigkeit dieser Messungen können die Bestimmungen von Rieke und Steger¹⁷ sowie von Steger¹⁸ dienen. Beide bestimmten den Wert des Elastizitätsmoduls verschiedener Glasuren zu ungefähr 5800 bis 6800 kg, je nach der Zusammensetzung. Der durchschnittlich höhere Modul der Emails ist auf den meist größeren Gehalt an dem sehr schlecht elastischen Aluminiumoxyd sowie an Natriumoxyd zurückzuführen, die beide in den Emails in größerer Menge vorhanden sind. Die Stegerschen Messungen gestatten auch den Vergleich zwischen tatsächlich ge-

fundenen und errechneten Zahlen. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, ist die Übereinstimmung nur bei einfacher zusammengesetzten Glasuren befriedigend, bei komplizierteren Gläsern dagegen ist die Abweichung groß und geht über das zulässige Maß weit hinaus. Von ähnlicher Größenordnung dürften auch die Abweichungen zwischen gemessenen und errechneten Werten bei Emails sein.

Tabelle 5.

| Glasur Nr. | Seigerformel | | | | Beob. Wert E | Ber. Wert E | Differenz in % |
|------------|--|---|---|---|----------------|---------------|----------------|
| 1 | 0,7 PbO 0,3 CaO | 0,2 Al ₂ O ₃ | 2,1 SiO ₂ 0,4 B ₂ O ₃ | | 6030 | 6060 | + 0,5 |
| 2 | 0,20 K ₂ O; 0,25 Na ₂ O; | 0,20 CaO 0,35 PbO | 0,28 Al ₂ O ₃ | 2,1 SiO ₂ 0,5 B ₂ O ₃ | 6200 | 6750 | + 9 |
| 4 | 0,06 K ₂ O; 0,16 Na ₂ O; | 0,42 CaO 0,36 PbO | 0,29 Al ₂ O ₃ | 2,75 SiO ₂ 0,59 B ₂ O ₃ | 6500 | 6600 | + 2 |
| 6 | 0,66 BaO; 0,13 CaO; 0,28 MgO; | 0,27 K ₂ O 0,25 Na ₂ O | 0,69 Al ₂ O ₃ | 3,93 SiO ₂ 1,29 B ₂ O ₃ | 5730 | 8620 | + 50 |
| 8 | 0,14 K ₂ O; 0,25 Na ₂ O; | 0,40 CaO 0,21 PbO | 0,45 Al ₂ O ₃ | 3,93 SiO ₂ 0,62 B ₂ O ₃ | 5900 | 7200 | + 22 |
| 10 | 0,12 K ₂ O; 0,12 Na ₂ O; 0,25 CaO; | 0,04 MgO 0,03 ZnO 0,44 BaO | 0,17 Al ₂ O ₃ | 2,0 SiO ₂ | 6830 | 8810 | + 30 |

Wie ersichtlich, sind die errechneten Werte stets erheblich höher als die gemessenen. Die Elastizität der Glasuren ist also in Wirklichkeit durchweg größer, als sie sich aus den einzelnen Faktoren berechnen läßt. Es ist anzunehmen, daß dies auch bei den Emails in sehr weitgehendem Maße der Fall ist.

Die Elastizität ist für die Haltbarkeit der Emaillierungen von großer Bedeutung, da sie nicht nur die unvermeidliche Differenz der thermischen Ausdehnung von Metall und Emailsicht und die dadurch bedingten Spannungen, sondern auch die bei mechanischer Beanspruchung noch auftretenden zusätzlichen Kräfte aufnehmen muß. Aus den für die Elastizität ermittelten Faktoren geht hervor, daß insbesondere Aluminiumoxyd und Natriumoxyd die elastischen Eigenschaften sehr verschlechtern, Kieselsäure, Borsäure und Magnesiumoxyd dagegen von günstigem Einfluß sind. Allerdings wurden gerade in letzter Zeit für Na₂O außerordentlich niedrige Werte des Elastizitätsmoduls gefunden (s. oben).

e) Die Härte. In der Emailindustrie wird der Begriff der Härte meist im Sinne der Schwerschmelzbarkeit verstanden und dahin gedeutet, daß „harte“ Emails widerstandsfähig gegen mechanische Beanspruchung und chemischen Angriff sind. Die wissenschaftliche Kenn-

zeichnung der Härte erfolgt durch Vergleich mit der Mohsschen Härteskala. Die technischen Gläser liegen durchweg bei Stufe 6 (Orthoklas) und auch die Emails dürften zwischen Stufe 5 und 7 einzureihen sein. Absolute Messungen nach Art der Brinellschen¹⁹ oder Auerbachschen²⁰ Druckprobe liegen bei Emails nicht vor, einige Ansätze dazu scheinen in Amerika gemacht worden zu sein²¹.

Im engen Zusammenhang mit der Härte der Emails steht ihre Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung durch Scheuern usw. Zur Prüfung auf diese Abnutzbarkeit hat Kinzie^{21a} ein Verfahren angegeben, das darin besteht, daß ein mit dem zu prüfenden Email innen-seitig emailliertes, durch eine Gummiplatte wasserdicht abgeschlossenes Probehgefäß von ca. 10 cm Durchmesser und gleicher Höhe, mit einem Gemisch von Wasser, Putzmitteln und Sand oder Porzellankugeln etwa 40 Stunden lang mit etwa 60 Umdrehungen pro Minute ausgemahlen wird. Aus dem Gewichtsverlust sowie dem Aussehen des Emails nach dem Mahlen läßt sich seine Güte beurteilen. Die angegebene Arbeitsweise ergab bei mehrmaliger Wiederholung einer Probe bis zu 5% übereinstimmende Resultate. Der bei verschiedenen Emails durch Abmahlung eingetretene Verlust schwankte zwischen 0,075—0,180 g Email pro Quadratdezimeter (0,7—1,5 Gew.-%), wenn die Ausmahlung mittels Porzellankugeln vorgenommen wurde. Bei Ausmahlung mit Sand war er viel geringer. Irgendwelche Beziehungen zwischen Abnutzbarkeit und z. B. chemischer Widerstandsfähigkeit konnten noch nicht festgestellt werden.

f) Schlagfestigkeit. Man versteht darunter den Widerstand, den das Email der Wucht eines aus bestimmter Höhe herabfallenden Hammers oder Pendels entgegensetzt. Die aus der Fallhöhe des Hammers und der Anzahl der Schläge ermittelte Wertziffer ergibt ein Maß für die Größe der Beanspruchung. Statt des Hammers läßt sich auch in einer von Kinzie angegebenen Apparatur eine Stahlkugel verwenden, die aus verschiedener Höhe durch ein Fallrohr herabfällt. Die Art des Abspringens, ob in großen Schollen oder in kleinen Splintern, läßt Vergleiche zwischen verschiedenen Emails durchführen und gestattet die Beurteilung der Güte derselben. Solche Schlagproben an verschiedenen Emails haben Landrum²², Wolfram²³ sowie Wolfram und Harrison²⁴ durchgeführt. Die Schlagfestigkeit der Emails ist nicht an allen Stellen gleichmäßig. An den Rändern, wo ein Schlag elastische Schwingungen nicht auslösen kann, bedarf es viel geringerer Kräfte, um das Email zu zerstören, als in der Mitte einer größeren Fläche, wo elastisches Ausweichen die Wucht des Schlages mildert. Nach der Prüfungsmethode des russischen Instituts für Silikatforschung²⁵ sollen Emails auf Blech oder Guß mindestens 10 Schläge von je 0,7 mkg aushalten. Es ist aber nicht notwendig, den Stoß bzw. Schlag so heftig zu führen.

daß er zu einer Deformation des Bleches und zum Abspringen des Emails führt, sondern es genügt eine die Haltbarkeit kennzeichnende Prüfung durchzuführen, wenn man an der Aufschlagstelle das System Email-Blech in stärkere Schwingungen versetzt. Bei nicht genügender Schlagfestigkeit zeigt das Email auch bei dieser geringen Beanspruchung nach einiger Zeit nachweisbare Sprünge²⁶. Dividiert man die Druckfestigkeit durch die Schlagbeanspruchung, so ergibt sich nach Föppl²⁷ die sog. Sprödigkeitszahl, die ebenfalls gelegentlich als Maßzahl zu Vergleichszwecken herangezogen werden könnte.

Von praktischer Bedeutung, insbesondere bei emaillierten Schildern und großen Herdplatten, die vielfach auf Biegung beansprucht werden, ist die Bestimmung der Biegefestigkeit. Danielson und Lindemann²⁸ verwendeten zu dieser Prüfung einen Apparat, bei dem senkrecht zur eingespannten emaillierten Versuchsplatte eine Belastung wirkte. Die langsame Verstärkung des Druckes gestattete die Beobachtung der auftretenden Fehler während der ganzen Dauer des Versuches. Einen ähnlichen Apparat hat auch Orton²⁹ beschrieben. Auf Grund dieser Prüfung läßt sich eine Gütefolge der Emails aufstellen, die dieselben qualitativ zu charakterisieren gestattet.

2. Thermische Eigenschaften.

a) **Spezifische Wärme.** Auch hier liegen direkte Messungen bei Emails nicht vor, dagegen existieren solche an Gläsern. Winkelmann und Schott³⁰ haben ebenfalls Additivität aus den Werten der Einzeloxyde konstatiert. Aus neueren Messungen von White³¹ ergeben sich für technische Gläser Werte in der Größenordnung von 0,20—0,30 Cal, während Maurach³² mit Werten von 0,32 Cal zwischen 0° und 1400° rechnet. Die spezifischen Wärmen der Emails liegen ungefähr in der gleichen Größenordnung. Ihre Kenntnis ist gelegentlich zur Berechnung des Nutzeffektes von Schmelzöfen von einiger Bedeutung.

b) **Wärmeleitfähigkeit.** Die Wärmeleitfähigkeit des Emails ist nicht nur für die Verwendung emaillierter Geschirre, z. B. der Kochgefäße, im Vergleich zu Gefäßen aus Metall von Bedeutung. Sie besitzt ein wenn auch nicht allzu großes Gewicht für die „Wärmefestigkeit“ des Emails. Schlechte Wärmeleitfähigkeit kann unter Umständen schon während der Fabrikation der Emailwaren zu Fehlern führen. Vollzieht sich die Abkühlung der Emailoberfläche infolge geringer Leitfähigkeit besonders bei dicken Emailsichten zu schnell, so kann es in der Oberflächenschicht zu Beanspruchungen des Emails auf Zug kommen, die zum Zerreißen der Schicht führen. Insbesondere bei großen emaillierten Stücken, wie säurefest emaillierten Kesseln oder auch schon sog. porzellanemaillierter Badewannen, kann es bei unvorsichtiger Abkühlung zu Rissen kommen. Solche großen Stücke müssen daher langsam

abgekühlt werden. Bei gewöhnlichen Blechemailwaren ist eine solche Kühlung nicht notwendig, wenn auch nicht zu verkennen ist, daß durch die plötzliche Abkühlung gewisse Spannungen auftreten. Dieselben sind zwar in den allermeisten Fällen dem Email nicht weiter gefährlich, doch wäre ganz generell auch bei solchen Emails eine Kühlung nicht unerwünscht³³. Direkte Messungen der Wärmeleitfähigkeit liegen bei Emails nicht vor. Bestimmungen von Ruß³⁴ an Gläsern haben gezeigt, daß auch deren Wärmeleitfähigkeit sich additiv aus den Einzeloxiden berechnen läßt. Die größten Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten betragen $\pm 1,76\%$. Es ist anzunehmen, daß auch bei Emails solch weitgehende Additivität gilt.

c) **Schmelzbarkeit.** Rein gefühlsmäßig betrachtet man in der Emailindustrie die Schmelzbarkeit als eine Funktion des Verhältnisses der „Flußmittel“ (Alkalien, Borsäure, Fluoride) zu den „feuerfesten Stoffen“ (Quarz, Feldspat u. a.). Wir haben bei der Betrachtung der Mehrstoffsysteme gesehen, daß die Schmelzbarkeit, wie sie durch die Höhe der Schmelztemperaturen definiert ist, schon in ein und derselben Reihe zweier Stoffe mehrfach wechselt und daß diese Verhältnisse bei Mehrstoffsystemen außerordentlich kompliziert werden. Die Berechnung der Schmelzbarkeit auf Grund einer so einfachen Relation: Flußmittel : feuerfeste Stoffe, kann daher nur für gewisse Fälle angenäherte Geltung besitzen. Die aus einer Anzahl von Versuchsschmelzen verwandter Art berechneten Einzelfaktoren stellen daher bestenfalls Näherungswerte dar, die wohl für verwandte Gläser Gültigkeit besitzen, bei deren Übertragung auf andere Gläser und Emails aber Vorsicht walten muß. Daß sie immerhin in nicht allzu engen Grenzen Gültigkeit besitzen, beweist, daß Unregelmäßigkeiten, die beispielsweise eine Komponente bei wechselndem Zusatz in die Temperaturkurve des Schmelzgemisches hineinträgt, durch andere Komponenten ganz oder teilweise wieder aufgehoben werden. Bei der Vielfältigkeit der das Email zusammensetzenden Einzelstoffe findet dieser innere Ausgleich sicher in sehr weitgehendem Maße statt. Das Verfahren der Schmelzbarkeitsberechnung auf solcher Grundlage genügt daher für industrielle Zwecke meist recht gut. Als erste versuchten Kochs und Seifert³⁵ die rechnerische Beurteilung der Schmelzbarkeit der Emails zu ermöglichen. Staley³⁶ hat auf Grund der Analyse der Emails unter Zuteilung bestimmter Faktoren an die einzelnen Oxyde die Schmelzbarkeit berechnet und, wie er mitteilt, gute Resultate erhalten. Nach seinen Angaben erhält man die „Feuerfestigkeit“ eines Emails, wenn man die Prozentwerte der synthetischen Analyse des Emails mit den „Feuerfestigkeits-“ bzw. „Flußmittelfaktoren“ der Einzeloxycide multipliziert. Der Quotient aus der Summe der Produkte zwischen den sog. feuerfesten Oxyden und der Produktensumme der Flußmittel ergibt

den „Feuerfestigkeitswert“. Als Einzelfaktoren gelten für die verschiedenen Oxyde folgende Zahlen:

Tabelle 6.

| | | | | |
|--|------------------|--|--|------------|
| $\left. \begin{array}{l} \text{SiO}_2 = 1 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \\ (\text{Feldspat} = 0,67) \end{array} \right\}$ | feuerfeste Oxyde | $\left. \begin{array}{l} \text{CaO} = 0,5 \\ \text{Na}_2\text{O} = 1,0 \\ \text{MgO} = 0,5 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} \text{ZnO} = 1 \\ \text{B}_2\text{O}_3 = 1,25 \\ \text{CaF}_2 = 1,0 \\ \text{K}_2\text{O} = 1,0 \end{array} \right\}$ | Flußmittel |
|--|------------------|--|--|------------|

Es bedeutet natürlich nur eine geringfügige Modifizierung der Staleyschen Methode, wenn Vielhaber³⁷ von den Ausgangsmaterialien ausgehend, den reziproken Wert der Feuerfestigkeit, die sog. „Schmelzbarkeit“ der Emails berechnet.

Eine experimentelle Nachprüfung der Feuerfestigkeit der Emails auf Grund der Staleyschen Faktoren wird ermöglicht durch die von Zschimmer und Leonhardt³⁸ angegebene Methode der Bestimmung des Kegelfallpunktes. An den aus dem geschmolzenen Email geformten Kegeln werden unter genau eingehaltenen Temperatur- und Zeitbedingungen, vor allem bei konstanter Erhitzungsgeschwindigkeit, die Temperaturen der beginnenden Erweichung sowie der Segerschen Deformation bestimmt. Auf Grund dieser Methode hat kürzlich Deurvorst³⁹ für zwölf Grundemails folgender Zusammensetzung (Tabelle 7)

Tabelle 7.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Kieselsäure (SiO ₂) . . . | 51,5 | 51,5 | 51,5 | 52,5 | 53,5 | 53,0 | 52,0 | 51,0 | 54,0 | 55,0 | 53,5 | 53,5 |
| Borsäure (B ₂ O ₃) | 10,4 | 11,4 | 12,4 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 9,0 | 7,6 |
| Tonerde (Al ₂ O ₃) | 6,5 | 7,5 | 8,5 | 5,5 | 4,5 | 6,5 | 7,5 | 8,5 | 5,5 | 4,5 | 7,5 | 7,5 |
| Natron (Na ₂ O) | 16,6 | 15,6 | 14,6 | 16,0 | 16,0 | 13,5 | 13,0 | 12,5 | 13,5 | 13,5 | 16,0 | 16,4 |
| Kali (K ₂ O) | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| Kalk (CaO) | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 2,5 | 2,5 | 1,5 | 1,0 |
| Magnesia (MgO) | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Zinkoxyd (ZnO) | 4,0 | 3,0 | 2,0 | 3,0 | 2,0 | — | — | — | — | — | — | — |
| Fluorkalzium (CaF ₂) | — | — | — | — | — | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 5,0 | 5,0 | 4,0 | 5,5 |
| Haftoxyd (Co ₂ O ₃) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

die Schmelzbarkeit bestimmt. Die gemessenen Temperaturen des Erweichungsbeginnes der Kegel und die Temperaturen des Seger-Phänomens bei einer Heizgeschwindigkeit von annähernd 5° pro Minute sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 8. Deformationsverlauf der Frittekegel Nr. 1–12 bei annähernd konstanter Heizgeschwindigkeit v. 5° C/Min.

| Fritte Nr. | Temperatur des Deformationsbeginnes | Kegelfallpunkt v. 5° C/Min. | t ₂ –t ₁ | Fritte Nr. | Temperatur des Deformationsbeginnes | Kegelfallpunkt v. 5° C/Min. | t ₂ –t ₁ |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 1 | t ₁ = 588° | t ₂ = 634° | 46° | 7 | t ₁ = 593° | t ₂ = 652° | 59° |
| 2 | 595 | 655 | 60 | 8 | 598 | 642 | 44 |
| 3 | 615 | 658 | 43 | 9 | 610 | 655 | 45 |
| 4 | 590 | 640 | 50 | 10 | 605 | 650 | 45 |
| 5 | 582 | 646 | 64 | 11 | 584 | 626 | 42 |
| 6 | 585 | 650 | 65 | 12 | 590 | 636 | 46 |

Die Temperaturdifferenz $t_2 - t_1$ kann vielleicht als ungefährer Maßstab für die Größe des Erweichungsintervalls der betreffenden Kompositionen dienen. Die auf Grund dieser Tabelle gegebene graphische Darstellung

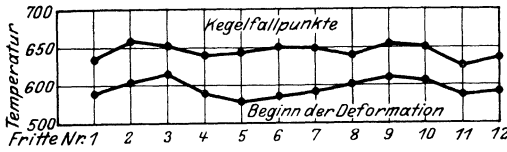


Abb. 9.

der Deformationstemperaturen und der Temperatur des Kegelfallpunktes zeigt zunächst fast völlige Parallelität beider Kurvenzüge (Abb. 9). Nur einige Fritten (4—7) machen davon eine Ausnahme.

Die Berechnung der Feuerfestigkeitswerte nach Staley ergab folgende Zahlen:

Tabelle 9.

| Fritte Nr. | Mit den Faktoren Staley's | CaO als feuerf. Oxyd, Faktor 2 | Fritte Nr. | Mit den Faktoren Staley's | CaO als feuerf. Oxyd, Faktor 2 |
|------------|---------------------------|--------------------------------|------------|---------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1,79 | 1,87 | 7 | 1,95 | 2,07 |
| 2 | 1,92 | 2,04 | 8 | 1,96 | 2,12 |
| 3 | 2,05 | 2,22 | 9 | 1,85 | 2,05 |
| 4 | 1,77 | 1,96 | 10 | 1,80 | 2,00 |
| 5 | 1,74 | 1,97 | 11 | 2,05 | 2,18 |
| 6 | 1,90 | 2,07 | 12 | 2,06 | 2,14 |

Beim Vergleich der Temperaturen des Kegelfallpunktes mit der jeweils errechneten Feuerfestigkeit ergibt sich eine angenäherte Übereinstimmung

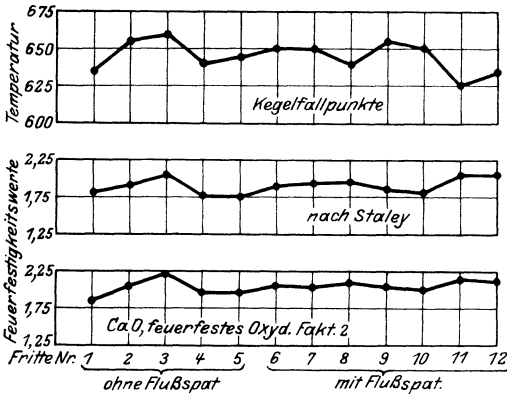


Abb. 10.

der Kurven, die sich noch etwas verbessert, wenn man CaO als feuerfesten Bestandteil rechnet und ihm den Faktor 2 zuteilt (Abb. 10). Stärkere Abweichungen zeigen sich aber in jedem Fall bei den Flußspatfritten 6—12.

Wenn auch die Bestimmungen des Kegelfallpunktes nicht genau die Verhältnisse wiedergeben, die beim Übergang der Emails in den Zustand

völliger Erweichung obwalten, so läßt doch die Parallelität der Kurven für die Temperaturen beginnender Deformation der Kegel und des Kegelfallpunktes vermuten, daß auch bei den höheren Temperaturen, wie sie für das technische Schmelzen und Emaillieren in Frage kommen,

ähnliche Verhältnisse gegeben sind, die Staleysche Berechnungsmethode also ebenfalls anwendbar ist. Nur bei flußspathhaltigen Emailsätzen finden sich ausgeprägte Maxima und Minima der Schmelzbarkeit vor, deren Lage nicht vor auszusehen ist und die vor allem durch die Schmelzbarkeitsrechnung nach Staley nicht erfaßt werden. Denn die einfache Berechnung auf Grund der Additivität kann mathematisch keinerlei Maxima und Minima mit steigendem Gehalt an Fluoriden vorsehen. Es ist auch unbekannt und wohl im Einzelfall auch ganz unterschiedlich, auf welche Ursachen die auch von Otremba⁴⁰ festgestellte, oft sprunghaft wechselnde Flußwirkung der Fluoride, insbesondere des Flußspates, zurückzuführen ist. Jedenfalls ergeben die Berechnungsmethoden nach Staley bei flußspathhaltigen Emails unsichere Resultate, die in extremen Fällen sogar zu Fehlern bis zu 50% des Eigenwertes der Schmelztemperatur führen können. Ähnlich dürften auch die Verhältnisse bei Kryolith liegen. Auch in bezug auf Borsäure ist bei Berechnung der Schmelztemperaturen Vorsicht am Platze. Die Arbeiten von Turner⁴¹ haben bezüglich der Erweichungstemperaturen borsäurehaltiger Gläser Unregelmäßigkeiten des Kurvenverlaufes aufgedeckt, und auch die Angaben von Gehlhoff und Thomas⁴² lassen in bezug auf die Abhängigkeit verschiedener Eigenschaften nur innerhalb gewisser Zusammensetzungen lineare Abhängigkeit von den Borsäuregehalten erkennen, während bei bestimmten Prozentsätzen an Borsäure ausgesprochene Maxima oder Minima im Kurvenverlauf auftreten.

Die Methode der Berechnung der Schmelzbarkeit auf Grund der Staleyschen Faktoren besitzt also im ganzen gesehen doch nur bedingte Brauchbarkeit. Trotzdem ist sie ein Mittel, um sich im Einzelfall, insbesondere bei Emails angenähert gleicher Zusammensetzung, über die Schmelzbarkeit wenigstens in großen Zügen zu orientieren. Bei exakter Prüfung, die in jedem Falle bei unbekanntem Emails nach der Zschimmer-Leonhardtschen Methode durchgeführt werden sollte, ist auch auf die Korngröße des gemahlten Emails zu achten, da diese nach den Angaben beider Autoren auf die Höhe der Deformationstemperatur erheblich einwirkt⁴³.

d) Ausdehnungskoeffizient. Die Größe des Ausdehnungskoeffizienten ist sowohl für die beim Erwärmen und Abkühlen in der Emailsicht vorübergehend entstehenden Spannungen von Bedeutung, aber eine noch weit größere Rolle spielt diese thermische Eigenschaft für die Größe der infolge Verbindung mit der Metallgrundlage in der Emailsicht entstehenden Kräfte. Zieht sich bei der Abkühlung eines emaillierten Gefäßes das Eisen stärker zusammen als die Emailsicht, so wird diese gestaucht und auf Druck beansprucht. Bei zu geringer Druckfestigkeit wird das Email zerdrückt und abgesprengt. Im Falle eines höheren Ausdehnungskoeffizienten des Emails gegenüber dem Eisen tritt dagegen

in der Emailschicht Beanspruchung auf Zug und bei Überschreitung der Zugfestigkeit Reißbildung ein. Die geschilderten Erscheinungen gelten als allgemeine Richtlinien für die Beurteilung der Emails, sie werden aber im Einzelfalle noch durch andere Eigenschaften der Emails, insbesondere die Elastizität, stark beeinflußt. So kommt es, daß z. B. bei hoher Elastizität sogar relativ hohe, von großen Unterschieden des Ausdehnungskoeffizienten herrührende Drucke glatt ertragen werden.

Den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und thermischer Ausdehnung haben Winkelmann und Schott⁴⁴ für die Gläser und Mayer und Havas⁴⁵ für die Emails als lineare Funktionen der Prozentgehalte dargestellt, mit denen die einzelnen Oxyde und sonstigen Bestandteile in das Glas resp. Email eingehen. In neuerer Zeit haben Danielson und Sweely⁴⁶ ebenfalls einige direkte Messungen des Ausdehnungskoeffizienten vorgenommen. Der von Mayer und Havas durchgeführte Vergleich des additiv aus den Schott'schen Konstanten errechneten Ausdehnungskoeffizienten mit den gemessenen Werten ergab eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung bei fast allen Emails. Nur bezüglich des Bleioxydes bestand eine deutliche Differenz gegenüber den Werten von Winkelmann und Schott. Nach Versuchen von Wolf⁴⁷ lassen sich die Ausdehnungskoeffizienten gut gekühlter Bleigläser besser mittels der Schott'schen Zahl (3,0), ungekühlte Gläser leichter mittels der Zahl von Mayer und Havas (4,2) darstellen. Es ist also als sicher anzunehmen, daß der Ausdehnungskoeffizient nicht in allen Fällen eine additive Funktion der chemischen Zusammensetzung ist, sondern auch durch die Art der im Glas resp. Email vorliegenden Verbindungen in seiner Größe beeinflußt wird. Die aus letzter Zeit vorliegenden Bestimmungen einzelner Konstanten weichen von den Werten von Winkelmann und Schott verschiedentlich außerordentlich stark ab. So differieren die aus den Messungen von English und Turner⁴⁸ hergeleiteten Werte für Borsäure und Magnesiumoxyd ganz ungeheuer von den Werten, die Winkelmann und Schott gemessen haben. Folgende Tabelle enthält diese neuen Zahlen in der Gegenüberstellung mit den älteren Werten.

Bezüglich des Aluminiumoxydes gilt nach den Angaben von Kitsigorski und Rodin⁴⁹ der von English und Turner gemessene Wert als der genauere. Nach Angaben von Fetterolf und Parmelee können weder die Faktoren von Winkelmann und Schott noch von English und Turner den Verlauf der Ausdehnung von Gläsern verschiedener Zusammensetzung völlig befriedigend wiedergeben. Ganz merkwürdig ist das Verhalten der Borsäure. Es ist eine schon Seger bekannte Tatsache, daß man eine Verkleinerung des Ausdehnungskoeffizienten bei Glasuren bald durch Erniedrigung, bald aber auch durch Erhöhung der Borsäuregehalte herbeiführen kann. Die früher zitierten Arbeiten

Tabelle 10.

| Oxyde | α n. Winkelmann u. Schott | n. English u. Turner | Oxyde u. Fluoride | α n. Mayer u. Havas | Fetterolf u. Parmelee |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------|
| Na ₂ O | 10 | 12,96 | NaF | 7,4 | 12,5 Na ₂ O |
| K ₂ O | 8,5 | 11,70 | AlF ₃ | 4,4 | — |
| Al ₂ O ₃ | 5,0 | 5,22 | CoO | 4,4 | — |
| CaO | 5,0 | 4,89 | PbO | 4,2 | 5,7 BaO |
| PbO | 3,0 | 3,18 | TiO ₂ | 4,1 | 1,85 ZnO |
| BaO | 3,0 | 5,2 | Fe ₂ O ₃ | 4,0 | |
| As ₂ O ₃ | 2,0 | — | NiO | 4,0 | |
| ZnO | 1,8 | 0,21 | Sb ₂ O ₅ | 3,6 | |
| SiO ₂ | 0,8 | 0,15 | CaF ₂ | 2,5 | |
| B ₂ O ₃ | 0,1 | — 1,98 | ZrO ₂ | 2,1 | |
| MgO | 0,1 | 1,35 | SnO ₂ | 2,0 | |

von Gehlhoff und Thomas lassen ganz deutliche Maxima der Wirksamkeit der Borsäure in bezug auf einige Eigenschaften der Gläser erkennen. English und Turner behaupten, daß die Faktoren, die Winkelmann und Schott für Borsäure angeben, nur für verhältnismäßig geringe Anteile an dieser Gültigkeit haben. Sobald bestimmte Grenzen überschritten werden, ändert sich die Ausdehnung vollständig und kehrt sogar bei wachsendem Zusatz ihr Vorzeichen um. Bei einem Gehalt von 20% Na₂O und 16—17% B₂O₃ besitzt dieselbe ein Minimum, um bei höheren Borsäuregehalten wieder anzusteigen. Es gilt deshalb nach den Angaben von English und Turner für Borsäure bis zu diesem Grenzgehalt ein negativer Wert des Ausdehnungskoeffizienten. Eine ähnliche Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern haben Turner und Winks^{49a} festgestellt. Die Konstitution der borsäurehaltigen Gläser und Emails muß also je nach dem Borsäuregehalt ganz verschieden sein, konstitutive Einflüsse demgemäß die Additivität stark überlagern. Ob dabei auch eine Konstitutionsänderung der Borsäure⁵⁰ eine Rolle spielt, ist nicht bekannt.

Wenn auch die Faktoren von Winkelmann und Schott sowie von Mayer und Havas sich im allgemeinen in der Praxis bewährt haben, so müssen doch die Bestimmungen der neueren Autoren und die Einblicke, die uns die verschiedenen Arbeiten in das Wesen der Gläser tun lassen, bei der Anwendung solcher Faktoren zur Vorsicht mahnen. So betonen schon Danielson und Sweely trotz vielfach festgestellter guter Übereinstimmung, daß man auf die Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten aus Einzelfaktoren kein großes Gewicht legen dürfe. Von einer strengen Additivität kann heute keine Rede mehr sein. Jedenfalls sollten die bisher bekannten Veröffentlichungen dazu führen, das Problem der Ausdehnung der Gläser und speziell der Emails in Beziehung zu ihrer Zusammensetzung von der konstitutiven Seite eingehend zu bearbeiten, zumal auch ältere Messungen von Rieke und

Steger⁵¹ an Gläsern und Glasuren ganz erhebliche Differenzen gegenüber den berechneten Werten aufweisen.

In letzter Zeit hat Cohn⁵² eine Neubestimmung des Ausdehnungskoeffizienten von Zirkonoxyd vorgenommen und ist dabei zu Werten gelangt, die teilweise das hundertfache der früher gemessenen betragen. Es ist nicht bekannt, inwieweit sich der von Cohn gemessene Wert des Ausdehnungskoeffizienten im Email auswirkt. Mindestens dürfte er dann Geltung haben, wenn das Zirkonoxyd nicht in das Email eingeschmolzen, sondern nur als Mühlensatz gegeben wird. In diesem Fall wird zwar eine höhere Ausdehnung des Zirkonoxydes leicht dadurch kompensiert, daß die im Email eingelagerten Bläschen auch einer erhöhten Ausdehnung genügend Spielraum gewähren, ohne daß die Gesamtausdehnung des Emails merklich erhöht wird. Wie aber die Verhältnisse bei eingeschmolzenem Zirkonoxyd liegen, läßt sich nicht ohne weiteres voraussagen. Einzelne Erscheinungen sprechen dafür, daß der von Mayer und Havas gemessene Wert des Ausdehnungskoeffizienten den Tatsachen nicht in vollem Maße gerecht wird. Da Zirkonemails eine große Rolle spielen, wäre eine Klarstellung auf Grund systematischer Untersuchungen sehr erwünscht.

Die Messung des Ausdehnungskoeffizienten von Emails können mittels jeder bekannten Meßmethode durchgeführt werden. Mayer und Havas wendeten die Füßsche Methode⁵³, Winkelmann und Schott die Methode nach Fizeau an. In neuerer Zeit wurde von anderer Seite auf die vorzügliche interferometrische Methode von Merrit⁵⁴ aufmerksam gemacht, die sich besonders für Messungen von Ausdehnungskoeffizienten bei höherer Temperatur eignet und auch imstande ist, die Ausdehnung von Stücken ganz geringer Dicke zu messen.

Wir haben bei der Besprechung der einzelnen Eigenschaften in sehr zahlreichen Fällen Additivität feststellen können. Diese vielfach recht weitgehende Additivität, die bei chemischen Verbindungen verhältnismäßig selten anzutreffen ist, muß natürlich in einer besonderen Konstitution des Glases ihren Grund haben. Nach den Vorstellungen Rosenhains⁵⁵ soll sie auf der Leichtigkeit der Umstellung der Atombindungen in den Gläsern beruhen. Die Gläser sollen nicht Verbindungen, sondern zum Teil Gemische der einzelnen Oxyde darstellen. Es wird angenommen, daß das Charakteristikum des Glaszustandes die Bildung besonders großer Moleküle sei. Rosenhain ist dagegen der Ansicht, daß dies nicht allgemein zutreffend sei, da in diesem Fall Maxima und Minima einzelner Eigenschaften bei bestimmten Zusammensetzungen eintreten müßten. In der Tat haben die zahlreichen Forschungsarbeiten der letzten Jahrzehnte festgestellt, daß das von Winkelmann und Schott postulierte Gesetz der Additivität der Eigenschaften der Gläser wissenschaftlich nicht mehr gehalten werden

kann. Insbesondere bezüglich der Borsäure wurden bei einer ganzen Reihe der verschiedensten Eigenschaften starke Abweichungen von der Additivität und das Auftreten ausgesprochener Maxima und Minima bei bestimmten Gehalten der Gläser an Borsäure festgestellt. Allerdings ist es bis heute noch nicht gelungen, an Stelle der Additivität ein anderes Gesetz zu setzen, das die Eigenschaften der Gläser befriedigend wiedergibt. Für praktische Zwecke hat neuerdings Zschimmer^{55a} Richtlinien für die Berechnung der wichtigsten Eigenschaften der Gläser als Funktionen ihrer Aufbaustoffe gegeben. Er unterscheidet dabei zwischen Addenten und Permutanten, je nachdem z. B. zu 100 Gewichtsteilen einer beliebigen Schmelze wachsende Mengen eines Oxydes zugegeben oder steigende Gewichtsmengen eines Oxydes durch ein anderes ersetzt werden. Im ersteren Falle versagt das Gesetz der Additivität vollständig, während es im zweiten wenigstens angenähert gilt. Hingewiesen sei auch darauf, daß die Eigenschaften von Mischgläsern sich oft in guter Annäherung aus den Eigenschaften der Einzelgläser errechnen lassen (Medianantenrechnung).

e) **Wärmefestigkeit.** Als Maß für den Widerstand gegen plötzlichen Temperaturwechsel haben Winkelmann und Schott⁵⁶ den Begriff des thermischen Widerstandskoeffizienten eingeführt und demselben folgende mathematische Formulierung gegeben.

$$\text{Therm. Widerst.-Koeff.} = \frac{\text{Zugfestigkeit}}{\text{Ausdehn.-Koeff.} \times \text{Elast-Modul}} \cdot \sqrt{\frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{spez. Gew.} \times \text{spez. Wärme}}}$$

Einen ähnlichen Ausdruck hat auch Norton⁵⁷ für die Temperaturempfindlichkeit aufgestellt. Die unter dem Wurzelzeichen stehenden Größen der Schottischen Formel üben nur geringeren Einfluß auf den Widerstandskoeffizienten aus und können für Gläser und auch für Emails bei nicht allzu großer Divergenz in der Zusammensetzung zu einer Konstanten zusammengefaßt werden. Es begünstigen also im wesentlichen ein kleiner Ausdehnungskoeffizient und eine hohe Elastizität die Wärmefestigkeit, und zwar dies um so mehr, als der dritte Faktor, die Zugfestigkeit, bei allen Emails relativ klein ist und nur mit höchstens 5 kg/qmm in Rechnung gestellt werden kann. Die durch die obige Formel gekennzeichneten Richtlinien für die Größe der Wärmefestigkeit findet sich bei den Gläsern durchweg gut bestätigt. So weisen z. B. die wärmebeständigen Jenaer Gläser den niedrigen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $170 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten auf, während das thermisch so widerstandsfähige Quarzglas einen solchen von $16 \cdot 10^{-7}$ Einheiten besitzt⁵⁸. Aus den Messungen von Singer⁵⁹ wissen wir, daß die Schottische Formel ganz allgemein auch für durchgeschmolzene Glasuren gilt. Eine exakte Durchprüfung ihrer Gültigkeit für Emails hat allerdings meines Wissens noch nicht stattgefunden. Dagegen gibt

eine, wenn auch nur qualitative Prüfung von Landrum⁶⁰ der Vermutung recht, daß auch für die Emails wenigstens in erster Annäherung die Winkelmann-Schottsche Beziehung gilt.

Aber nicht nur für Emails, die bestimmungsgemäß Temperaturschwankungen ertragen sollen, gelten die im Anschluß an die Winkelmann-Schottsche Formel entwickelten Gesichtspunkte. Die Art der Fabrikation emaillierter Geschirre läßt diese zeitweilig auch für solche Emails gelten, die bei ihrer späteren Verwendung schroffem Temperaturwechsel nicht mehr ausgesetzt sind. Die emaillierten Gegenstände werden nach dem Einbrennen nur in den seltensten Fällen einem sorgfältigen Abkühlungsprozeß unterworfen. Die Abkühlung erfolgt meist rasch an der Luft, ohne daß man auf die dadurch bedingten, in der Emailschiicht auftretenden Spannungen irgendwelche Rücksicht nimmt. In den allermeisten Fällen halten die Emails dank ihrer großen Elastizität diese gewaltsame Prozedur sehr gut aus. Nur bei Vorliegen besonders ungünstiger Verhältnisse, wie z. B. bei ungleichmäßiger Abkühlung großer Stücke, tritt gelegentlich Überschreitung der Zugfestigkeit, Rißbildung und Absplittern ein⁶¹.

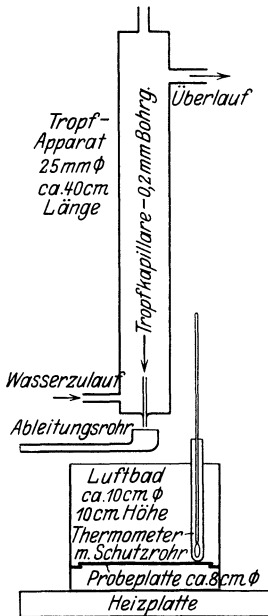


Abb. 11.

Die Bestimmung der Wärmefestigkeit der Emails erfolgt meistens in sehr einfacher und primitiver Weise dadurch, daß man das zu prüfende Stück auf dem Bunsenbrenner auf Bleischmelztemperatur erhitzt und plötzlich mit kaltem Wasser abschreckt. Aus der Anzahl der Erhitzungen, die nötig sind, um völliges Absplittern zu erzielen, läßt sich die Güte des Emails in bezug auf Wärmefestigkeit beurteilen. Eine sehr viel zweckmäßigere Anordnung hat vor einiger Zeit Kinzie^{61a} beschrieben. Der von ihm benutzte Apparat ist in Abb. 11 schematisch dargestellt. Auf das in einem Luftbad auf etwa 360° erhitzte Probestück tropft alle 20 Sekunden durch eine Thermometerkapillare Wasser aus einem auf konstantem Niveau gehaltenen Gefäß. Die Dauer des Auftropfens beträgt eine halbe Stunde, unterdessen die Probeplatte dauernd erhitzt wird. Die durch die Abschreckung erzielten Sprünge werden durch Einreiben mit Lampenruß sichtbar gemacht. Gutes Email darf nur an der Auftropfstelle eine Mattierung, und höchstens konzentrische feine Risse zeigen ohne abzusplittern.

3. Spannungen im Email und Widerstand gegen mechanische Beanspruchungen.

Von Dr. Rudolf Thilenius.

Fragt man nach den Spannungen, die in den einzelnen Teilen und Schichten einer emaillierten Ware auftreten, so ist diese Frage nicht ganz leicht zu beantworten. Diese Spannungen hängen ab von einer ganzen Reihe von Umständen, die zum Teil nur mangelhaft, zum Teil gar nicht bekannt sind. Die wichtigsten Eigenschaften, die wir hierzu kennen müssen, sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Elastizitätsgrößen einerseits der Metalle, die emailliert werden, und andererseits der Emails, die auf die metallische Unterlage aufgebracht werden. Doch genügt die Kenntnis dieser Zahlen nur, wenn die Spannung in einem bestimmten Temperaturniveau anzugeben ist. Läßt man auch mehr oder weniger schroffe Temperaturänderungen zu, so müßte man auch das Wärmeleitvermögen der in Rede stehenden Materialien berücksichtigen. Um sagen zu können, unter welchen Umständen eine der Schichten ihren Zusammenhang in sich oder mit der Unterlage verliert, brauchen wir ihre Druck- oder Zerreißfestigkeit, je nachdem die Druck- oder Zugkräfte überwiegen bzw. ihre gegenseitige Haftfestigkeit. Ebenso brauchen wir diese, um die Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen Deformationen beurteilen zu können, die ja zu den in der Ware bei Zimmertemperatur vorhandenen Spannungen je nachdem verstärkende oder abschwächende Spannungen hinzufügen werden.

Um wenigstens einen Begriff zu geben, wie derartige Probleme sich behandeln lassen, wollen wir uns hier beschränken auf den Fall, daß die Spannungen angegeben werden sollen, die in einem geometrisch einfachen Stück bei Zimmertemperatur vorhanden sind.

Zu diesem Zweck wollen wir uns die Definition des Elastizitätsmoduls als der gebräuchlichsten — wenn auch leider nicht anschaulichsten — Maßzahl für den Zusammenhang zwischen deformierender Kraft und Formänderung ins Gedächtnis rufen.

Wenn wir auf einen starren Körper, z. B. einen Würfel aus Metall, einen Druck derart ausüben, daß zwei gegenüberliegende Flächen von gleichen und entgegengesetzt gerichteten drückenden Kräften getroffen werden, so erleidet der Würfel in Richtung der der Krafrichtung parallelen Kante eine Verkürzung.

Nennen wir λ die Längenverminderung unseres Probekörpers von der Länge l , den Materialquerschnitt in Quadratmillimetern q und die in Kilogramm gemessene Druckkraft P , so erhalten wir den folgenden Zusammenhang zwischen diesen Größen:

$$\lambda = c \cdot \frac{l}{q} \cdot P.$$

Statt des hier gewählten Proportionalitätsfaktors c benutzt man hergebrachtermaßen seinen reziproken Wert und bezeichnet $\frac{l}{c} = E$ als den Elastizitätsmodul.

Führen wir diesen Elastizitätsmodul ein, so lautet also unsere Formel:

$$\lambda = \frac{P \cdot l}{E \cdot q}.$$

Diese Beziehung gilt nur in gewissen Grenzen. Bei sehr hoher Belastung des Körpers kommt schließlich ein Punkt, wo sich der Körper stärker verkürzt als diesem Gesetze entspricht, und wo er nach Wegnahme der Belastung eine dauernde Verkürzung erfahren hat. Diesen Grenzwert für die Proportionalität zwischen Kraft und Deformation nennt man Elastizitätsgrenze. Sie ist praktisch meist nur sehr angenähert bestimmbar. Sie kann sehr tief liegen, wie etwa bei Blei, oder sie kann fast zusammenfallen mit dem Punkt, bei dem der Körper unter der Beanspruchung überhaupt seinen Zusammenhang verliert, bei dem er reißt oder bricht: der Grenze der Festigkeit. Das ist etwa bei vielen Gläsern der Fall. Je nach der Art der Deformation unterscheidet man für das gleiche Material meist verschiedene (manchmal sehr stark voneinander abweichende) Festigkeitsgrenzen und spricht so von Biegungs-, Druck-, Zug-, Torsions- usw. Festigkeit.

Wir haben bei diesen Betrachtungen aber noch völlig unbeachtet gelassen, was denn mit dem zu belastenden Würfel quer zur Kraft geschieht. Schon das Gefühl sagt uns, daß der Querschnitt wahrscheinlich wachsen wird. Wir könnten vermuten, daß, wenn die Höhe unter dem Druck sich verringert, der Querschnitt um so viel wächst, daß das Volumen des Würfels dasselbe bleibt. Bei ganz unelastischen aber plastischen Körpern würde das auch eintreten. Bei den elastischen kommt es ebenfalls zu einer solchen Querschnittsvergrößerung, aber sie ist stets geringer als sie bei völliger Konstanz des Volumens sein müßte. Der Faktor, mit dem wir die Höhenverkürzung zu multiplizieren haben, um die Verlängerung des Querdurchmessers zu erhalten oder auch — um dies gleich hinzuzufügen — die Höhenverlängerung bei Zugbeanspruchung, um die Durchmesserverkürzung zu bekommen, liegt nach Messungen, die Poisson zuerst angestellt hat, meist zwischen 0,2 und 0,45. Das heißt also, daß mit einer Druckbeanspruchung auch das Volumen des Würfels verringert, bei einer Zugbeanspruchung umgekehrt vergrößert werden muß.

Bei emaillierten Waren haben wir fast stets mit Blechen zu tun, deren Oberflächen ein- oder beiderseitig mit dünnen Emailflußschichten überzogen sind. Wir müssen daher hier auch die Frage aufwerfen, welche Formänderungen sich ergeben, wenn eine relativ dünne Platte an ihrem Rande allseitig gedehnt oder gedrückt wird durch Kräfte, die ihrer Fläche parallel wirken. Wir kommen zur Antwort hierauf am einfachsten, wenn wir die z. B. rechteckige Platte zuerst nur an zwei gegenüberliegenden Rändern etwas dehnen, wobei sich eine Verkürzung der Plattenbreite b quer zum Zug ergibt:

$$\beta' = \mu \cdot b \cdot \frac{\lambda}{l},$$

wo μ die schon besprochene Poissonsche Konstante ist. Dabei ist die Längenzunahme λ gegeben durch die Grundgleichung

$$\lambda = \frac{P \cdot l}{E \cdot q}$$

worin $q = b \cdot d$ ($d =$ die Dicke der Platte) ist. Wir erhalten also

$$\beta' = \mu \cdot \frac{P}{E \cdot d}$$

und kommen zu dem zunächst auffallenden Ergebnis, daß die auf Querkontraktion beruhende Breitenabnahme β' weder von der Länge noch der Breite der Platte abhängt, sondern nur von der wirkenden Kraft und der Plattendicke. Bei näherem Zusehen leuchtet aber ein, daß dem so sein müsse. Denn eine Verlängerung der Platte bei sich gleichbleibender Zugkraft ändert ja nichts in der Spannungsverteilung in einem Teilstück und die Länge muß folglich herausfallen. Machen wir aber die Breite größer, so verteilt sich die Kraft auf eine längere Angriffskante, und so bleibt schließlich die Breitenverkürzung doch von der Verbreiterung ganz unabhängig.

Jetzt erst gehen wir dazu über und lassen auch die Kraft in der Querrichtung wirken, während natürlich die in der Längsrichtung entstandene Spannung aufrecht erhalten bleiben soll. Wir sehen, daß nun die Breite der Platte wieder zunimmt um

$$\beta'' = \frac{P \cdot b}{E \cdot l \cdot d},$$

während sie vorher abgenommen hatte um

$$\beta' = \frac{\mu \cdot P}{E \cdot d}.$$

Es bleibt also eine totale Verbreiterung von nur

$$\left\| \beta = \frac{P}{E} \cdot \frac{b - \mu \cdot l}{l \cdot d} \right\|$$

übrig. Gleichzeitig wird nun auch die Länge, die vorher um

$$\lambda' = \frac{P \cdot l}{E \cdot b \cdot d}$$

zugenommen hatte, infolge der neu hinzukommenden „Quer“kontraktion, die sich hier auf die als „Länge“ eingeführte Dimension bezieht, verringert. Diese Verringerung ist:

$$\lambda'' = \frac{\mu \cdot P}{E \cdot d},$$

so daß auch hier nur übrigbleibt

$$\left\| \lambda = \frac{P}{E} \cdot \frac{l - \mu \cdot b}{b \cdot d} \right\|.$$

Endlich wäre noch die Frage aufzuwerfen, wie sich hierbei die Dicke der Platte ändert. Bei der alleinigen Längsbeanspruchung hat eine Kontraktion in Richtung der Dicke stattgefunden von

$$\delta' = \mu \cdot d \cdot \frac{\lambda'}{l}.$$

Bei der dann zugeführten Querbeanspruchung ist eine weitere Verringerung eingetreten von

$$\delta'' = \mu \cdot d \cdot \frac{\beta''}{b},$$

und so findet man nach Einsetzen der Werte für λ' und β'' die totale Dickenverringering

$$\delta = \mu \cdot \frac{P}{E} \left(\frac{1}{b} + \frac{1}{l} \right).$$

Alle diese Beziehungen bleiben ganz dieselben, wenn statt der Zugkräfte Druckkräfte eingeführt werden, nur kehren sich selbstverständlich die Vorzeichen um.

Ausgerüstet mit diesem Werkzeug, wollen wir nun versuchen uns hineinzudenken in die Vorgänge, die sich beim sehr langsamen Erkalten einer soeben im Ofen mit Emailfluß bezogenen Blechtafel abspielen. Solange der Fluß noch nicht erstarrt ist, wird die Metallunterlage sich mit sinkender Temperatur nach Maßgabe ihres Temperaturausdehnungskoeffizienten frei zusammenziehen. Die flüssige Emailschmelze folgt natürlich dieser Kontraktion ohne Widerstand, da sie als Flüssigkeit der Formänderung ja keine Kraft entgegensetzt. Nun kommt der Augenblick, wo die Schmelze erstarrt. Wir nehmen — wenn auch im Widerspruch mit dem tatsächlichen Verhalten — zuerst an, die Erstarrung erfolge plötzlich bei einer scharf definierten Temperatur. Dabei haften alle Emailpunkte in der Grenzfläche so an den berührten Metallpunkten, daß bei allen künftigen Formänderungen in der Grenzfläche keine Verschiebungen mehr auftreten, es sei denn ein mit einer plötzlichen Gleichgewichtsstörung der bis dahin wirksamen Spannungen verbundener Bruch. Hätten nun Email und Metall den gleichen Temperatureausdehnungskoeffizienten, so würden sie jedes sich dem anderen geometrisch ähnlich kontrahieren und Spannungen würden überhaupt keine auftreten. In Wirklichkeit ist aber die Zusammenziehung, die die Blechplatte bei Abkühlung auf Zimmertemperatur erleidet, beträchtlich größer als die Kontraktion der Emailfläche, und so müssen, da beide infolge ihrer innigen Verbindung gleiche Flächenausdehnung einhalten müssen, Spannungen die Folge sein. Sind diese größer als die Festigkeit einer der Komponenten, so wird deren Zusammenhang zerrissen, und zwar ist wegen der größeren Sprödigkeit das Email in der Regel der leidtragende Teil.

Wenn wir nun uns von der Größe der auftretenden Spannungen ein Bild machen könnten, so könnten wir auch voraussehen, ob das Email hält oder abspringt bzw. wenn es hält, wie nahe die Spannungsbeanspruchung an seiner Festigkeitsgrenze liegt und ob es daher nur kleinere oder auch größere zusätzliche mechanische Beanspruchungen noch aushalten wird, ohne zu Bruch zu gehen.

Zu einer Vorstellung von der Größe dieser Spannungen kommen wir leicht auf dem Wege über ein Gedankenexperiment. Wir stellen uns einmal vor, im Augenblick des Erstarrens springe die ganze Emailglasur glatt von der Blechfläche ab und nun kühlen beide bis auf Zimmertemperatur aus. Jetzt haben sie natürlich nicht mehr gleiche Flächenausdehnung, die Metallplatte ist merklich kleiner als die Emailplatte. Wir können aber durch am Rande der Metallplatte angreifende und genau in Richtung der Fläche wirksame Zugkräfte die Metallplatte elastisch dehnen und analog durch eben solche Druckkräfte die Emailplatte stauchen, so daß sie also kleiner wird. Dabei achten wir darauf, daß wir die dehrenden Kräfte, die an der Metallplatte ziehen, immer ganz genau ebenso groß machen wie die drückenden Kräfte, die die Fläche der Emailplatte verkleinern. Die durch einen bestimmten Druck erfolgte Verkleinerung der Emailplatte ist dann keineswegs gleich der Vergrößerung des Bleches unter ebenso großem Zug, denn beide haben ja stark verschiedene Elastizitätsmoduln. Aber eines ist ganz sicher: Es muß eine ganz bestimmte Kraft geben, bei deren Anwendung die Vergrößerung der Blechfläche und die Verkleinerung der Emailfläche dazu geführt hat, daß beide Flächen gerade genau gleich groß geworden sind. Wenn wir uns nun die beiden auf solche Art gleich groß gemachten Flächen wieder verklebt denken, so werden sich die gleich großen Druck- und Zugkräfte das Gleichgewicht halten und wir haben dann den gleichen Zustand, den das emaillierte Blechstück auch im wirklichen Ablauf der Vorgänge nach vollendeter Abkühlung erreicht hätte. Die Vorgänge in unserem Gedankenversuch aber haben jetzt den Vorzug, der rechnerischen Analyse zugänglich zu sein, und diese wollen wir nunmehr ausführen.

Wir wollen zur Fixierung unserer Vorstellungen annehmen, daß die zu untersuchende Eisenblechtafel ein quadratisches Stück von 10 cm Kantenlänge sei, wenn sich auch ergeben wird, daß die Flächenausdehnung für die Größe der auftretenden Kräfte gar keine Rolle spielt und herausfällt. Wesentlich und daher sehr bedeutungsvoll ist dagegen die Dicke, sowohl der Metall- wie der Emailschiicht, und wir müssen daher für diese eine bestimmte Annahme machen: Das Eisenblech sei 1 mm, die Emailschiicht 0,5 mm dick. Endlich wollen wir als mit den Erfahrungen vereinbare Werte für den Elastizitätsmodul annehmen beim Eisen $E_b = 18000$, beim Email $E_e = 6000$. Die Poissonsche Konstante ist bei Eisen nahe 0,25 und bei Gläsern liegt sie, wenn auch stärker variabel, im allgemeinen auch nahe bei 0,25. Der (lineare) thermische Ausdehnungskoeffizient ist für Eisen etwa $12 \cdot 10^{-6}$, für Grundemail nur etwa $8 \cdot 10^{-6}$, also rund zwei Drittel des Betrages für Eisen.

Weiter machen wir die Annahme, die Erstarrung des Emailflusses erfolge scharf bei 620^0 , so daß der Temperaturbereich, in dem beide

Komponenten sich als starre Körper in verschiedener Weise zusammenziehen, 600° C umfaßt.

Wir finden dann, daß die Verkürzung einer Quadratseite des Eisens:

$$\lambda_b = l \cdot \alpha_b \cdot (t_2 - t_1)$$

sich ergibt zu:

$$\lambda_b = 100 \cdot 12 \cdot 10^{-6} \cdot 600 = 0,72 \text{ mm}$$

und ebenso die Verkürzung des Emailquadrates zu

$$\lambda_e = 100 \cdot 8 \cdot 10^{-6} \cdot 600 = 0,48 \text{ mm.}$$

Nun haben wir nur noch diejenige Kraft zu suchen, die die Blechtafel soweit auseinanderzieht, daß sie gerade ebenso groß wird wie die durch die gleiche Kraft gestauchte Emailplatte. Unsere schon abgeleiteten Formeln für die Längen- und Breitenänderung einer rechteckigen Platte unter allseitigem Randzug gehen für die Quadratform in dieselbe Gleichung über

$$\lambda_b = \frac{P}{E_b} \cdot \frac{l - \mu_b}{d \cdot b}$$

Da wir fordern, daß die Verlängerung der Blechkante zu der gleichen Länge führen soll wie die Verkürzung der Emailplattenkante durch die gleiche Kraft oder, was auf dasselbe hinauskommt, daß die Verlängerung plus Verkürzung gleich dem Unterschied der thermischen Kontraktionen sein soll, also:

$$\lambda_b + \lambda_e = 0,24,$$

so erhalten wir als Bestimmungsgleichung für die gesuchte Kraft

$$P \left[\frac{1 - \mu_b}{E_b \cdot d_b} + \frac{1 - \mu_e}{E_e \cdot d_e} \right] = 0,24,$$

und das hieraus errechnete P gilt natürlich für eine Angriffskantenlänge von 10 cm.

Setzt man die angenommenen Zahlenwerte für die Materialkonstanten und Materialdicken ein, so erhält man:

$$P \cdot \left[\frac{0,75}{18000 \cdot 1,0} + \frac{0,75}{6000 \cdot 0,5} \right] = 0,24.$$

$$P = 822 \text{ kg.}$$

Ein Quadratmillimeter irgendeines auf der Grenzfläche senkrecht gedachten Schnittes hat daher im Eisen eine Zugbeanspruchung von 8,22 kg/qmm, im Email eine Druckbeanspruchung von 16,44 kg/qmm auszuhalten.

Rechnen wir nach, um wieviel das kalte Blech gestreckt worden ist, so finden wir 0,034 mm und die Stauchung des Emails ist 0,206 mm. Die bei 620° 100 mm lange Blechkante ist also zuerst thermisch geschrumpft auf eine Länge von $100 - 0,720 = 99,280$ mm und dann elastisch gedehnt worden auf $99,280 + 0,034 = 99,314$ mm. Das Email

war thermisch geschrumpft auf $100 - 0,480 = 99,520$ mm und wurde dann elastisch gestaucht auf $99,520 - 0,206 = 99,314$ mm.

Die errechnete Kraft hat also in der Tat das bewirkt, was wir verlangt hatten: sie hat die beiden verschieden stark geschrumpften Flächen wieder auf den gleichen Betrag gebracht.

Berechnet man nach der schließlich aus thermischer Schrumpfung und elastischer Dehnung erzielten Länge der Blechkante den „scheinbaren“ Ausdehnungskoeffizienten, so ergibt sich ein Wert von $11,4 \cdot 10^{-6}$ CGS-Einheiten gegenüber einem wahren Wert im nichtemaillierten Zustand von $12 \cdot 10^{-6}$ Einheiten. Das Blech hat sich also nach dem Emaillieren mit einem Ausdehnungskoeffizienten kontrahiert, der rund 5% unterhalb seines wahren Wertes liegt. Dieser Wert des scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Eisens ist der experimentellen Nachprüfung zugänglich. Mayer und Havas⁶² haben z. B. für diesen scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten eines mit einem elastischen Grundemail überzogenen Bleches eine gegenüber dem wahren Werte um 0,5% geringere Zahl gefunden. Beim Überziehen des Bleches mit Grund- und Deckemail fanden sie Werte des Ausdehnungskoeffizienten, die um 10% geringer waren als der Wert für nichtemailliertes Blech. Man sieht also, daß die ohne jede Annahme über Elastizität usw. errechnete scheinbare Ausdehnung des Bleches in ihrer Größenordnung mit dem tatsächlichen Befund nicht schlecht übereinstimmt, insbesondere wenn man die Unsicherheiten bedenkt, die allen physikalischen Konstanten des Emails anhaften.

Die für uns wichtigste Hauptfrage ist aber die, ob ein System, wie wir es eben betrachtet haben, überhaupt existenzfähig ist, ob die Zug- und Druckspannungen nicht in der einen oder anderen Schicht über die für das betreffende Material erträgliche Grenze hinausgehen.

Für Eisen ist die Zugfestigkeit etwa 30—50 kg/qmm, und bei der gefundenen Belastung von 8,2 kg/qmm sind wir weit genug unterhalb dieser Grenze, um für seinen Zusammenhang nichts fürchten zu müssen. Die Druckfestigkeiten von Gläsern und Emails liegen zwischen 60 bis 100 kg/qmm. Wir bleiben also auch hier unter etwa ein Viertel der Druckfestigkeit und dürfen annehmen, daß das Email nicht nur die Spannung erträgt und nicht zerdrückt wird, sondern auch darüber hinaus aus äußeren mechanischen Kräften herrührende Zusatzbeanspruchungen bis zu einem gewissen Grade noch aufnehmen kann. Zahlenmäßige Angaben hierüber sind allerdings nur von sehr zweifelhaftem Wert, da ja alle diese Festigkeitsgrößen mit sehr großer Unsicherheit behaftet sind.

Die Errechnung der Dickenverminderung des Bleches und der entsprechenden Dickenzunahme der Emailsicht, welchen Änderungen nun auch Spannungen im Blech und im Email senkrecht zur Berührungs-

fläche entsprechen, wollen wir übergehen und nur noch untersuchen, wie der Abkühlungsvorgang in Wirklichkeit abweicht von den Bedingungen, die wir unserer eben durchgeführten Betrachtung zugrunde gelegt hatten.

Da wäre wohl zuerst zu sagen, daß das Email als Glasfluß keinen scharfen Erstarrungspunkt hat, sondern ein Erstarrungsintervall, in welchem die Viskosität stetig und mit fallender Temperatur schließlich stark beschleunigt anwächst bis zu einem quasi-festen Zustand. Dadurch verschiebt sich im Anfang die obere Temperaturgrenze, von der ab wir die rein elastische Stauchung zu rechnen haben, nach unten. Weiter ist zu bedenken, daß auch das Eisen bei Temperaturen um 400° herum eine weit tiefer liegende Elastizitätsgrenze aufweist als bei Zimmertemperatur, und daß es beim Emailierprozeß frisch ausgeglüht und enthärtet wurde. Besonders im Anfang der Abkühlungsperiode werden daher die Deformationen des Eisens genau ebenso wie des Emails mehr oder weniger nicht elastisch sein, sondern plastisch und irreversibel. Solange und insoweit dies der Fall ist, entstehen aber auch keine Zugspannungen, und so sehen wir, daß diesem Umstand durch eine weitere Herabsetzung der oberen Grenze des spannungsbestimmenden Temperaturintervalls Rechnung getragen werden müßte. Ein weiteres in diesem Zusammenhang sehr wichtiges Moment ist die gegenüber dem Metall sehr viel geringere Wärmeleitfähigkeit des Glasflusses, die bewirkt, daß beim Abkühlen der Glasfluß mit seiner Temperatur nachhinkt gegenüber der Temperatur des Bleches, wenn das Blech nur einseitig emailiert wurde. Dadurch ist das Temperaturintervall, für das die thermische Kontraktion des Metalls zu rechnen ist, kleiner als dasjenige für den Emailüberzug, was wieder auf eine Verringerung der Spannungen hinausläuft. Wir werden also wohl vermuten können, daß unsere Annahmen die Spannungen größer angegeben haben, als sie in Wirklichkeit sein werden.

Es ist nun leicht zu übersehen, wie die Spannungen sich verhalten, wenn die Dicke der Unterlage oder die Dicke der Glasur variiert wird, wie groß die Spannungen bei zweiseitigen Glasuren sich ergeben oder wie groß die Kräfte sind, die nun in der Haftfläche senkrecht zu dieser auftreten, wenn diese Fläche nicht mehr eben ist wie in dem durchgerechneten Fall, sondern zylindrisch oder kugelförmig, wobei ja, wenn die Emailschiicht außen liegt, ziehende Kräfte das Email von der Unterlage zu trennen suchen, bei innenliegender Glasur beide Schichten aufeinandergepreßt werden. Zur Beurteilung dieses neuen Momentes bedürfen wir im ersten Fall einer zahlenmäßigen Angabe der Haftfestigkeit, die bisher noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit gemessen werden konnte. Vielleicht wird uns eine nahe Zukunft die Unterlagen schaffen, die uns heute zu einer ausreichenden Beantwortung der gestellten Frage noch fehlen.

Nur nach einer Richtung hin wollen wir unsere Betrachtung noch ausdehnen. Wir sahen, daß die besprochenen, aus der Art der Herstellung des Emailüberzuges sich ergebenden Spannungen durch die Abkühlung erst entstanden sind, und dürfen folgerichtig also schließen, daß sie bei der fertigen Ware wieder abnehmen werden, wenn man diese erwärmt, und daß sie bei Erreichung einer bestimmten Temperaturhöhe, eben der vorher eingeführten fiktiven „Erstarrungstemperatur“, wieder ganz verschwinden müssen. Es wäre sicher wertvoll, wenn wir eine Maßzahl hätten, die den Grad der herrschenden Spannung irgendwie relativ angibt, auch wenn das nur sehr approximativ geschehen könnte. Als solches relatives Maß bietet sich etwa der Bruch dar, der angibt, den wievielten Teil der Druckfestigkeit des Emails die vorhandene Spannung ausmacht, und von dieser Maßzahl haben wir auch schon Gebrauch gemacht. Die Druckfestigkeit mag dabei additiv nach Winkelmann und Schott errechnet werden. Allerdings ergeben sich so nur die Festigkeitswerte für Zimmertemperatur, denn nur hierfür sind die von Winkelmann und Schott für die Glasbestandteile angegebenen Kennzahlen ermittelt worden, und wir dürfen selbstverständlich nicht annehmen, daß diese Koeffizienten temperaturunabhängig seien. Es scheint mir nicht unnötig, hierauf besonders hinzuweisen, weil auch Winkelmann und Schott selbst bei Ableitung ihres sog. Temperaturwiderstandskoeffizienten diesen Umstand anscheinend übersehen haben.

Es liegt nahe, den Versuch zu machen, auch in ähnlicher Weise einen „mechanischen Widerstandskoeffizienten“ für Emailglasuren abzuleiten und dessen Abhängigkeit von der Temperatur, der relativen und der absoluten Dicken der Schichten und schließlich auch von lokalen Temperaturdifferenzen zu unterscheiden. Wir sehen auch hiervon ab in der Überzeugung, daß die Gefahr besteht, den Geltungsbereich solcher Formeln zu überschätzen, und daß die unausbleiblich bei experimenteller Prüfung gelegentlich oder häufig sich ergebenden großen Abweichungen der Praxis von der Theorie dann dazu führen können, die letztere in Mißkredit zu bringen. Dies muß auf jeden Fall vermieden werden, denn Theorie ist unter allen Umständen wertvoll, wenn man bei ihrer Anwendung nur immer beachtet, unter welchen Voraussetzungen ihre Ergebnisse abgeleitet wurden. Das aber ist oft nicht leicht und eine Kunst für sich, die gelernt und geübt sein will.

Auch ohne derartige Formeln sieht man leicht ein, daß die von mir hier betrachteten Spannungen offenbar um so geringer sein müssen, je leichter schmelzbar das Email ist; ferner liegt auf der Hand, daß die Spannungsbeträge um so kleiner werden müssen, je näher sich die Ausdehnungskoeffizienten von Email- und Metallunterlage kommen. Haben beide die gleiche thermische Ausdehnung, so entstehen gar keine Span-

nungen. Endlich werden die auftretenden Spannkkräfte um so geringer, je kleiner der Elastizitätsmodul wenigstens einer von beiden Schichten ist, denn um so kleiner braucht die Kraft zu sein, die die beiden verschieden geschrumpften Flächen wieder auf dieselbe Größe bringt. Es kann also auch ein besonders niedriger Elastizitätsmodul den Nachteil eines kleinen Ausdehnungskoeffizienten kompensieren oder der tiefe Schmelzpunkt eine haltbare Emaillierung ermöglichen bei einem sehr wenig elastisch dehnbaren Emailfluß mit noch dazu kleinem Ausdehnungskoeffizienten usw. In diesem Zusammenhang ist besonders zu erwähnen, daß ein von vielen Gasbläschen durchsetztes Email sich bis zu einem gewissen Grad mechanisch ähnlich verhält wie ein homogener Glasfluß von besonders kleinem Elastizitätsmodul, weil die wirklichen Materialquerschnitte nur durch die Wände zwischen den Gasblasen gebildet werden und also nur einen Bruchteil des geometrisch gemessenen Querschnitts ausmachen. Solche Emails werden also unter übrigens gleichen Umständen weit kleinere Spannungen ergeben als blasenfreie Überzüge.

4. Optische Eigenschaften.

a) **Brechungsexponent.** Als Brechungsexponent oder Brechungsindex bezeichnet man das Verhältnis: $n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$, wobei α der Einfallswinkel und β der Brechungswinkel bedeutet. Allgemein bezieht man den Brechungsindex auf Strahlen mittlerer Wellenlänge, und zwar der Wellenlänge der Natriumlinie $\lambda = 0,589 \mu$, und bezeichnet diesen Wert mit n_D . Bei Email ist der Brechungsindex nur von indirekter Bedeutung, und zwar für die im nächsten Abschnitt zu besprechende Trübung. Analog wie beim Glase hängt aber auch beim Email der Glanz von dem Wert des Brechungsexponenten ab, und darum sollen auch die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten desselben kurz besprochen werden. Der mittlere Brechungsexponent der den Emails zugrunde liegenden Gläser liegt ungefähr bei dem Wert $n_D = 1,50-1,55$. Über die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Emails gelten wahrscheinlich auch die aus den Arbeiten von Zschimmer⁶³ sowie von Peddle⁶⁴ hervorgehenden Gesetzmäßigkeiten, die dahin zusammenzufassen sind, daß für äquivalente Mengen der einem Grundglas zugesetzten Oxyde der Brechungsexponent mit dem Molekulargewicht des zugesetzten Oxydes eine Steigerung erfährt. Borsäure führt nur bei geringem Zusatz eine Steigerung herbei, bei etwa 15% Zusatz erreicht der Brechungsindex ein Maximum, höhere Zusätze bewirken beträchtliches Fallen. Diese Gesetzmäßigkeiten sind in der Emailindustrie nur wenig bekannt, können aber besonders beim Aufbau von Puder- bzw. Majolikaemails, bei denen es auf schönen Glanz ankommt und bei denen auch die Einführung von Bleioxyd und Bariumoxyd statthaft ist, von Wichtigkeit sein. Bei

diesen Bleigläsern liegen allerdings vielfach sehr erhebliche Abweichungen von der Additivität vor. Eine genauere Berechnungsmethode liefert nach Karmaus die Lichteneckersche logarithmische Mischungsregel.

b) **Trübung**⁶⁵. Die Trübung eines durchsichtigen Mediums wird dadurch hervorgerufen, daß das auffallende Licht nicht ungehindert passieren kann, sondern infolge Brechung, Spiegelung oder Beugung durch eingelagerte Teilchen verschiedener optischer Dichte seitlich abgelenkt und diffus zerstreut wird. Die Größe dieser diffusen Streuung im Vergleich zur Menge des auftreffenden Lichtes gibt uns ein Maß für die Trübungsstärke. Je nach den Ursachen unterscheidet man Trübung durch Brechung, Trübung durch Spiegelung und Beugungstrübung. Einzeln treten diese drei Arten wohl kaum auf. Jede technische Trübung, sei es beim Email, sei es bei weißen Anstrichfarben, ist stets als Kombination der drei Trübungsarten aufzufassen.

Betrachten wir ein einzelnes nahe der Oberfläche des durchsichtigen Mediums eingelagertes Teilchen, oder eine gleichmäßige Schicht solcher Teilchen, so nimmt der Betrag der durch Brechung verursachten Trübung zu mit der Differenz der Brechungsindices von Grundglas und eingelagerten Teilchen, wobei diese Differenz positiv oder negativ sein kann. Das Trübungsphänomen kann deshalb sowohl durch Körper mit höheren Brechungsexponenten (Trübungsmittel, $n_D > 2$) oder durch eingelagerte Gasbläschen (Wasserdampf, Luft, $n_D \sim 1$) hervorgerufen werden. Die Verhältnisse liegen bei dieser obersten Schicht der in das Grundglas eingelagerten Teilchen noch relativ einfach und übersichtlich. Komplizierter werden die Erscheinungen für die tieferliegenden Schichten. Durch die allseitige diffuse Beleuchtung dieser Teilchenschichten nimmt die Intensität der seitlichen Strahlung noch weiter zu. Dabei spielt nicht nur die schon angeführte Differenz der Brechungsexponenten eine Rolle, für diese selbstleuchtenden Teilchen gilt außerdem das von Kirchhoff und Clausius⁶⁶ abgeleitete Gesetz, wonach die seitliche Streuung dem absoluten Wert des Brechungsexponenten des Mediums entsprechend zunimmt. Beide Bedingungen für die Trübung, die Differenz des Brechungsexponenten und der Einfluß der absoluten Größe des Brechungsexponenten des Mediums überlagern sich teilweise, so daß bei gleichbleibender Differenz die Trübung in einem optisch dichteren Medium höher ist als in einem optisch dünneren, Konstanz aller anderen Bedingungen vorausgesetzt. Weiterhin nimmt der Betrag des durch Brechung seitlich ausgestrahlten Lichtes zu, mit dem Steigen der Anzahl der eingelagerten Teilchen, d. h. mit zunehmender Dispersität, da natürlich mit der Häufigkeit der Brechung auch der Anteil des diffus zerstreuten Lichtes größer wird. Außerdem ist anzunehmen, daß kristalline Teilchen höhere Brechungstrübungen zeigen, als Teilchen von Kugelgestalt⁶⁷. Ähnlich wie bei der Brechungstrübung liegen die Verhältnisse bei der Trübung durch Reflexion oder Spiegelung. Auch hier ist die Menge des seitlich abgelenkten Lichtes um so größer, je größer die Differenz von Brechungsexponenten des Grundglases und der eingelagerten Teilchen ist. Zu der gewöhnlichen Spiegelung kommt aber noch die Erscheinung der totalen Reflexion, die Streuung steigernd, hinzu. Letztere tritt dann ein, wenn aus dem optisch dichteren Glas ein Lichtstrahl unter größerem als dem Grenzwinkel auf ein eingeschlossenes Gasbläschen fällt. Da der Grenzwinkel δ mit dem Brechungsexponenten durch die Beziehung verknüpft ist:

$$\sin \delta = \frac{1}{n},$$

so wird mit steigendem Brechungsexponenten der Grenzwinkel

kleiner, d. h. die Anzahl der Strahlen, die zur Totalreflexion kommen, steigt, und damit auch die Höhe der seitlichen Strahlung. Wie bei der Trübung durch Brechung gelten auch für die Trübung durch Spiegelung für die zweite und folgende Teilchenschicht etwas andere Verhältnisse als für die erste Schicht eingelagerter Teilchen. Der Betrag der Spiegelungstrübung hängt ebenfalls vom Dispersitätsgrad sowie von der Form der Teilchen ab, derart, daß bei feineren Teilchen von kristallinischer Form gegenüber größeren Teilchen und solchen von Kugelform höhere Trübung zu erwarten ist. Weiter ist das Problem der Trübung durch Brechung oder Spiegelung wahrscheinlich an die Art der Zerteilung der eingelagerten Teilchen geknüpft, und zwar schafft voraussichtlich eine Mischung verschiedener Teilchengrößen oder mit anderen Worten eine polydisperse Zerteilung, die günstigsten Bedingungen für die Trübung. Es ist uns noch ganz unbekannt, welche Mischungsverhältnisse verschiedener Teilchengrößen maximale Trübungseffekte und maximale Deckkraft ergeben.

Sinkt die Teilchengrößen der dispersen Phase, d. h. der eingelagerten Körperchen, auf die Größe der Lichtwellen (ca. $0,5 \mu$), so verlieren die Brechungs- und Spiegelungsgesetze ihre Gültigkeit und es treten die Erscheinungen auf, die man als Beugung oder Diffraktion bezeichnet. Die Intensität der von den selbstleuchtenden Teilchen ausgehenden Strahlung wächst mit fallender Teilchengröße bis zu einem Maximum, um bei kleineren Teilchen rasch zu fallen. Die Intensität der Beugungstrübung wird also in einem dispersen System mit der Vermehrung der Dispersität zunächst zunehmen, dagegen bei weiterer Vermehrung über ein bestimmtes Maximum hinaus wieder fallen. Das Zusammenwirken der Trübung durch Brechung und Spiegelung einerseits und der Beugungstrübung andererseits erklärt auch das bei allen Emails auftretende Trübungsmaximum bei bestimmter Teilchengröße. Ein Trübungsmaximum kommt dann zustande, wenn die Teilchengröße einerseits klein genug ist, um intensivste Brechungs- und Spiegelungstrübung zu bewirken, andererseits aber noch so groß, daß die Beugungstrübung am intensivsten ist. Beugungstrübung kann auch dann eintreten, wenn die Konzentration der dispersen Phase so groß ist, daß der von dem Grundglas eingenommene Zwischenraum Lichtwellendimensionen annimmt. Dieses feine Netz des Grundglases wirkt dann gewissermaßen als Beugungsgitter und sendet diffuses Licht nach allen Seiten aus. Dieser Fall wird wohl bei Trübungsmitteln kaum vorkommen, denkbar ist er allerdings bei solchen Emails, die außerordentlich stark von feinsten Gasbläschen durchsetzt sind.

Die mit der Brechung, Spiegelung und Beugung stets verbundene Dispersion oder Farbenzerstreuung kommt bei der einfachen Trübung kaum in Betracht. Die Fülle des diffus zerstreuten Lichtes ist meist derartig, daß die chromatische Zerlegung überdeckt wird. Dagegen tritt auch bei weißem Email ganz merkliche selektive Absorption ein und bewirkt die verschiedenen Nebentönungen, wie sie manchen Emails, z. B. den mit Zinnoxid getrübbten, eigen sind.

Je nach Art der Trübung lassen sich vier verschiedene Formen derselben unterscheiden:

1. Der Glassatz enthält unlösliche Bestandteile mit höherem Lichtbrechungsexponenten eingelagert. Trübungen dieser Art treten auf, wenn man, wie beispielsweise in der Blechemailierung allgemein üblich, die Emailbestandteile für sich allein frittet und ein sog. Trübungsmittel auf der Mühle mechanisch mit dem Emailfluß vermahlt. Beim Aufbrennen dieses Gemisches bildet sich aus der Emailfritte das zusammen-

hängend geschmolzene Glas, während das mechanisch beigemengte Trübungsmittel als disperse Phase in feinsten Verteilung in dieses eingebettet ist.

2. Die Trübung ist durch Ausscheidung einzelner Stoffe aus dem Glasfluß oder allgemeiner gefaßt durch Entglasungserscheinungen bedingt. Solche Trübungen sind dann gegeben, wenn man die Trübungsmittel in die Fritte einschmilzt. Beim Erkalten oder beim „Anlaufenlassen“ scheiden sich dieselben entweder als solche oder in Verbindung mit Oxyden des Emails aus dem Fluß aus. Die Opazität der Schmuck- und Puderemails, auch die Vortrübung durch Fluoride beruht auf solchen Ausscheidungen.

Nach der Tammannschen Theorie übersättigter Lösungen sind für die auf solche Weise zustande kommenden Trübungen zwei Faktoren bestimmend, die Kristallisationsgeschwindigkeit und das spontane Kristallisationsvermögen. Beide sind von der Temperatur abhängig und zeigen bestimmte Maxima, die bei ganz verschiedenen Temperaturen liegen können. Fällt das Gebiet der spontanen Kristallisation in ein sehr tiefes Temperaturgebiet, so sind die entstandenen Keime meist nicht imstande, zu wachsen, ihre Größe bleibt oft unter ultramikroskopischer Sichtbarkeit. Erst bei höherer Temperatur, beim Anlaufenlassen wachsen die Ausscheidungen zu sichtbaren Trübungen an. Fallen dagegen spontanes Kristallisationsvermögen und maximale Kristallisationsgeschwindigkeit in das gleiche Temperaturgebiet, so kommt es schon bei der Abkühlung der Emails zu sichtbaren Trübungserscheinungen. Emails, die durch Entglasung getrübt sind, neigen leicht zum Mattwerden, da der Entglasungsprozeß nach Tabata^{67a} von der Oberfläche ausgeht, die dadurch matt und rauh erscheinen kann. Insbesondere bei Ausscheidung sehr großer Kristallite findet dieses Rauwerden statt^{67b}. Es ist eine von vielen Seiten gemachte Beobachtung, daß emaillierte Gegenstände durch längeres Liegen eine Zunahme der Trübung erfahren. Leider existieren über diese interessante Erscheinung keinerlei exakte Messungen. Es ist aber nicht von der Hand zu weisen, daß eine solche Erhöhung der Trübung als Folge eines langsamen Kristallisationsprozesses eintritt.

3. Die Trübung basiert auf Entmischungerscheinungen dergestalt, daß bei höherer Temperatur unbegrenzte Löslichkeit aller Glasbestandteile ineinander besteht, während bei tieferer Temperatur nur beschränkte gegenseitige Löslichkeit herrscht. Ist die Schmelze solcher Gläser genügend zähflüssig, so erfolgt die Entmischung in Form kleinster Glaströpfchen, ähnlich einer milchigen Emulsion⁶⁷. Da die Entmischung von einer Heterogenität der Schmelze auch in bezug auf den Brechungs-exponenten begleitet ist, erscheint sie trüb und undurchsichtig. In solcher Emulsionsform können beispielsweise Trübungen zustande

kommen aus borsäure- und bleioxydhaltigen Gläsern. Es ist auch nachgewiesen, daß die durch Knochenasche bewirkten Trübungen auf solche Emulsionsbildung zurückzuführen ist⁶⁸.

4. Der Glas- oder Emailfluß enthält als disperse Phase Gasbläschen in feinsten Verteilung. Die Natur der eingeschlossenen Gase ist noch unbekannt. Aus Untersuchungen, die an Gläsern vorgenommen wurden, kann man schließen, daß es sich um Kohlenoxyd, Sauerstoff, Stickstoff, schweflige Säure, Luft oder Wasserdampf handeln muß. Wahrscheinlich sind stets mehrere dieser Gase nebeneinander vorhanden. Diese Trübungsform hat man bis jetzt kaum beachtet, trotzdem in der Literatur die Anwesenheit solcher Gasbläschen längst festgestellt und Hinweise darauf enthalten sind.

Die Trübungen der technischen Emails sind in fast allen Fällen Kombinationstrübungen, d. h. sie entstehen aus dem Zusammenwirken mehrerer trübender Faktoren. Am häufigsten erscheinen wohl die Kombinationen von 1, 2 und 4.

Wichtig für das Trübungsphänomen, insbesondere bei Trübung durch Entglasung oder Gasbläschen, ist die Zähigkeit des Emailflusses. Zähflüssige Emails verhindern das Wachstum der kleinen Kristallite zu größeren, nicht mehr trübenden Aggregaten und unterbinden die Vereinigung der kleinen Gasbläschen zu großen Blasen.

Betrachten wir zunächst die Trübung durch die sog. Trübungsmittel. Zwei physikalischen Bedingungen muß ein Stoff genügen, um in der Emailindustrie als Trübungsmittel brauchbar zu sein:

1. Der Brechungsexponent muß größer oder kleiner sein als der des Glasflusses. Je größer die Differenz der Brechungsexponenten, desto größer ist nach Haber⁶⁹ die Trübungskraft des an und für sich durchsichtigen Trübungsmittels.

2. Das Trübungsmittel muß bei feinsten Verteilung eine möglichst beschränkte Löslichkeit im Emailfluß aufweisen oder aber bei höherer Temperatur gelöste Anteile müssen sich beim Abkühlen möglichst vollständig wieder ausscheiden.

Beiden Bedingungen entsprechen in weitgehendem Maße die Oxyde der Elemente der vierten Gruppe und einiger Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems, die durch ihre im amphoteren Charakter begründete Reaktionsträgheit eine geringe Löslichkeit im Emailfluß zeigen und deren Brechungsexponent beträchtlich höher ist als der des Glases. Die Zusammenstellung der Brechungsexponenten auf S. 47 läßt dies deutlich ersehen.

Den höchsten Brechungsexponenten weisen also Titansäure und Antimontrioxyd auf. Beide sind auch ausgezeichnete Trübungsmittel. Antimontrioxyd, und in noch weit höherem Maße die fünfwertigen Antimonverbindungen werden schon seit vielen Jahren als solche ver-

Tabelle 11.

| | n_D | | n_D |
|------------|-------|----------------|---------|
| Zinnoxid | 2,04 | Titandioxyd | 2,5—2,7 |
| Zirkonoxid | 2,40 | Cerdioxyd | 2,0—2,2 |
| | | Antimontrioxyd | ~ 2,6 |

wendet, während Titansäure noch nicht zu Bedeutung gelangen konnte. Neben diesen eigentlichen Trübungsmitteln verwendet man in der Emailindustrie sog. Vortrübungsmittel, und zwar als solche ausschließlich Fluoride. Trübungen durch Fluoride, die auf Ausscheidungen aus dem Glasfluß beruhen, sind seit Jahrzehnten bekannt. Lange Zeit war man sich über ihre chemische Natur im unklaren. Erst in den letzten Jahren haben Agde und Krause⁷⁰ auf Grund mikroskopischer und röntgenspektroskopischer Messungen nachgewiesen, daß die trübenden Ausscheidungen aus Natriumfluorid, Kalziumfluorid resp. Gemischen beider in wechselndem Verhältnis bestehen. Da aber die Brechungsexponenten beider Stoffe sich nur wenig von dem Brechungsexponenten des Glases unterscheiden (CaF_2 : $n_D = 1,435$; NaF : $n_D = 1,33$), so könnte die durch solche Ausscheidungen bewirkte Trübung nach der allgemeinen Theorie nur verhältnismäßig gering sein, wenn sie nicht im Einzelfall durch Trübungen anderer Art überlagert wird.

Die Erklärung der Trübung durchsichtiger Medien durch eingeschlossene Gasbläschen taucht zuerst bei der Erscheinung der milchigen Undurchsichtigkeit gewisser Feldspatsorten und des Nephelins auf. Dieselbe wurde von Sorby⁷¹ auf „gas cavities“ zurückgeführt. Auch in der emailtechnischen Literatur taucht die Beobachtung von Gasbläschen mehrfach auf. In den meisten Fällen glaubte man darin die Ursache der Trübungen durch die Fluoride zu erkennen, aber auch unabhängig von diesen Erklärungsversuchen wurden Beobachtungen von Gaseinschlüssen im Email häufiger beschrieben. So liegen z. B. Beobachtungen von Vielhaber⁷² vor, der Gasbläschen in großer Menge in allen Deckemails vorfand und ihre Größe zu 0,001—0,005 mm Durchmesser feststellte. Auch Staley⁷³ konnte diese Trübungen durch Gasbläschen, insbesondere an Mattglasuren, beobachten. Er ist der Ansicht, daß Gasbläschen bei allen technischen Trübungen bis zu einem gewissen Grade mitspielen. Vielhaber behauptet, daß bei vielen Emails die Gasbläschen die Hauptträger der Trübung sind. Außer dieser direkten Feststellung ist auch aus der Patentliteratur⁷⁴ zu entnehmen, daß die in zahlreichen Fällen wahrnehmbaren, besonders starken Trübungen bei Zusätzen mancher Stoffe zu den üblichen Trübungsmitteln auf einer Verstärkung des Trübungseffektes durch Gasentwicklung beruhen. Die chemische Natur der in allen technischen Emails anscheinend bemerkbaren Gasbläschen scheint vielfach verkannt worden zu sein. Gerade im Hinblick darauf, daß die Bläschen vorzugsweise bei fluoridhaltigen Emails beobachtet wurden, glaubte man sie als Fluorbläschen oder als Bläschen von SiF_4 ansprechen zu können. Eine andere Deutung hat ihnen Staley gegeben, der sie sich aus den Resten unersetztter Karbonate entstanden dachte. Bei den Gläsern sind wir durch eine Reihe vorzüglicher Untersuchungen von Washburn⁷⁵ und seinen Mitarbeitern über die Natur der eingeschlossenen Gase orientiert. Sie bestehen nach diesen Unter-

suchungen vorzugsweise aus Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, die wohl ausschließlich aus den Komponenten des Glassatzes Salpeter, Soda, Mennige stammen. Auch bei den Emails liegen Angaben vor, die die Entstehung der Gasbläschen aus den Rohmaterialien der Emailfritten erklären könnten. Mehrfache Mitteilungen⁷⁶ besagen, daß insbesondere der in den Emailsätzen befindliche Salpeter sich nicht vollständig zersetze, sondern sogar noch beim Einbrennen in der Muffel oxydierend wirke. Es handelt sich dabei wohl um die Zersetzung des primär entstandenen Nitrits, die sehr viel langsamer verläuft als die des Salpeters. Nach dieser Angabe müßten die Bläschen vorzugsweise aus Sauerstoff und Stickstoff bestehen. Auch Sulfate, die in geringer Menge unzersetzt im Glasfluß löslich sind, könnten als Gasquellen angesprochen werden. Bemerkenswert ist allerdings, daß Agde und Krause⁷⁷ bei ihren gut durchgeschmolzenen Gläsern und Emails, deren Trübung sie durch Anlaufenlassen erzielten, die Anwesenheit von Gasbläschen nicht feststellen konnten. Dies läßt die Entstehung derselben durch Zersetzung der Reste von Karbonaten, Sulfaten und Nitraten mehr in den Hintergrund treten und als Entstehungsursache die Veränderungen der Emails im Fabrikationsgang, insbesondere beim nassen Auftrag, erscheinen.

Ein Hinweis, daß diese Gasbläschen Wasserdampfbläschen darstellen sollen, stammt von Landrum⁷⁸. Aber auch Vondraček⁷⁹ wies darauf hin, daß der Unterschied in der Trübung zwischen reinem Zirkonoxyd und den nach D. R. P. 283792 hergestellten Produkten auf den besonderen Eigenschaften der letzteren beruhen müsse. Einige Patente⁸⁰ heben auch die besondere Qualifikation von wasserhaltigem Zinnoxidhydrat oder Zirkonoxidhydrat als Trübungsmittel hervor. Nach den Arbeiten von van Bemmelen⁸¹ handelt es sich bei solchen Hydraten um Hydrogele, die unter der Wirkung des Alkalis ihren Wassergehalt je nach Art und Dauer der Erhitzung mehr oder weniger rasch abgeben. Manche halten auch durch Oberflächenkräfte Reste von Wasser bis zur Glühhitze fest.

Eine Deutung der chemischen Natur der Bläschen könnte auch aus den Beobachtungen von Cook⁸² über die Löslichkeit des Emails im Wasser gefolgert werden. Der genannte Autor fand, daß alle Emails beim Mahlen mit Wasser mehr oder minder große Mengen an Alkali und Borax an das Mühlenwasser abgeben. Besonders ersteres beeinflusst die Wasserabgabe der gelartig gelösten Trübungsmittel. Außerdem geht es beim Einbrennen der Emails mit den Silikaten unter Wasserabspaltung wieder in Reaktion. Auch der zur Mühle gesetzte Ton könnte vielleicht bis zu einem gewissen Grade ebenfalls als wasserabgebendes Agens in Funktion treten.

Bei der Betrachtung der gasentwickelnden Vorgänge muß auch die zur Entwicklung zur Verfügung stehende Zeit in Erwägung gezogen werden, ebenso die Zähigkeit der erweichenden Emailflüsse. So wird oft die kurze Einbrennzeit nicht genügen, alle Gasbläschen vor dem Erweichen des Emails entweichen zu lassen, so daß Reste als disperse Phase suspendiert bleiben können. Dies könnte insbesondere dann geschehen, wenn ein langes Erweichungsintervall ein Festhalten der Gasphase bedingt, und eine hohe Viskosität der Schmelze die feine Verteilung derselben aufrechterhält.

Mit dem Auftreten von Gasbläschen in der Emailschmelze rückt meines Erachtens auch die Trübung der Fluoride in ein etwas anderes Licht. Es besteht nach den Arbeiten von Agde und Krause kein Zweifel darüber, daß die ausgedehnten Kristallite von Natriumfluorid bzw. Kalziumfluorid schon an sich trübend wirken. Die Intensität der Trübung in den aufgebrannten Emails kann aber dadurch gesteigert sein, daß diese festen Ausscheidungen zu Ansatzstellen für die aus den Emails sich entwickelnden Gasbläschen und so sekundär zu

Trägern einer Trübung werden, die sie primär infolge der verhältnismäßig geringen Differenz der Brechungsexponenten nicht in so hohem Grade bewirken können.

Die Trübung der Emails durch Gasbläschen wird mit Absicht in den englischen Patenten Nr. 297724/25 durchgeführt. Die Emails werden getrübt durch die Erzeugung fein zerstreuter Gasblasen, die während des Aufbrennens durch Zersetzung von Substanzen organischer oder anorganischer Natur entstehen. Als solche gasliefernden Stoffe können Ameisensäure und ihre Salze, Essigsäure, Naphthol, Benzidin und andere angewendet werden. Auch anorganische Substanzen in löslicher oder kolloidaler Form können als Träger der Gaserzeugung dienen. Die Gasbläschen können auch durch chemische Reaktion zwischen organischen Substanzen und Oxydationsmitteln, z. B. Salpeter, erzeugt werden.

Passiert ein Lichtstrahl ein optisch dichteres Medium, so tritt neben der Brechung und seitlichen Zerstreuung auch eine mehr oder minder starke Absorption des Lichtes ein. Erstreckt sich diese gleichmäßig auf alle Lichtwellen des weißen Lichtes, so erscheint als Folge derselben nur eine allgemeine Schwächung des Lichtes, der Körper erscheint uns nicht mehr weiß, sondern grau, bei völliger Absorption des Lichtes sogar schwarz. Werden aber aus der das weiße Licht bildenden Farbkomposition nur Lichtstrahlen bestimmter Wellenlängen absorbiert, so spricht man von auswählender oder selektiver Absorption. Wir empfinden solche selektiv absorbierenden Körper nicht mehr weiß oder grau, sondern bunt gefärbt, und sprechen nicht mehr von „Trübungsmitteln“, sondern von „Farbkörpern“. Wird ein solcher Farbkörper in das Email eingelagert, so erscheint uns dieses nicht weiß, sondern farbig getrübt. Für diese farbige Trübung gilt sinngemäß alles, was über die Weißtrübung gesagt wurde, nur daß es sich nicht mehr auf das weiße Licht in seiner Gesamtheit bezieht, sondern auf die durch den Körper aus dem gesamten Spektrum ausgeschnittene Reststrahlengruppe. Für die Deckfähigkeit dieser Farbkörper ist neben der Differenz der Brechungsexponenten von Farbkörper und Glasfluß die Teilchengröße und der Grad der Polydispersität maßgebend. Besitzt das Email außer der farbigen noch eigene Trübung, sei es durch absichtlich zugesetzte Trübungsmittel, sei es durch Ausscheidung von Gasbläschen, so wird die auswählende Absorption des Farbkörpers noch überlagert durch eine Komponente reiner Weißtrübung, die Farbe wird aufgehellt. Man macht von dieser Erscheinung praktisch vielfach Gebrauch, indem man zu intensive Farben durch die Weißtrübung gewissermaßen verdünnt. Andererseits sucht man aber auch um intensive Farbwirkung bei geringem Aufwand an Farbkörpern zu erhalten, diese Weißkomponente nach Möglichkeit auszuschließen dadurch, daß man ungetrübt, d. h. transparente Emails als Farbemails zur Anwendung bringt.

Trübungen stellen strenggenommen auch die sog. „Anlauffarben“ dar, die in Gestalt von Rubingläsern resp. Rubinemails Anwendung

finden. Es kommen für emailtechnische Zwecke in der Hauptsache Goldrubingläser in Frage. Sie stellen nach den Untersuchungen von Zsigmondy⁸³ kolloidale Lösungen von elementarem Gold in Emailflüssen, meist Bleigläsern, dar. Das goldhaltige Email ist nach dem Schmelzen völlig klar und höchstens schwach gelb gefärbt. Es enthält das Gold in gesättigter Lösung in molekulardisperser Form. Erst beim Erhitzen läuft das Email rot an. Die Färbung beruht auf einer Vergrößerung der sich zunächst unsichtbar ausscheidenden Goldteilchen. Die verschiedenen Anlauffarben sind durch die Teilchengröße des Goldes bedingt. Mit steigender Größe der Teilchen wandert die Lichtabsorption derselben vom kurzwelligen gegen das langwellige Ende des Spektrums. Die Teilchengröße des Goldes in den schwach rosa angelaufenen Gläsern beträgt nach den Untersuchungen von Zsigmondy und Siedentopf⁸⁴ ungefähr $5 \cdot 10^{-6}$, in den braun gefärbten Rubingläsern ca. $150 \cdot 10^{-6}$ mm. Letztere Teilchengröße fällt also bereits in das Gebiet der mikroskopisch auflösbaren Trübungserscheinungen ($0,1 - 0,2 \cdot 10^{-3}$ mm), während die rosa gefärbten Rubinemails ultramikroskopisch getrübt Gläser darstellen. Die Rubinemails bilden ein Analogon zu den durch teilweise Entglasung getrühten Emails.

c) **Die auswählende Absorption.** In diesem Abschnitt wollen wir die optischen Gesetze bei Emails betrachten, die nicht durch mechanisch eingelagerte oder kristallinisch ausgeschiedene Farbkörper farbig getrübt, sondern durch im Glasfluß aufgelöste Oxyde in ihrer ganzen Masse homogen gefärbt sind. In erster Linie gehören hierher die gefärbten Emailflüsse, die unter dem Namen „Majolikaemail“ in der Industrie der emaillierten Öfen eine große Rolle spielen. Sie dienen zum Überdecken ganzer Flächen von weißem Email und lassen sich vergleichen mit dem in der Einleitung bereits erwähnten „email translucide“. Weiter sind die zahlreichen farbigen transparenten Schmuckemails hierher zu rechnen. Außerdem gehören zum Teil hierher die Gruppe der Emails, die man unter dem Namen Schmelzfarben zum Dekorieren weißer oder farbiger Flächen benutzt, und die die färbenden Oxyde mit einem Glasfluß gemischt enthalten, in welchem sie beim Einbrennen teilweise oder völlig in Lösung gehen. Die Gesetzmäßigkeiten kommen aber auch mehr oder minder bei allen Farbemails zur Wirkung, da auch bei diesen die Oxyde stets zum Teil in Lösung gehen, so daß die endgültige Färbung aus dem Zusammenwirken des getrühten und gefärbten Glasflusses entsteht.

Die Färbung eines Glasflusses kommt dadurch zustande, daß durch gelöste Oxyde, Silikate oder Borate verschiedener Metalle nur noch gewisse Spektralfarben das Glas ungehindert passieren können, während andere absorbiert werden. Meist ist es nicht eine einzelne Farbe, die verschluckt wird, sondern die Absorption erstreckt sich auf mehr

oder minder große Spektralbezirke. Vielfach tritt Absorption auch an den Enden des Spektrums ein, während dazwischenliegende Teile desselben ungehindert passieren. Die Farbe des Glasflusses stellt bei Durchlässigkeit in mehreren Teilen des Spektrums ein Gemisch aus den farbigen Strahlen dar, die aus dem ursprünglichen weißen Lichtbündel ausgeschnitten sind.

Ganz allgemein kann man für die Färbungen durch verschiedene Metalloxyde folgende Regeln aufstellen:

- Violett färben: Manganoxyd mit wenig Kobaltoxydul,
Nickeloxyd mit sehr wenig Kobaltoxydul.
- Blau färben: Kobaltoxydul, Kupferoxyd.
- Grün färben: Eisenoxydul, Kupferoxyd, Chromoxyd u. a.
- Gelb färben: Eisenoxyd und andere seltene Oxyde.
- Rot färben: Kupferoxydul.

Die genaue Definierung der Farbdurchlässigkeit solcher Gläser und Emails geschieht durch die Absorptionskurven für die verschiedenen Wellenlängen des Lichtes, die beispielsweise für einige häufig in Majolikaflüssen und Schmuckemails eingeschmolzene Oxyde in den folgenden Abbildungen 12 und 13 nach Zsigmondy⁸⁵ dargestellt sind.

Kobaltoxyd. Die stärkste selektive Absorption unter den weniger seltenen Elementen bewirkt die Einschmelzung von Kobaltoxyd in Gläser. Schon bei einem Gehalt derselben von 0,1% CoO übertrifft die Absorption diejenige aller anderen Oxyde selbst bei ganz erheblich höheren Zusätzen derselben. Wie aus der Kurve ersichtlich, absorbiert Kobaltglas außerordentlich stark in den Spektralbezirken Orange, Gelb und Grün, während es Durchlässigkeit im äußersten Rot und Violett besitzt. Kobaltgläser zeigen also ein stark rotstichiges Violett als Färbung. Wie bei allen anderen Oxyden hängen die Absorptionskurven stark von der Art der Grundgläser ab.

Chromoxyd. Hier bedarf es, um erhebliche Absorption zu erreichen, viel höherer Zusätze an Oxyd zum Glasfluß, als dies bei Kobaltoxyd der Fall ist. Mit Chrom gefärbte Glas- und Emailflüsse zeigen ausgeprägte Absorptionsmaxima in Gelb und Violett, während ein Gebiet höchster Durchlässigkeit im Grün liegt.

Kupferoxyd. Die Erreichung merklicher Absorption ist an noch größere Zusätze als bei Chromoxyd geknüpft. Mit Kupferoxyd gefärbte Emails besitzen ein Absorptionsminimum in Violett, während im Gegensatz zum Kobaltoxyd die Absorption im Rot vollkommen ist. In Gläsern, verschiedenster Zusammensetzung liegt nach Zschimmer⁸⁶ das Maximum der Lichtdurchlässigkeit bei einer Wellenlänge von 500 $\mu\mu$. Die Lichtwellen um 650 $\mu\mu$ werden fast restlos absorbiert. Die Lichtdurchlässigkeit im Grün hängt in besonders hohem Maße von der Art des

Glases ab. Diese starke Beeinflussung der Färbungen durch das Grundglas wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß Kupferoxyd in Form der verschiedensten, sowohl einfacher als auch komplexer Ionen in Lösung gehen kann.

Nickeloxyd, das gelegentlich bei der Herstellung von Majolikaemails verwendet wird, bewirkt hohe Durchlässigkeit in Rot und Violett. Auch diese Färbung ist von der Art des Grundglases stark abhängig. Bei

Manganoxyd ist es schwer, bestimmte Färbungen zu erzielen, da das Mangan je nach der Art des Einschmelzens mit ganz verschiedener Oxydationsstufe in das Email eingeht. Mangangläser zeigen im allgemeinen ein Absorptionsmaximum in Grün, während sie im roten, blauen und violetten Teil des Spektrums Durchlässigkeit besitzen. Der Verlauf

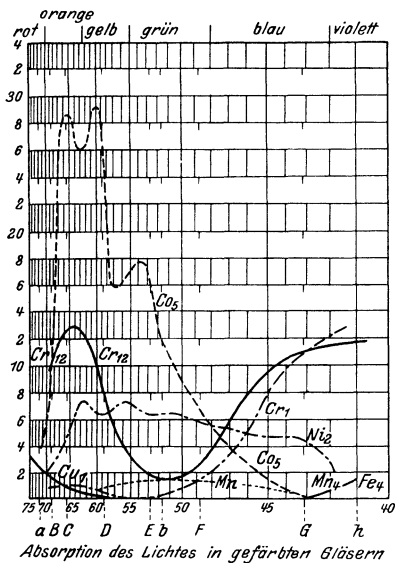


Abb. 12.

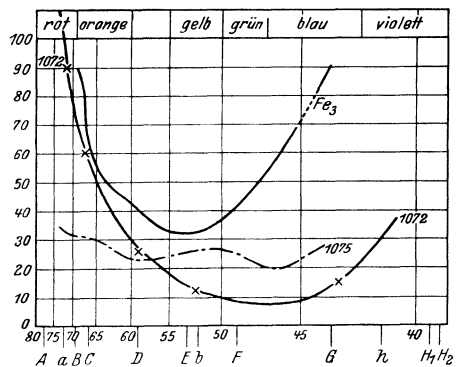


Abb. 13.

der Absorption ist von der Art des Grundglases stark abhängig und z. B. bei kalihaltigen Gläsern ganz anders als bei natronhaltigen.

Eisenoxyd. Noch komplizierter als bei Manganoxyden sind die Verhältnisse bei Eisenoxyd, das ebenfalls in den verschiedensten Oxydationsstufen die verschiedensten Färbungen im Glasfluß erzeugt. Je nach den Verhältnissen des Schmelzofens erhält man Färbungen des Eisenoxyduls oder des Eisenoxydes, meist liegen wohl die Färbungen aller Eisenoxyde nebeneinander vor. Eisenoxyd zeigt ein Absorptionsminimum in Gelb, während das Oxydul ein solches im blaugrünen Teile des Spektrums besitzt.

Diese Absorptionskurven geben auch die Erklärung für Erscheinungen, von denen man gelegentlich in der Emailindustrie Gebrauch macht, die sich aber auch andererseits bei Farbemails störend bemerkbar machen können. Betrachtet man (Abb. 12 und 13) z. B. die Kurven des

Manganoxydes und des Eisenoxyduls (1072), so fällt auf, daß die eine gewissermaßen das Spiegelbild der anderen darstellt. Es werden also beim Übereinanderlegen eines Manganglases und eines Eisenoxydulglases die von ersterem vorzugsweise durchgelassenen Strahlen von letzterem absorbiert, so daß es wieder zu einer gleichmäßigen Absorption des Lichtes entsprechend Kurve 1075 kommt. Das System erscheint demgemäß wieder farblos, aber die Entfärbung wird auf Grund einer erheblichen Schwächung des Lichtes im ganzen erzielt, und wir erhalten ein abgeschwächtes in seiner Intensität vermindertes Weiß, also ein Grau. Auf diesen Vorgang, den man subtraktive Entfärbung nennt, muß beim Aufbau von Majolikaemails, die neben Braunstein auch Eisenoxydzusätze erhalten, geachtet werden, wenn nicht gelegentlich Mißerfolge auftreten sollen.

Im Anschluß an diese Erscheinung soll auch das Wesen der additiven Entfärbung, von der ebenfalls von der Emailindustrie hin und wieder Gebrauch gemacht wird, kurz dargelegt werden. Sie beruht darauf, daß eine bestimmte Farbe durch Hinzufügen einer Komplementärfarbe zu Weiß ergänzt wird. So ergänzt beispielsweise das Blau des Kobaltemails das Gelb eisenhaltiger Emails zu Weiß. In Wirklichkeit erhält man allerdings auch hierbei kein Weiß, sondern ebenfalls ein Grau. Da bei diesem Vorgang die Entfärbung durch Addition eng nebeneinanderliegender Farben entsteht, wird sie mit additiver Entfärbung bezeichnet⁸⁷.

Fast völlig unerforscht sind die Auslöschungserscheinungen bei Kombinationen färbender Oxyde. Außer wenigen qualitativen Angaben ist darüber fast nichts bekannt. Diese Verhältnisse haben besondere Bedeutung für schwarze Emailflüsse, bei denen durch Zusammenwirken verschiedener Oxyde eine Absorption in allen Spektralgebieten erzielt wird. Aber auch für die Herstellung von Gläsern ganz bestimmter Farbtonungen wäre die Kenntnis der Absorptionsverhältnisse mehrerer Oxyde und deren gegenseitige Beeinflussung von Wichtigkeit.

Der Einfluß der Grundgläser wurde schon bei den einzelnen färbenden Oxyden andeutungsweise erwähnt. Systematische Untersuchungen darüber liegen beim Email nicht vor, wahrscheinlich sind die Verhältnisse aber analog wie bei den Bleigläsern, bei denen nach Fedotieff⁸⁸ als allgemeine Gesetzmäßigkeit gilt, daß beim Austausch der Alkalien mit zunehmendem Atomgewicht des Alkalimetalls die Färbungen des Glases vom roten zum violetten Teile des Spektrums wandern. Gesetzmäßigkeiten beim Austausch anderer Glasbestandteile sind wenig ausgeprägt, jedenfalls genügen die bisherigen Untersuchungsergebnisse nicht, solche mit Sicherheit aufzustellen.

Zu der schon besprochenen farbigen Trübung durch die Farbkörper tritt fast durchweg bei den Emails auch die selektive Absorption der gefärbten Emailflüsse. Infolge der Auflösung der Farbkörper entstehen

Farbgläser, und zwar fast durchweg in einer anderen Nuance als der die Trübung erzeugenden Farbkörper. Die selektive Absorption der letzteren wird daher durch die wechselnde Absorption der Gläser überlagert, und es kommen als Resultate von farbiger Trübung und Färbung bei verschiedenen Emailflüssen ganz verschiedene Farbtöne heraus. Die Verhältnisse bei Farbemails werden natürlich dadurch außerordentlich kompliziert, denn es ist ja bekannt, daß die Färbungen der Gläser nicht nur von der Oxydationsstufe der in ihnen gelösten Oxyde abhängen, sondern daß auch Ionen und undissoziierter Körper bezüglich der von ihnen erzeugten Färbungen ganz verschieden sind. Komplexionen weisen andere Färbungen auf als die Ionen des einfachen Körpers. Die Gesamtfärbung eines Emails kann daher bei einem und demselben Farbkörper unter Umständen eine ganz verschiedene sein, und zwar je nach der Löslichkeit des Farbkörpers oder seiner Einzelkomponenten im Email und je nach Art der sich bildenden Verbindungen. Diese Verhältnisse sind noch ganz unerforscht, vielfach kennt man noch nicht einmal empirische Regeln von allgemeiner Gültigkeit.

5. Chemische Eigenschaften des Emails.

Bei Betrachtung der chemischen Eigenschaften des Emails kann man sich ausschließlich auf die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und verdünnte Säuren beschränken. Der Angriff von Säuren höherer Konzentration kommt nur bei einer bestimmten Gruppe von Emails, den sog. säurefesten Emails, in Frage. Über diese liegen aber systematische Untersuchungen nicht vor. Bei den leicht schmelzenden Emails, insbesondere bei Bleiflüssen, kommt zur Einwirkung des Wassers in deutlich merkbarer Weise auch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft als Zerstörungsfaktor hinzu.

Entsprechend dem verhältnismäßig engen Anwendungsgebiet des Emails im Haushalt oder als säurebeständige Gefäße in der Industrie sind Bestimmungen der chemischen Widerstandsfähigkeit relativ selten und ermangeln vor allen Dingen in fast allen Fällen der exakten Bezugnahme auf die das Email aufbauenden Bestandteile. Meist wurden nur einfache Prüfungen mit verdünnter Essigsäure oder anderen Säuren an Emails vorgenommen, und man begnügte sich, die Menge des Gelösten bestenfalls in Bezugnahme auf die Größe der Oberfläche anzugeben. Dagegen liegen auf dem benachbarten Gebiet der Silikatindustrie, dem Glas, eine ganze Reihe systematischer Untersuchungen, insbesondere hinsichtlich der Auslaugbarkeit durch Wasser vor, die bei Emails völlig fehlen. Die viel ausgedehntere Verwendung des Glases machte die weitgehendere Untersuchung der Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und chemische Agenzien notwendig, und diese Untersuchungen führten auch zur Aufstellung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten und Beziehungen

zwischen Widerstandsfähigkeit und Aufbau der Gläser. Da diese ganz allgemeine Gültigkeit beanspruchen dürfen, sollen sie auch hier kurz dargelegt werden.

Zum Verständnis der Vorgänge, die sich bei der Zersetzung der Gläser abspielen, seien zunächst die Verhältnisse an dem einfachsten Glas, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ dem sog. Wasserglas, betrachtet. Die Auflösung dieses Silikates vollzieht sich ganz anders als die Auflösung eines im Wasser sich unverändert lösenden Körpers. Bei diesem enthält die Lösung den Körper in der gleichen Zusammensetzung wie im festen Zustande. Der Lösungsvorgang bedeutet also nur einen Übergang des festen Körpers in eine andere Phase. Auch eine evtl. Spaltung in Ionen ist keine Veränderung des Stoffes an sich. Man spricht von „kongruenter“ Löslichkeit. Ganz wesentlich verschieden von der Zusammensetzung des festen Wasserglases ist aber die Lösung desselben, und ganz anders gestaltet sich der Vorgang der Auflösung. Zunächst findet eine Zersetzung des festen Wasserglases statt und die entstehenden Produkte, Natronlauge und Kieselsäure, werden in unterschiedlicher Menge vom Wasser gelöst. Das Natron reichert sich in diesem an und kann dem festen Wasserglas schließlich völlig entzogen werden. Die Kieselsäure dagegen wird in viel geringerer Menge gelöst und bleibt teilweise als Skelett zurück. Die Auflösung dieses einfachsten Glases zeigt also schon die ganze Kompliziertheit des Lösungsvorganges, der bei Gläsern stets aus zwei Einzelvorgängen besteht. Zunächst setzt stets eine Quellung und Hydratisierung der Bestandteile und dann eine Spaltung des Glases ein, der die Auflösung der Spaltprodukte entsprechend deren Löslichkeit im Wasser folgt. Die Löslichkeit der Silikate ist also stets eine inkongruente. Die Spaltung der Silikate ist um so geringer, je höher das Verhältnis der Kieselsäure zum Alkali ist. Durch die Einführung anderer Oxyde wie CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 in Wasserglas wird der Vorgang der Auflösung qualitativ nicht geändert, nur quantitativ erfährt derselbe eine Veränderung derart, daß mit der Einführung dieser Oxyde die Resistenz der Gläser gegen den Angriff des Wassers sehr stark erhöht wird.

Entsprechend den Ausführungen über den Lösevorgang bei Wasserglas ist es nicht angebracht, bei Gläsern und Emails von einer „Auflösung“ zu sprechen, da man unter einer solchen strenggenommen das in Lösungsgehen eines Körpers in unveränderter chemischer Zusammensetzung, also kongruente Löslichkeit versteht. Die Zerstörung der Gläser und Emails ist, wie wir gesehen haben, kein reiner Lösungsvorgang, sondern eine „Auslaugung“, und es ist daher richtiger, statt von der „Löslichkeit“ von der „Auslaugbarkeit“ zu sprechen. Die Lösung eines Körpers ist nach oben begrenzt durch die sog. Sättigungskonzentration. Entsprechend dem ganz anders garteten Auslaugungs-

vorgang beim Glas gibt es keine gesättigte Lösung zwischen Gläsern und Wasser. Die Abgabe der Glasbestandteile an das Wasser hört in dem Moment auf, wo die Quellung und Hydratisierung ihr Ende findet. Dies ist nach einer gewissen Zeit bei allen Gläsern praktisch erreicht, obwohl die Lösung beispielsweise in bezug auf die gelösten Einzelbestandteile noch stark ungesättigt ist. Eine weitere Auflösung findet aber nicht mehr statt, da die ausgelaugten Glasverbindungen gegen weitere Einwirkung des Wassers resistent sind. In den allermeisten Fällen reicht sogar die zur Verfügung stehende Zeit nicht einmal aus, um die mögliche Auslaugung restlos durchführen zu können. Wir messen daher bei den Gläsern auch nicht den absoluten Wert der Auslaugbarkeit, sondern nur die innerhalb gewisser Zeit gelösten Mengen der Auslaugprodukte. Das Ergebnis unserer Untersuchungen ist also immer eine Funktion der Zeit, hat demgemäß die Dimensionen einer Geschwindigkeit. Diese ist aber ihrerseits ein Maßstab für die chemische Widerstandsfähigkeit und den Grad der Haltbarkeit eines Glases oder Emails, die letzten Endes auch den technischen und wirtschaftlichen Wert desselben bedingt.

Die Auslaugbarkeit eines Glases und Emails ist in erster Linie abhängig von der Art der aufbauenden Oxyde. Keppeler hat, um die Verhältnisse klarzulegen, angenommen, daß im Glase neben gebundenen auch noch freie Oxyde vorliegen (s. a. Rosenhain⁸⁹) und hat als Maß für die Auflösungsfähigkeit die Affinität des Wassers zu diesen Oxyden angenommen. Als Maß der freien Energie bei der Hydratation der Oxyde betrachtet er der Einfachheit halber die Hydratationswärme, d. h. diejenige Wärme, die bei der Vereinigung des Metalloxydes mit Wasser unter Bildung von Hydroxyd frei wird. Diese Hydratationswärme beträgt bei Kaliumoxyd 42100, bei Natriumoxyd 35000, bei Kalziumoxyd 15500, bei Magnesiumoxyd 5400 Cal pro Molekül und wird schließlich bei Zinkoxyd negativ. Sofern also diese Oxyde in Gläsern und Emails unverbunden vorliegen, wird bei molekular gleichartig zusammengesetzten Gläsern und Emails die Stärke des Wasserangriffes in obiger Reihenfolge abnehmen, wenn man ein in der Reihe weiter vorn stehendes Oxyd durch ein weiter hinten stehendes ersetzt. Aber auch für gebundene Oxyde wird diese Regel weitgehend gelten, denn auch sie werden in ungefähr dem Ausmaße durch Hydrolyse aus ihren Verbindungen frei gemacht, wie es durch die obige Reihenfolge der Hydratationswärme gegeben ist. Denn der Vorgang der Hydrolyse hängt mit der Größe der Hydratationswärme eng zusammen.

Aber diese Veränderungen der Gläser und Emails durch die Hydratbildung der Oxyde ist doch nur ein Teil des gesamten Auslaugungsvorganges. Derselbe wird in gleicher Weise auch durch die verschiedene Löslichkeit der Oxyde an sich bestimmt. Höhere Löslichkeiten bedingen größere Konzentrationsunterschiede in den einzelnen Schichten

der Lösung und erhöhen dadurch die Geschwindigkeit der Diffusion, welche die Oxyde schnell vom Glase wegbefördert und dadurch neue Lösungsmöglichkeiten schafft. Je löslicher also ein Oxyd sein wird, um so höher wird die Auslaugungsgeschwindigkeit eines dieses Oxyd enthaltenden Glases oder Emails sein. Die glasbildenden Oxyde stehen aber in bezug auf Wasserlöslichkeit in gleicher Reihenfolge wie in bezug auf Hydratationswärme, so daß als allgemeine Regel aufgestellt werden kann: Bei Gläsern, die nach gleichem Molverhältnisse zusammengesetzt sind, ist die Löslichkeit der aufbauenden Oxyde von bestimmendem Einfluß auf die Auslaubarkeit des Glases überhaupt. Die zahlreichen Versuche, die auf dem Gebiete des Glases von den verschiedensten Forschern durchgeführt wurden, haben diese Gesetzmäßigkeit, die Keppeler⁹⁰ aufgestellt hat, bestätigt. Allerdings bestehen auch Ausnahmen insbesondere in bezug auf ZnO. Hier scheint nur bei bestimmter Konzentration ein Maximum in bezug auf chemische Resistenz zu bestehen.

Mit der Zunahme des Gehaltes an Kieselsäure in Gläsern und Emails sinkt die Auslaubarkeit derselben beträchtlich, denn die Kieselsäure wirkt sowohl als Verdünnungsmittel für eventuell vorhandene freie Oxyde, andererseits verschiebt sie aber auch gemäß dem Massenwirkungsgesetz das chemische Gleichgewicht zugunsten undissoziierter Silikate, die meist erheblich schwerer angreifbar sind als die durch Dissoziationen entstandenen Spaltstücke. Es ist auch eine allgemein bekannte Tatsache, daß Gläser und Emails um so resistenter gegen chemischen Angriff sind, je höher der Kieselsäureanteil in ihnen ist. Aber auch die Kieselsäure ist nicht unangreifbar. Manche Säuren, insbesondere aber Alkalien lösen die als Gel ausgeschiedene SiO_2 und machen der lösenden Flüssigkeit den Weg zu dem Inneren der Gläser frei.

Die besonders in den Emails sehr wichtige Borsäure verschlechtert, wenn sie an Stelle von Kieselsäure tritt, nach den Untersuchungen von Keppeler und Ippach⁹¹ in allen Fällen die Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen chemischen Angriff. Nach den Angaben der Genannten werden sogar mit wachsendem Borsäuregehalt auch andere Oxyde in höherem Grade aus den Gläsern herausgelöst. Es ist dies dadurch erklärlich, daß die Borsäure durch ihr Verschwinden gewissermaßen dem Wasser den Weg zu den Oxyden der Gläser und Emails frei macht. Wir sahen auch schon bei der Besprechung der Trübungserscheinungen, daß nach den Untersuchungen von Cook beim Mahlen der Emails an das Mühlenwasser ganz erhebliche Mengen Borsäure und Alkali abgegeben werden. Borsäure ist also bei Gläsern und Emails, wenn sie an Stelle von Kieselsäure eingesetzt wird, ein für die chemische Widerstandsfähigkeit nicht sehr günstiger Bestandteil. Ihre Verwendung ist bei den üblichen Gebrauchsemails auch nur dadurch begründet, daß

sie die Schmelzbarkeit derselben bei niederen Temperaturen mit bedingt. Bei säurefesten Emails, bei denen in erster Linie nicht niedere Schmelzbarkeit, sondern hohe chemische Resistenz verlangt wird, wird Borsäure nur in geringem Umfang verwendet. Als Richtlinien für das Maß ihrer Anwendung kann vom chemischen Standpunkt aus gesagt werden, daß sie nur insoweit angewendet werden soll, als sie die Verarbeitungsmöglichkeit der Gläser und Emails innerhalb der durch andere Umstände gezogenen Temperaturgrenzen ermöglicht.

Neben den Beeinflussungen der Löslichkeit durch die Art der im Glas vorliegenden chemischen Verbindungen kommt es bei Gläsern und Emails sicher auch zu räumlichen Schutzwirkungen. In gewissen Fällen werden schwer lösliche Silikate leichter zersetzliche Verbindungen umschließen und vor Auslaugung schützen. Solche rein sterischen Schutzwirkungen dürften dann gegeben sein, wenn der schwer lösliche Anteil in großer Konzentration vorliegt und damit den leichter löslichen völlig umhüllt. Bei solchen Gläsern ändert sich die Auslaugbarkeit oft ganz sprunghaft mit der Zusammensetzung, wenn nämlich in dem Schutzgitter der resistenten Gläser eine Lücke klafft, die der auslaugenden Flüssigkeit den Weg zum leichter löslichen Anteil freigibt. Tammann⁹² hat mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung Schutzwirkungen dieser Art, allerdings bei Körpern mit bestimmten Raumgittern sogar quantitativ erfassen können.

Es ist nach den Gesetzen der physikalischen Chemie vorauszusehen, und auch allgemein bekannt, daß schlecht gekühlte Gläser höhere Auslaugbarkeiten als gut gekühlte aufweisen. Die Erklärung dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß durch die schnelle Abkühlung bei höherer Temperatur stabile Gleichgewichte festfrieren, also bei gewöhnlicher Temperatur metastabile Zustände in den Gläsern vorliegen. Das nachherige kurze Einbrennen auf dem zu emaillierenden Gegenstand selbst und die dann wieder folgende rasche Abkühlung ist nicht imstande, die Einstellung wahrer Gleichgewichte herbeizuführen, da diese Einstellung bei den Silikaten meistens sehr langsam erfolgt. Metastabile Verbindungen sind aber im allgemeinen sehr reaktionsfähig und bedingen in unserem Fall beträchtliche Erhöhung der Auslaugbarkeit. Diese Erscheinungen sind beim Email von besonderer Wichtigkeit, da es vom Gleichgewichtszustand sicher weiter entfernt ist, als das durch längeres Erhitzen und sorgsame Kühlung stabilisierte Glas. Man kann daher ganz allgemein annehmen, daß die technischen Emails infolge Mangels jeder Feinkühlung weniger widerstandsfähig gegen chemischen Angriff sind, als sie es zufolge ihrer Zusammensetzung eigentlich sein müßten. Sicher verdanken die säurefesten Emails auch einen Teil ihrer chemischen Resistenz der weitgehenden Feinkühlung, die sie im Fabrikationsgang erfahren. Den günstigen Einfluß guter Kühlung auf die

Auslaugbarkeit der Emails konnten eine ganze Anzahl von Beobachtern feststellen⁹³.

Schlechte Mischung der Rohmaterialien und schlechte Durchkrückung der Schmelze führen häufig zu Ungleichmäßigkeiten derselben. An einzelnen Stellen treten leicht zersetzliche Gläser auf, die vielfach nur lose in schwerer zersetzliche eingelagert sind. Bei der Auslaugung findet die Flüssigkeit durch Lücken in den schwer löslichen Gläsern den Weg zu den leicht löslichen und führt dieselben unter Zerstörung des ganzen Gefüges weg. So ist die bei manchen an sich zweckmäßig zusammengesetzten Emails oft ganz plötzlich auftretende hohe Säureauslaugbarkeit zu erklären.

Die Wirkung von Säuren und Alkalien in geringen Konzentrationen unterscheiden sich im allgemeinen nur quantitativ von denen des Wassers. Die höhere Wasserstoffionenkonzentration bewirkt allerdings bei Emails in den meisten Fällen eine größere Zersetzungsgeschwindigkeit der Silikate und demgemäß eine schnellere Angreifbarkeit der Emails als solcher. Außer diesen, in der Hauptsache auf die Metalloxyde sich beschränkenden Wirkungen der Säuren wirken manche, wie z. B. Phosphorsäure und Flußsäure, auch noch lösend auf die Kieselsäure ein und beschleunigen damit die Auslaugbarkeit so stark, daß sie bis zur völligen Zerstörung geht. Zur Prüfung der Auslaugbarkeit bedient man sich bei Gläsern meist reinen Wassers als Lösungsmittel. Bei Emails dagegen wird die Prüfung durchweg mit Säuren vorgenommen. Im Gegensatz zu Glas, wo die Einwirkungen von Säuren oft nicht einmal so tiefgehend sind, als die des Wassers, sind bei Emails die Wirkungen von Säuren besonders augenfällig. Auch in der Praxis bedingt nicht die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, sondern diejenige gegen verdünnte Säuren den wirtschaftlichen Wert zahlreicher Emails.

Theoretische Betrachtungen über die Auslaugbarkeit der Gläser und Emails lassen erkennen, daß diese in hohem Grade von der Größe der Oberfläche abhängt und darum zur quantitativen Wertung der Bezugnahme auf die dem Angriff ausgesetzte Oberfläche bedarf. Von den im folgenden zu besprechenden experimentellen Untersuchungen erfüllen die Arbeiten von Shaw⁹⁴ und Schauer⁹⁵, die ihre Resultate auf die Flächeneinheit bezogen, diese Bedingung. Leider sind die Versuche des zuletzt Genannten nicht an technischen, sondern an ziemlich willkürlich zusammengesetzten Emails durchgeführt, so daß sie nur allgemein orientierenden Wert besitzen. Die ersten Prüfungen der Emails auf Auslaugbarkeit durch Säuren dienten der Untersuchung auf Abgabe von Blei und Borsäure, die zur Prüfung der Unschädlichkeit emaillierter Geschirre vorgenommen wurde. Als lösende Flüssigkeit wurde die vom Bleigesetz vorgeschriebene 4proz. Essigsäure verwendet. Erst später wurde die Bestimmung der Säureauslaugbarkeit in der ausdrücklichen

Absicht vorgenommen, ein Kriterium für die Güte der Emails in chemischer Hinsicht zu besitzen. Die Wirkungen der Essigsäure in verschiedenen Konzentrationen äußert sich nach Landrum⁹⁶ dahin, daß eine Säure von 20% Gehalt maximale Lösungswirkungen aufweist, also als schärfste Prüfung für Haushaltsgeschirre gelten kann.

Die Landrumsche Arbeit wurde an einem in seiner Zusammensetzung bekannten amerikanischen Grayemail durchgeführt, das als Deckemail auf einem Grund ebenfalls bekannter Zusammensetzung lag. Bei Behandlung der mit diesem Email überzogenen Schüsseln mit Essigsäure verschiedener Konzentration wurden die in nachstehender Tabelle aufgeführten Gewichtsverluste festgestellt:

Tabelle 12.

| Essigs. Konz. % | Ausgel. Email mg | Ausgel. Email mg | Essigs. Konz. % | Ausgel. Email mg | Ausgel. Email mg | Essigs. Konz. % | Ausgel. Email mg | Ausgel. Email mg |
|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | 4,8 | 3,4 | 15 | 21,3 | 16,7 | 40 | 13,0 | 10,0 |
| 3 | 10,1 | 7,0 | 20 | 22,4 | — | 60 | 5,0 | 4,6 |
| 5 | 14,9 | 11,5 | 25 | 17,9 | 9,9 | 80 | 1,6 | 1,4 |
| 9 | 18,5 | 15,9 | 30 | 18,9 | 11,9 | 100 | — | — |

Trägt man die gefundenen Zahlen in graphischer Darstellung auf, so ist deutlich in beiden Versuchreihen das schon erwähnte, bei einer Konzentration von 20 % Essigsäure liegende Angriffsmaximum ersichtlich. Merkwürdig ist in beiden Fällen ein bei einer Konzentration von 25 % Essigsäure liegendes kleines, aber scharf ausgeprägtes Minimum der Angriffsstärke. Irgendeine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden.

Nach den Angaben von Orton⁹⁷ kann man die Emails je nach der Konzentration der Säuren, von der sie gerade korrodiert werden, klassifizieren. Nähere Angaben, die etwa zur Aufstellung von „Azidolyten“ d. h. Linien gleicher Säureangreifbarkeit führen könnten, fehlen leider. Bezüglich der Wirkungen einzelner Oxyde auf die Säurebeständigkeit gilt nach Shaw, daß bei Konstanthaltung aller anderen Bestandteile im Email die Einführung von Aluminiumoxyd die Auslaugbarkeit erniedrige und ein Gehalt an Borsäure sie erhöhe. Landrum kam in bezug auf Aluminiumoxyd gerade zum entgegengesetzten Resultat. Es fehlt also diesen Versuchen die Vergleichbarkeit, was augenscheinlich auf die Nichtberücksichtigung des Umstandes zurückzuführen ist, daß die Auslaugbarkeit mit mehr oder minder gutem Durchschmelzen, mit der Art der Kühlung und mit noch einer Reihe anderer Faktoren in engen Beziehungen steht und daß infolge der Verschiedenheit der Vorgeschichte der molekulare Aufbau der Emails und die Stabilität der entstandenen Körper trotz gleicher Rohmaterialien und gleicher chemischer Zusammensetzung ein ganz verschiedener sein kann. Shaw betonte zwar mit Recht die große Wichtigkeit der Homogenität der Emailschnmelzen, aber inwieweit in den Einzelfällen diese Homogenität bestand, ist selbstverständlich nicht fest-

stellbar. Wahrscheinlich ist die Beobachtung Shaws die richtige, denn nach den Angaben Keppelers⁹⁸ wirken bei den Gläsern schon geringe Zusätze von Aluminiumoxyd ganz wesentlich verbessernd auf die Haltbarkeit der Gläser ein, und zwar um so mehr, je weniger resistent das tonerdefreie Glas an sich ist.

Prüfungen der Emails mit anderen Säuren haben Shaw sowie Poste^{98a} durchgeführt, von denen der erstere die Lösewirkungen von Zitronensäure und Oxalsäure untersuchte, letzterer insbesondere Weinsäure und Zitronensäure in den Kreis seiner Betrachtungen zog. Shaw betrachtete für seine vergleichenden Versuche außerdem die Löslichkeit der Emails in 1proz. Schwefelsäure. Im Gegensatz zu den Wirkungen der Essigsäure, die bei bestimmten Konzentrationen maximale Angreifbarkeit aufweist, bleibt die Wirkung von Weinsäure und Zitronensäure oberhalb einer Konzentration derselben von 10% praktisch konstant. Ein vergleichendes Verfahren zur Bestimmung der Auslaugbarkeit bei verschiedenen Emails wandte Poste an, der ähnlich wie es bei Gläsern üblich ist, Emails genau definierter Korngröße mit den betreffenden Säuren während einer Versuchsdauer von 36 Stunden behandelte. Diese Methode scheint mir die geeignetste zur Klassifizierung der Emails in bezug auf Säurewiderstandsfähigkeit zu sein. Kerstan⁹⁹ zog Salzsäure und Salpetersäure, Schauer Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Weinsäure in den Kreis der Untersuchungen. Bei einem seiner Zusammensetzung nach relativ säurebeständigen Email bestand ein Maximum der Angreifbarkeit bei 25proz. Salzsäure und 35proz. Salpetersäure. Auch in bezug auf die Art der von verschiedenen Säuren aus dem Email herausgelösten Anteile bestehen gewisse Unterschiede. Manche Säuren lösen vorzugsweise borsäurehaltige Anteile, andere dagegen mehr die Alkalien. Deutlich sind auch die Unterschiede in der Angreifbarkeit plötzlich abgekühlter und langsam erkalteter Emails. Bei ersteren ist der Angriff ungleichmäßig und erheblich stärker als bei letzteren. In Übereinstimmung damit steht eine Angabe von Malinowsky¹⁰⁰, wonach luftgekühlte Emails wesentlich säurefester sind als wassergekühlte Fritten. Die schroffe Abkühlung durch Wasser läßt viel stärker Gleichgewichte höherer Temperatur, die durch kleinere Molekülgröße der Bestandteile der Gläser charakterisiert sind, „festfrieren“ und bedingt dadurch eine Instabilität der Emails gegenüber den Säuren. Dieser erhöhte Dissoziationszustand und die zu geringe Assoziation zu größeren Molekülkomplexen macht die erhöhte Angreifbarkeit verständlich. Aus den Untersuchungen von Schauer ergibt sich bezüglich der Stärke des Angriffs bei Anwendung verschiedener Säuren eine Reihenfolge, die mit dem Dissoziationsgrad der Säuren übereinstimmt. Bei Gläsern hat Keppeler die Beobachtung gemacht, daß die Kompositionen in der Nähe der Eutektika besonders geringe chemische

Widerstandsfähigkeit aufweisen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch bei Emails ähnliche Verhältnisse vorliegen. Die manchmal in einer Versuchsreihe ganz plötzlich auftretende geringe Resistenz gewisser Mischungen dürfte wahrscheinlich auf diese Erscheinung zurückzuführen sein.

Es wäre zweckmäßig, wenn man sich in der Emailindustrie bezüglich der Prüfung der Säurefestigkeit der Emails auf bestimmte Normen einigte. So könnte z. B. zur Normung von Kochgeschirren der Vorschlag¹⁰¹ gelten, dieselben durch Kochen mit 1 proz. Schwefelsäure zu prüfen. Shaw hat schon angegeben, daß ein Email, das pro Quadratzoll nur 0,008 g Gewichtsverlust bei dieser Behandlung zeigt, gegen gewöhnliche organische Gebrauchssäuren als beständig gelten könne. Abweichend von diesen Bestimmungsmethoden schlägt das amerikanische Normenbureau¹⁰² die Prüfung der Emails mit Zitronensäure als Norm vor.

Der Ersatz der Kieselsäure durch mehr oder minder große Mengen Borsäure wirkt selbstverständlich auch auf die Angreifbarkeit des Emails durch starke Säuren ungünstig ein. Nach den Untersuchungen von Turner und Winks¹⁰³ bleibt zwar der Angriff selbst konzentrierter Salzsäure auf Gläser, die etwa 2% Borsäure enthalten, nur gering. Er steigt langsam an bis zu Gehalten von ca. 10%, um dann aber bei höheren Borsäurezusätzen außerordentlich schnell zu wachsen. Bei Emails dürften die Angreifbarkeiten ähnlich und nur quantitativ verschieden sein.

Schilderemails sollen hauptsächlich gegen die Angriffe der Atmosphärien widerstandsfähig sein. Als ein Prüfverfahren wird die Behandlung solcher Emails mit feuchten Salzsäuredämpfen vorgeschlagen. Da das Verfahren aber eine zu scharfe Prüfung darstellt, dürfte es wohl kaum zuverlässige Vergleichswerte liefern.

Trockene Gase sauren Charakters, wie z. B. schweflige Säure, wirken auf unversehrtes Email nicht ein¹⁰⁴. Erst bei Gegenwart von Wasserdämpfen findet ein stärkerer Angriff durch gebildete Schwefelsäure statt.

Es ist eine Tatsache, daß Gläser und Emails an der Oberfläche größere Resistenz aufweisen als in der Tiefe. Nach den Vorstellungen Rosenhains soll sich dies dadurch erklären, daß die Oberfläche größere Moleküle enthält als das Innere der Gläser. Die großen Molekülkomplexe sind nach diesen Vorstellungen weniger angreifbar als die im Innern des Glases befindlichen kleineren Moleküle, in welchen zudem noch ungesättigte Bindungen vorherrschen sollen.

Wesentlich weniger widerstandsfähig als die gewöhnlichen Emails sind die Bleigläser, die als Schmuckemail oder als Majolikaemail eine große Rolle spielen. Die Verhältnisse dürften wohl ähnlich liegen wie bei den von Keppeler und Karmaus^{104a} durchgeführten Untersuchungen an Kaliblisilikatgläsern, wobei sich zeigte, daß die Säure-

löslichkeit von dem Verhältnis der Komponenten des Glassatzes stark abhängt. Die in bezug auf chemische Resistenz am günstigsten zusammengesetzten Gläser enthalten zwischen 38—45% SiO_2 , 7—15% K_2O und 48—52% PbO . Bleigläser, die einen zu geringen Gehalt an Kieselsäure aufweisen, werden schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt unter Abscheidung von Alkalikarbonaten, sie „schlagen aus“. Für die Grenzzusammensetzung der Gläser, bei denen solche Zersetzungerscheinungen nicht mehr auftreten, hat Keppeler¹⁰⁵ den Leitsatz aufgestellt: Rechnet man pro Mol Bleioxyd ein Mol Kieselsäure, so sind für jedes hinzutretende Alkalimol 6—8 Mole Kieselsäure in das Glas einzuführen. Die Keppelersche Beziehung läßt sich mathematisch durch die Formel ausdrücken: Prozent Alkali = $(79,4 - \text{Prozent Bleioxyd}) \cdot 0,26$. Eine ähnliche Formel hat Zschimmer¹⁰⁶ aufgestellt durch die Gleichung: Prozent Kaliumoxyd = $(76 - \text{Prozent Bleioxyd}) \cdot 0,27$. Diese Gleichungen geben auch Richtlinien für den Aufbau gegen Wasser und Kohlensäure widerstandsfähiger Majolikaemails. Inwieweit die in solche Emails noch eingeführte Borsäure Veränderungen der chemischen Widerstandsfähigkeit bedingt, die durch obige Beziehungen nicht erfaßbar sind, ist unbekannt. Sie dürften, falls man die Kieselsäure durch Borsäure ersetzt, in der Richtung geringerer Resistenz der entstehenden Gläser gegen chemischen Angriff liegen.

C. Systematik des Emails.

Das Email ist, wie schon zu Anfang dieses Kapitels ausgeführt, ein aus Silikaten, Boraten und Fluoriden aufgebautes Glas von verhältnismäßig niedriger Schmelzbarkeit und bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften, die durch die Art seiner Verwendung bedingt werden. Macht schon der Aufbau des Emails aus einer ganzen Anzahl von Oxyden eine große Zahl von Variationen der Zusammensetzung möglich, so läßt der Umstand, daß die verschiedenen Oxyde beim Aufbau der einzelnen Emails weitgehende zahlenmäßige Änderungen zulassen, die Anzahl der möglichen Kombinationen ins Ungemessene steigen. All diese unzähligen Emailrezepte stellen mehr oder minder brauchbare Versätze dar. Während der Praktiker vielfach geneigt ist, die einzelnen Rezepte als solche zu betrachten und die solchen Versätzen innewohnenden guten Eigenschaften als besondere Charakteristika gerade dieser speziellen Versätze zu werten, sieht der wissenschaftlich denkende Chemiker in diesen einzelnen Kombinationen und Variationen doch nur diskrete Punkte bestimmter Mischungsgebiete, innerhalb deren die für ein brauchbares Email erforderlichen Eigenschaften liegen. Sein Bestreben geht dahin, diese Mischungsgebiete abzugrenzen gegen Gebiete, innerhalb deren Gläser und Emails entstehen, die nicht mehr die von der

Praxis geforderten Qualitäten aufweisen. In den abgegrenzten Mischungsgebieten gibt es dann eine unendliche Anzahl von Einzelpunkten, und jeder dieser Punkte stellt ein brauchbares Email dar, das vielleicht dem oberflächlichen Beobachter als ein ganz selbständiger Versatz erscheint, das aber bei entsprechender Umrechnung sich zwanglos als zu einem bestimmten Mischungstyp gehörig erweist.

Generell muß zu allen Versuchen einer Systematik der Emails gesagt werden, daß man als Ausgangspunkt nicht die Analyse der fertigen Emails wählen kann, da diese nur in den seltensten Fällen bekannt ist. Man muß deshalb die aus der Synthese berechnete Zusammensetzung zugrunde legen. Jedoch ist hier wieder zu beachten, daß der beim Schmelzen stets eintretende, je nach Schmelztemperatur und Schmelzdauer wechselnde Abbrand einen Unsicherheitsfaktor in die Rechnung hineinträgt, der im Einzelfall gar nicht erfaßbar ist, da er nicht nur von den schon genannten Bedingungen der Schmelztemperatur und Schmelzdauer abhängt und mit ihnen wechselt, sondern auch bei den fluoridhaltigen Emails mit der Art der Zusammensetzung der Emails an sich schwankt. Darum ist auch jede auf dieser technischen Synthese aufgebaute Systematik mehr oder weniger unsicher, sie wird es um so mehr, je weiter die einzelnen Emails von einem Mittelwert sich entfernen und sich den Grenzzusammensetzungen nähern.

Es war ganz natürlich, daß man die ersten Versuche zur Systematik der Emails in Anlehnung an die auf dem Gebiete der Keramik klassisch gewordene Darstellung Segers vornahm. Vondraček¹⁰⁷ und Shaw¹⁰⁸ haben die Zusammensetzungen der Emails durch Seger-Formeln ausgedrückt und in dieser Form die Grenzen für die Zusammensetzung brauchbarer Emails festzulegen versucht. Aber diese Art der Darstellung, die dem wissenschaftlichen Denken des Keramikers eine so ausgezeichnete Leitlinie gibt, hat sich in der Emailindustrie nur wenig einzuführen vermocht. Der Sinn der Seger-Formel ist der, daß sie die Individualeigenschaften der keramischen Stoffe und Glasuren in Beziehung zu ihren chemischen Gliedern zu bringen versucht, zu Säuren, Basen und Aluminiumoxyd, von denen jedes beim Brande nur ihm eigentümliche Funktionen zu erfüllen hat. Dem Emailtechniker sagt aber diese Zusammenfassung wegen der Vielheit der im Email vorhandenen Stoffe und den ganz wechselnden Funktionen derselben nichts. Die Eigenschaften seiner Emails kann er aus ihnen nicht mit Sicherheit herleiten, ebensowenig die gegenseitigen Beziehungen seiner Emails zueinander und zur Metallgrundlage. Auch der Vorschlag geänderter Seger-Formeln hat sich nicht einzuführen vermocht. Einzelne Eigenschaften des Emails lassen sich ohne die Aufstellung dieser Formeln schon aus der prozentigen Zusammensetzung herleiten und berechnen, aber auch diese prozentige Zusammensetzung ist für die Vergleichung der Emails nach

verschiedenen Gesichtspunkten nicht ausreichend. Aus diesem Versagen der Seger-Formel und der Darstellung in Prozenten einzelner Oxyde ist das Bestreben erwachsen, auf Grund bestimmter besonders in die Augen fallender Eigenschaften einzelner Stoffgruppen eine Systematik des Emails durchzuführen. Einen Versuch auf dieser Grundlage hat Frölich¹⁰⁹ gemacht, indem er aus rein praktischen Erwägungen heraus eine Zusammenfassung der Stoffe vornahm, deren chemische Zusammensetzung er bei seiner Systematik kaum mehr berücksichtigte. Frölich teilt die das Email aufbauenden Stoffe ein

1. in Grundstoffe, in denen er die Träger der Feuerfestigkeit und der chemischen Widerstandsfähigkeit sieht,

2. in Flußmittel, d. h. solche Stoffe, die es ermöglichen, die Schmelzbarkeit innerhalb der durch den speziellen Verwendungszweck gezogenen Grenzen zu regeln,

3. Deckstoffe, d. h. die Träger resp. Veranlasser, der gerade beim Email so wichtigen Eigenschaft der Trübung.

Aber auch diese Systematik hat sich nicht durchzusetzen vermocht. Die Hauptgründe liegen darin, daß die Zuordnung der einzelnen Komponenten zu diesen Gruppen vielfach sehr schwierig ist, manche Stoffe beispielsweise Fluß- und Trübungsmittel gleichzeitig sind, während andere Stoffe, wie z. B. Flußspat je nach der Menge des Zusatzes alle Funktionen erfüllen kann.

Ein Vorschlag ähnlicher Art stammt von Zschimmer¹¹⁰, der die Emails als Gläser aufgefaßt wissen will, und sie sich aufgebaut denkt aus 100 Teilen Grundglas und wechselnden Mengen sog. variabler Stoffe, unter denen er die Stoffe versteht, die, wie beispielweise die Fluoride, mit einem im Einzelfall nicht genau festgelegten Bruchteil in das Glas eingehen. Zu diesen Stoffen zählt er noch sog. Zusatzstoffe, wie Trübungsmittel, Farbe usw. Der Aufbau eines Emails würde also nach der Gleichung erfolgen: $E = 100g + z + f$. Aber auch dieser Vorschlag Zschimmers hat in der Emailwissenschaft keinen Eingang gefunden. Beide Vorschläge bringen auch keine befriedigende Lösung in bezug auf eine Systematik der Emails. Der Vorschlag Zschimmers bringt nur eine Verschiebung der Frage von dem Email in seiner Gesamtheit zum sog. Grundglas im Zschimmerschen Sinn. Als Grundlage einer Systematik scheint mir am besten eine Zusammenfassung aller Vorschläge zu sein, unter Berücksichtigung der hauptsächlichsten Eigenschaften, welche die einzelnen chemischen Individuen dem Email erteilen. Als Träger der Elastizität und bis zu einem gewissen Grade auch der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, kann man die Summe Kieselsäure + Borsäure betrachten. Nach der Arbeit von Agde und Krause ist durch die Summe $\text{NaF} + \text{CaF}_2$ die Trübung in ihrer Intensität bestimmt, während in der Summe der Metalloxyde + Aluminiumfluorid der Grad

der Schmelzbarkeit und der Ausdehnung der Emails seinen Ausdrück findet.

Alle eben erörterten Vorschläge können als Grundlagen graphischer Darstellungen dienen. Die Seger-Formel und der Zschimmersche Vorschlag lassen sich im rechtwinkligen Koordinatensystem darstellen, während die Zusammenfassung nach Frölich oder nach dem im vorstehenden gemachten Vorschlag sich im Dreieckskoordinatensystem darstellen läßt. Führt man diese Darstellung in geeigneter Weise durch (Abb. 14) so gibt jeder Punkt der Ebene gewissermaßen die Haupteigenschaften der betreffenden Emails, z. B. Elastizität und Druckfestigkeit, Trübung, Schmelzbarkeit und Ausdehnung, zahlenmäßig wieder. Bei geeigneter Wahl des Maßstabes und zweckmäßiger Zusammenfassung ergibt sich weiter, daß trotz der Verschiedenheit im Aufbau die Emails in zwei aneinanderstoßenden Feldern liegen, von denen das eine (*ABC*) die Grundemails, das andere (*CDE*) die Deckemails für Blech umschließt. Innerhalb dieser Felder dürften wohl alle bekannten

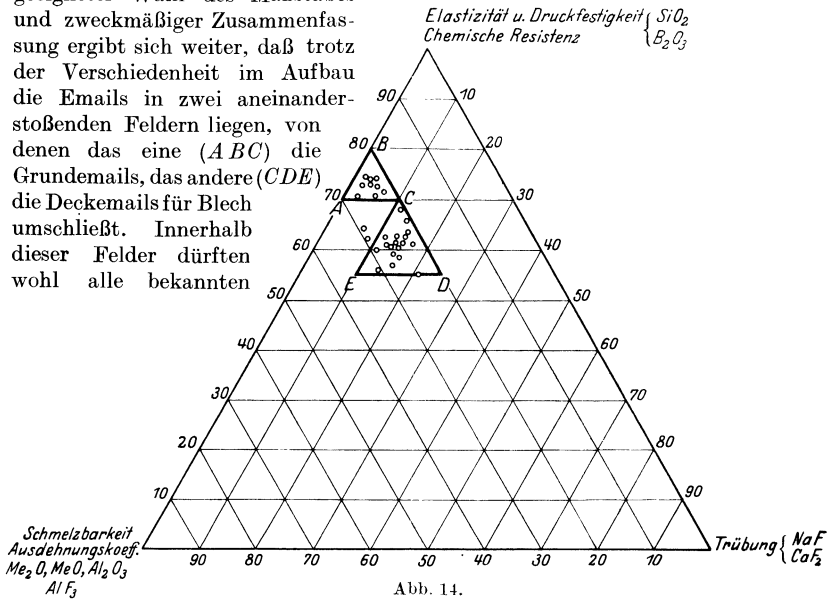


Abb. 14.

brauchbaren Emails liegen. Die Mehrzahl gruppiert sich sogar recht gut um den Schwerpunkt der beiden Flächen. Das Zusammenstimmen in den Eigenschaften wird also in diesem Fall am vollkommensten sein. Den Endpunkten würden die Grenzzusammensetzungen der Emails entsprechen. Es ist zu erwarten, daß bei diesen Grenzzusammensetzungen die Übereinstimmung zwischen Grund- und Deckemail erheblich schlechter sein wird als bei den Emails, die sich um den Schwerpunkt der Existenzflächen gruppieren. Deshalb haben auch die in der Literatur angegebenen Grenzzusammensetzungen verhältnismäßig wenig Wert.

Man muß sich aber darüber klar sein, daß alle diese Darstellungsmethoden ihre Schwächen haben. Denn in jeder Zusammenfassung von Gruppen, sei es in der Seger-Formel, sei es in obiger Zusammenfassung, liegt eine gewisse Willkür. So wäre es beispielsweise denkbar, daß man die Summe Kieselsäure + Borsäure aus 80 % der letzteren und 20 % der ersteren aufbaut. Ebenso könnte man in die Summe der Metalloxyde das Aluminiumoxyd als überragenden Anteil eingehen lassen. Es ist selbstverständlich, daß die auf solche Art entstehenden Gebilde als Emails nicht mehr anzusprechen wären. Das Koordinatennetz bedürfte also, um vollständig zu sein, noch einer oder mehrerer Hilfskoordinaten, auf denen

die Unterteilungen der im Hauptnetz eingetragenen Summen darzustellen wären. Man muß sich aber weiter darüber klar sein, daß die Zusammenfassung der verschiedenen glasbildenden Oxyde wegen der verschiedenen Funktionen derselben Schwächen hat, und daß ferner diese Darstellungen sich nur auf die Summe der technischen Eigenschaften, gewissermaßen auf die als 100 gerechnete „Brauchbarkeit“ eines Emails im ganzen bezieht. Die für die obige Darstellung gewählten Zusammensetzungen stellen gute Durchschnittsemails der Technik dar. Ob sie die für bestimmte Zwecke günstigste Zusammensetzung besitzen, steht dahin. Wollte man spezielle Eigenschaften zahlenmäßig zur graphischen Darstellung bringen, so müßte man diese Eigenschaften unter Benutzung weiterer Raumkoordinaten, wie sie z. B. Zschimmer¹¹⁴ mit seiner Darstellung im vierdimensionalen Raum oder K e p p e l e r¹¹⁵ mit seiner ebenfalls räumlichen Darstellungsweise vorgeschlagen hat, auftragen. Um aber eine solche Darstellung durchzuführen und Schlüsse daraus zu ziehen, wären zunächst quantitative Bestimmungen solcher Eigenschaften notwendig. Dergleichen ist aber bis jetzt in der Emailliteratur kaum vorhanden. Es ist nicht unmöglich, daß in den wissenschaftlichen Laboratorien einzelner Werke solche Darstellungen existieren. Jedenfalls wäre es interessant, den Ausbau der graphischen Darstellung im Sinne obiger Methode zu versuchen. So wären z. B. die Kegelfallpunkte als Funktion der Zusammensetzung der Emails sehr gut darstellbar.

Führt man die graphische Darstellung in geeigneter Weise durch, so fällt auf, daß das Existenzfeld brauchbarer Deckemails mehr als doppelt so groß ist, als das Existenzfeld der Grundemails. Daraus kann wohl mit Recht geschlossen werden, daß die Zahl brauchbarer Grundemails immerhin beträchtlich geringer sein wird, als die Anzahl verwendbarer Deckemails. Bei der außerordentlichen Verschiedenheit der Metallgrundlage und des Emails ist es nicht verwunderlich, wenn es nur verhältnismäßig wenig Gläser gibt, die in bezug auf Elastizität, Ausdehnung usw. so zweckmäßig aufgebaut sind, daß sie den auftretenden Kräften und Spannungen gewachsen sind. Anders liegt die Sache beim Deckemail. Hier kommt der Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten von Eisen und Email nicht mehr unmittelbar, sondern nur mittelbar zur Auswirkung. Es ist auch anzunehmen, daß die Verankerung des Deckemails in dem wesensgleichen Grundemail eine bessere sein wird, als die Verankerung des Grundes auf dem wesensfremden Eisen. Allerdings sind solche Erwägungen, mangels jeder experimentellen Grundlage sehr unsicher. Es darf aber als sicher angenommen werden, daß die Zwischenlage des Grundemails auch einer Gesamtauflage an Email eine Beständigkeit verleiht, die dieselbe ohne den Grund nie haben könnte.

Das Verschmelzen von Grundemail und Decke ist abhängig davon, ob das Grundemail beim Schmelzpunkt des Deckemails so weit erweicht, daß ein Verschmelzen beider Schichten eintritt. Da dieses Erweichungsgebiet sich auf eine Temperaturspanne von etwa 50—60° erstreckt, wird die Anzahl der brauchbaren Deckemails für ein und dasselbe Grundemail eine verhältnismäßig große sein. Es ist anzunehmen, daß die Emails, deren Zusammensetzung in der Nähe des Schwerpunktes der

Existenzflächen liegen, in bezug auf Haltbarkeit die besten Werte liefern. Über die quantitativen Verhältnisse bezüglich des Zusammenpassens von Grund- und Deckemail sind wir nicht orientiert. Staley¹¹⁶ hat den Quotienten der Feuerfestigkeit des Grundemails und des Flußmittelwertes des Deckemails als Widerstand des Grundes gegen die Flußwirkung der Decke bezeichnet und als Maßstab für den Grad des Zusammenpassens beider Emailsichten angesehen. Nach seinen Angaben sollen in der Praxis mit Emails, bei denen dieser Quotient 1,3 bis 1,66 betrug, gute Erfahrungen gemacht worden sein. Das Problem des Zusammenpassens der Emailsichten, das die Praxis im Einzelfalle mehr oder weniger gut gelöst hat, wird sich auch wissenschaftlich in ganz genereller Weise lösen lassen, wenn wir einmal in bezug auf die Einzeleigenschaften der Emails im Besitz genügend genauer Bestimmungen quantitativer Natur sind. Insbesondere die Erfassung der Elastizität in aufgebranntem Zustand würde uns ein gutes Stück weiterbringen. Hinzukommen müßte noch ein Ausbau der graphischen Darstellung der Emails, der uns zu Existenzgebieten räumlicher Natur führen würde, die auch die restlose Aufklärung in bezug auf das Zusammenpassen mehrerer Emailsichten bringen müßten.

Zum Schluß sei noch kurz eine Art der Systematik erwähnt, die Hermann^{116a} bei Flaschenglas versucht hat. Er stellte sich die Gläser so aufgebaut vor, daß dieselben aus einem Grundglas von Natriumsilikat und einer Reihe von Alumosilikaten des Nephelintyps oder Mischkristallen desselben mit Anorthit bestehen. Allein die Schwierigkeiten dieser Darstellung erwiesen sich schon bei den relativ einfach gebauten Gläsern als sehr groß. Diese Art der Darstellung, die sehr viel für sich hat, wäre durchzuführen, sobald die Glas- und Emailforschung uns wenigstens Anhaltspunkte über die Natur solcher Ausscheidungsprodukte aus dem Grundglas zugänglich macht.

II. Die Darstellung des Emails.

A. Die Rohstoffe der Emailfabrikation.

Wir besitzen über die Rohmaterialien die gute Darstellung von Grünwald¹¹⁷, außerdem sind dieselben in den Fachzeitschriften allenthalben beschrieben. Sie sollen darum in diesem Werk nur insoweit abgehandelt werden, als neuere Arbeiten ihre Bedeutung für den Aufbau der Emails aufgeklärt haben, resp. besondere Anforderungen in bezug auf einzelne Eigenschaften gestellt werden. Was die Einteilung der Rohmaterialien betrifft, so soll aus verschiedenen unten entwickelten Gründen von der bisherigen, wie mir scheint, überholten Klassifizierung

abgegangen werden. Es hat sich nämlich in der Emailindustrie eine auf dem Gefühl und empirischen Beobachtungen beruhende Einteilung eingebürgert, die nicht mehr zeitgemäß erscheint. Die bisherigen Lehrbücher teilen die Emailrohstoffe ein in:

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1. feuerfeste Stoffe, | 3. Hilfsstoffe, |
| 2. Flußmittel, | 4. Trübungsmittel. |

Geht man von rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten aus, so läßt sich diese Einteilung nicht mehr aufrechterhalten. Bei der Betrachtung des Diagramms, der Soda-Kieselsäure-Mischungen nach Morey und Bowen fällt auf, daß die Funktionen eines in seiner Wirkung auf die Schmelzbarkeit scheinbar so eindeutig definierten Stoffes wie die Kieselsäure doch ganz verschiedene sein können. Geht man von dem Natriumsilikat Na_2SiO_3 (50,5% Na_2O , 49,5% SiO_2) aus und steigert den Zusatz an der bei 1700° schmelzenden, also nach dem allgemeinen Sprachgebrauch höchst feuerfesten Kieselsäure, so zeigt die Schmelzpunktkurve der Gemische (Abb. 4), daß der bei $1086,5^\circ$ liegende Schmelzpunkt des Natriummetasilikates durch wachsenden Zusatz von Kieselsäure schließlich bis auf 802° erniedrigt werden kann. Das bei dieser Temperatur schmelzende Gemisch entspricht einer Zusammensetzung von 27,3% Na_2O und 72,7% SiO_2 . Erst von diesem Punkte an bewirkt steigender Kieselsäurezusatz eine dauernde Steigerung des Schmelzpunktes, wirkt also im Sinne zunehmender Feuerfestigkeit. Zwischen 50 und 75% spielt dagegen die Kieselsäure dem Na_2O gegenüber ausgesprochen die Rolle des Flußmittels. Auch aus dem Diagramm Feldspat-Quarz läßt sich ersehen, daß man den bei 1200° liegenden inkongruenten Schmelzpunkt des Feldspates durch Zusatz des viel höher schmelzenden Quarzes auf 1000° erniedrigen kann. Die Einteilung der Stoffe in Schmelzmittel und feuerfeste Stoffe kann daher nicht mehr aufrechterhalten werden, da sie zeitweilig den Tatsachen Gewalt antut. Die einzelnen Oxyde können je nach ihren wechselnden Mengenverhältnissen ganz verschiedene Wirkung auf die Schmelzbarkeit haben, und es besteht nicht der geringste Anlaß, dem einen oder anderen Oxyd als solchem ganz allgemein Eigenschaften wie z. B. „Feuerfestigkeit“ zuzuteilen. Diese einseitige Auffassung kann auch in der Praxis der Emaillierwerke zu Mißhelligkeiten führen, da, wie eben gezeigt, der Zusatz von „feuerfestem“ Quarz nicht in allen Fällen zu höher schmelzenden, also feuerfesteren Emails führen muß, sondern gelegentlich sogar die entgegengesetzte Wirkung haben kann. Auch dem Standpunkt einer einheitlichen wissenschaftlichen Betrachtung der gesamten Silikatindustrie wird diese Einteilung nicht gerecht, denn es erscheint einer solchen nicht dienlich, wenn beispielsweise in der Porzellanindustrie der Feldspat als Flußmittel auftritt, während man in der verwandten Emailindustrie ihn als feuerfesten Stoff behandelt. Aus diesem Grunde

scheint es dem Verfasser zweckmäßig, von der bisher üblichen Einteilung abzugehen und die Emailrohmaterialien nach anderen Gesichtspunkten einzuordnen, und zwar in Glasbildner und Hilfsstoffe.

Die erste Gruppe soll alle die für die Glasbildung notwendigen und wichtigen sauren und basischen Oxyde umfassen, während unter letzteren die Träger besonderer Eigenschaften, sei es z. B. der Haftfestigkeit oder der Trübung, zusammengefaßt sind. Die Aufzählung in diesem Abschnitt soll nach folgender Anordnung geschehen:

1. Glasbildende Stoffe.

- a) Rohstoffe zur Einführung saurer Oxyde (Quarz, Borsäure).
- b) Rohstoffe zur Einführung basischer Oxyde (Soda, Pottasche, Kalk, Magnesia, Mennige).
- c) Rohstoffe zur Einführung saurer und basischer Oxyde (Borax, Feldspat, Kaolin).

2. Hilfsstoffe.

- a) Oxydationsmittel (Salpeter).
- b) Haftoxyde (Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Manganoxyd).
- c) Trübungsmittel (Phosphate, Fluoride, Trübungsmittel im engeren Sinn, Farbkörper).

Auch diese Einteilung wird nicht allen Tatsachen gerecht. Vor allem ist die Rolle verschiedener Materialien im Gesamtaufbau des Emails nicht eindeutig. So ist beispielsweise die Funktion des Aluminiumoxyds im Email, ob Säure oder Basis, noch stark umstritten. Einzelne Stoffe entfalten auch ihre Wirkungen in ganz verschiedenem Sinn. So führt der unter den Oxydationsmitteln aufgeführte Salpeter auch das glasbildende Natriumoxyd in den Versatz ein, die Fluoride wirken nicht allein als Trübungsmittel, sondern auch sehr stark glasbildend, Brauneisen ist Oxydationsmittel und gleichzeitig bis zu einem gewissen Grad für die Haftfähigkeit sowie als Färbemittel wichtig.

Wenn auch für die Herstellung guter und brauchbarer Emails die Art und Dauer des Schmelzens und die Sorgfalt in der sonstigen Verarbeitung für die Güte der Emails außerordentlich wichtig ist, so fällt doch auch gerade, weil es sich um ein vom Gleichgewichtszustand mehr oder weniger weit entferntes Gebilde handelt, den aufbauenden Rohmaterialien eine vielfach entscheidende Rolle in der Fabrikation zu. Im allgemeinen kann man sagen, daß von der richtigen Beschaffenheit der Rohmaterialien, von ihrer Reinheit und vor allem von ihrem Freisein von schädlichen Bestandteilen das Gelingen der Fabrikation in hohem Grade abhängt. Die eingehende Kenntnis des verarbeiteten Rohmaterials läßt meist auch schnell die Ursache sich einstellender Fehler erkennen und gibt in vielen Fällen das Mittel an die Hand, eintretende Fabrikationsstörungen schnell und sicher zu beseitigen.

1. Glasbildende Stoffe.

a) **Rohstoffe zur Einführung saurer Oxyde.** Kieselsäure: SiO_2 , Mol.-Gewicht 60,2. Sie bildet gewissermaßen das Gerüst aller Gläser und Emails. Ihre Vertretbarkeit durch andere Oxyde ist beschränkt, wenn man nicht bedeutende Verschlechterungen der Gläser in Kauf nehmen will. In der Natur findet sich die Kieselsäure als Quarz (β -Quarz), Tridymit, Cristoballit. Als Rohmaterial für die Emailfabrikation kommen in Betracht Quarzite und Sande. Das hauptsächlichste Rohmaterial stellen die auf sekundärer Lagerstätte liegenden tertiären Sande dar. Stammen sie aus Quarziten, so sind sie meist außerordentlich rein, wie z. B. die Sande von Herzogenrad, Dörentrup, Hohenbocka, die etwa 99,8% Kieselsäure enthalten.

Sande aus verwittertem Granit enthalten meist noch unzersetzten Feldspat, Kaolin und Glimmer, von denen besonders der letztere die Verwendbarkeit beeinträchtigen kann. Aber die für die Emailindustrie schwerwiegendste Verunreinigung des Quarzsandes ist das Eisen. Wenn auch das Email nicht in dem Maße empfindlich ist gegen Verunreinigung wie die Gläser, und insbesondere die Trübung eine durch Eisen verursachte Färbung meist überdeckt, so soll doch der Eisengehalt, insbesondere bei Sanden für rein weiße Emails oder bei solchen für zarte Farben, nicht über 0,5% betragen. Wohl können für Grundemails und auch dunkelgefärbte Emails eisenhaltige Sande zur Anwendung kommen, aber im allgemeinen benutzt man heute in den Emailierwerken doch fast ausschließlich reine eisenfreie Kristallquarzsande.

Als Kriterium der Reinheit kann aber die weiße Farbe des Sandes allein nicht gelten. Nicht selten sind graue, sogar bräunliche Sande brauchbar¹¹⁸, wenn deren Färbung von organischer Substanz herrührt. Andererseits werden gelegentlich an sich rein weiße Sande beim Glühen rot. Sie enthalten das Eisen in Oxydulform, das dann beim Glühen in rotbraunes dreiwertiges Oxyd übergeht. Manchmal verdeckt auch die Trübung, die bei der Umwandlung des β -Quarzes in α -Quarz durch Reißbildung im Gefüge entsteht, eine etwaige Färbung durch Eisenoxyd. Neben einem natürlichen Eisengehalt des Sandes kann auch die Art der Vermahlung zu einer Quelle der Verunreinigungen mit Eisenoxyd werden¹¹⁹.

Außer der Zusammensetzung und der Reinheit des Sandes ist auch die Korngröße desselben von Wichtigkeit. Sie bedingt im wesentlichen die Geschwindigkeit, mit der der Sand aufgeschlossen wird. Nach den Untersuchungen von Jander^{119a} ist z. B. für Reaktionen im festen Zustand die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der Korngröße umgekehrt proportional. Die nebenstehende aus einer zusammenfassenden Abhandlung von Jebsen-Marwedel^{120a} entnommene Abb. 15 läßt vergleichsweise die Aufschlußgeschwindigkeit von Quarz verschiedener Korngröße deutlich erkennen. Besonders zu Beginn des Schmelzens sind die Lösegeschwindigkeiten bei geringer Korngröße beträchtlich größer

als bei größerem Korn. Die Abbildung zeigt aber auch, daß unterhalb einer gewissen Grenze eine beträchtliche Erhöhung der Aufschlußgeschwindigkeit nicht mehr stattfindet. Der Nachteil eines zu groben Sandes liegt darin, daß derselbe die Schmelzung in die Länge zieht, worunter besonders die Opazität der Emails leidet. So wird beispiels-

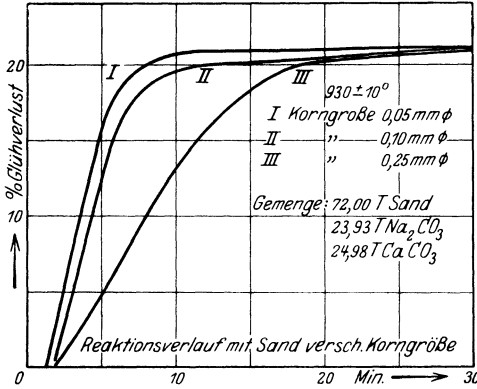


Abb. 15.

weise 95 proz. Aufschließung bei einer Korngröße von 0,05 mm in 8 Minuten, bei 0,10 mm in 12 Minuten und bei 0,25 mm erst in 19 Minuten erreicht. Insbesondere die letzten Reste werden bei grobem Sand nur sehr langsam gelöst. Bei Sand von 0,05 mm Korngröße ist nach der Abbildung die Einschmelzung in 10 Minuten praktisch vollendet, während der größere Sand erst in der dreifachen Zeit aufgeschlossen

ist. Meist bleiben in der Praxis sogar bei sehr langer Schmelzzeit noch Steinchen von unaufgeschlossenem Quarzsand in der Schmelze zurück. Nach Zschimmer¹²⁰ beträgt die geeignetste Korngröße für Glassande 0,5 mm. Die Korngrößenverteilung einiger auch in der Emailindustrie gebräuchlicher Sande gibt folgende Tabelle wieder¹²¹:

Tabelle 13.

| Es bleiben auf Sieb mit Maschen | 121/cm ² | 250/cm ² | 600/cm ² | 900/cm ² | 4900/cm ² | Durch Sieb 4900/cm ² gehen | Relative Oberfläche in cm ² pro 100 g Sand |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------------|---|
| Tatsächliche Weite der Sieböffnung in mm | 0,667 | 0,533 | 0,300 | 0,213 | 0,100 | — | |
| | % | % | % | % | % | % | |
| Herzogenrath | 0,1 | 1,6 | 67,5 | 6,2 | 23,5 | 1,0 | 3950 |
| Welchenberg W 6 | — | — | 38,5 | 3,1 | 56,1 | 2,3 | 5500 |
| Dörentrup OB | 0,2 | 3,4 | 40,0 | 12,0 | 43,0 | 1,4 | 4950 |
| Hohenboka | — | — | 27,3 | 6,5 | 65,5 | 0,7 | 5850 |
| Nieselstein II | 1,0 | 2,6 | 50,4 | 4,8 | 41,2 | — | 4650 |

Kieselsäure wirkt auf die mechanischen Eigenschaften des Emails nur günstig, sie erhöht die Druckfestigkeit ganz beträchtlich. Auch auf die Elastizität wirkt Kieselsäure nicht in ungünstigem Sinne ein. Der Einfluß auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist günstig, da Kieselsäure nur eine sehr niedrige Ausdehnung besitzt.

Borsäure: B₂O₃, Mol.-Gew. 70,0. Borsäure wird nur selten bei gewöhnlichen Emails eingeführt. Die Einverleibung geschieht meistens in Form von Borax (s. d.), nur bei Schmuckemails und bei Majolika-

emails findet sie als solche Anwendung, da bei diesen die mit der Verarbeitung von Borax verbundene Einführung von Natron in die Emails vielfach unerwünscht ist. Die freie Borsäure H_3BO_3 bildet glänzende, biegsame und sich fettig anfühlende Schuppen, die beim Erhitzen ca. 44% Wasser verlieren und in B_2O_3 übergehen. Freie Borsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmilzt man sie in den Gemengesatz ein, so führt der entweichende Wasserdampf mehr oder minder große Mengen weg, wodurch Fehler eintreten können. Allerdings ist Borsäure bei Einschmelztemperaturen von über 1000° , wie sie in den Einschmelzöfen dauernd herrschen, auch ohne Wasserdämpfe flüchtig, so daß auch aus dieser Quelle Borsäureverluste fließen können. Borsäure ist neben Kieselsäure der stärkste Glasbildner. Ihre Anwendung gestattet hohe Kieselsäurekonzentrationen bei verhältnismäßig niedriger Schmelztemperatur der Gläser. Die Einwirkungen der Borsäure auf die verschiedensten Eigenschaften des Emails sind recht unterschiedlich. Im allgemeinen zeigen sie bei bestimmten Konzentrationen in bezug auf einzelne Eigenschaften ausgeprägte Maxima und Minima. Bemerkenswert ist der Einfluß der Borsäure auf die Viskosität der Emails. Nach den Untersuchungen von English¹²² macht sich ihr Einfluß bis zu Zusätzen von 15% im Sinne einer Erhöhung geltend, während oberhalb 15% rasches Absinken der Zähflüssigkeit stattfindet. Nach anderen Veröffentlichungen soll ihr Einfluß auf die Viskosität besonders bei den Entglasungstemperaturen groß sein und die in diesen Gebieten bei manchen Emails bestehende Entglasungsgefahr hintanhaltend. Es sei auch hier noch auf die schon besprochenen starken Abweichungen von der Additivität verschiedener Eigenschaften der Emails (Dichte, Ausdehnung, Lichtbrechung) bei wechselndem Borsäuregehalt derselben ausdrücklich hingewiesen.

b) Rohstoffe zur Einführung basischer Oxyde. Die basischen Oxyde, die für die Glasbildung in Frage kommen, umfassen hauptsächlich die Oxyde der Alkalien in geringerem Maße die der alkalischen Erden. Hinzu kommen noch für gewisse Emails die Oxyde des Bleies und des Zinkes.

Natriumoxyd: Na_2O , Mol.-Gew. 62,1. Als einzige Form der Einführung dieses Oxydes kommt Soda in Betracht. Sie wird ausschließlich als kalzinierte Soda verwendet mit 58,5% Na_2O und 41,5% CO_2 . Aus feuchter Luft zieht sie Wasser an, was beachtet werden muß, insbesondere bei der Lagerung. Schon bei ihrem Schmelzpunkt bei 873° verliert Soda etwas Kohlensäure, im Emailfluß wird diese Austreibung der Kohlensäure von der Kieselsäure ziemlich restlos durchgeführt. Obwohl Sodazusatz den Glanz des Emails erhöht, soll sie in nicht zu hoher Menge eingeführt werden, da Natriumoxyd infolge sehr starker Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten die thermische Widerstandsfähigkeit er-

niedrigt, insbesondere aber infolge seiner geringen elastischen Eigenschaften die Elastizität der Emails ungünstig beeinflusst (s. aber auch S. 20).

Da die von der chemischen Großindustrie gelieferte Soda durchweg außerordentlich rein ist, bedarf es der Prüfungen auf Verunreinigungen in den allerseltensten Fällen. Nur bei längerem Lagern wird eine Prüfung auf Na_2CO_3 -Gehalt notwendig.

Kaliumoxyd: K_2O , Mol.-Gew. 94,3. Als Träger dieses Oxydes verwendet man in der Emailindustrie ausschließlich die Pottasche, die entsprechend ihrem Gehalte an K_2O mit 68,2% ihres Gewichtes in den Schmelzfluß eingeht. Sie ist heute durch die billigere Soda fast ganz verdrängt, wird aber in Bleiemails nicht selten angewendet, und auch Goldrubinemails werden vielfach mit Pottasche erschmolzen. Die Einführung des Kaliumoxydes in die Emails bewirkt gegenüber Natriumoxyd erhöhten Glanz. Insbesondere ist dies bei bleihaltigen Majolikaflässen zu beobachten. Auf die physikalischen Eigenschaften des Emails wirkt Kaliumoxyd günstiger als Natriumoxyd. Die Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten ist geringer, vor allem aber wird die Elastizität gegenüber der Verwendung von Natriumoxyd beträchtlich erhöht.

Kalziumoxyd: CaO , Mol.-Gew. 56,1. Träger zur Einführung dieses Oxydes ist in der Emailindustrie ausschließlich der kohlen saure Kalk, der in seiner reineren Form als Marmormehl oder Kreide angewendet wird. In Blechemails wird Kalk nur sehr wenig verwendet, weit ausgedehnter ist sein Gebrauch bei Gußpuderemails. Im allgemeinen geht man nicht über 5% Zusatz. Die Kohlensäuretenion des Kalziumkarbonates ist eine ziemlich hohe und beträgt bei etwa 750° eine Atmosphäre. Die Kohlensäure wird auch durch Kieselsäure erheblich leichter ausgetrieben als bei Soda. Über die für den Schmelzprozeß günstige Korngröße ist zu sagen, daß das Material mindestens ein Sieb von 200 Maschen pro Quadratcentimeter rückstandslos passieren soll.

Materialien, die größere Kalkspatkristalle enthalten, gehen wesentlich langsamer in die Schmelze ein. Kalziumoxyd ist in seiner Anwendung dadurch etwas beschränkt, daß es bei höheren Konzentrationen von Aluminiumoxyd wahrscheinlich zusammen mit diesem zu Ausscheidungen aus dem Glasfluß führt, die den Zusammenhang desselben unterbrechen und es spröde machen.

Magnesiumoxyd: MgO , Mol.-Gew. 40,3. Magnesiumoxyd wird ebenfalls nur wenig in Blechemails eingeschmolzen, dagegen wird es vielfach, wenn auch in geringer Menge, bei diesen Emails als Mühlensatz gegeben. Ausgedehnter ist seine Verwendung als Bestandteil von Gußpuderemail. Die Erkenntnis, daß Magnesia den Gläsern sowohl als auch den Emails chemisch und auch thermisch ausgezeichnete Eigenschaften verleiht, würde ihre Verwendung noch ausgedehnter machen, wenn nicht die Schwerschmelzbarkeit der Magnesiaemails hindernd im Wege stünde. Als Träger des Magnesiumoxydes zur Einführung in das Email kann man die technische Magnesia selbst wählen, die man entweder als leichte

oder schwere Varietät zur Anwendung bringt. Letztere besitzt nur etwa ein Drittel des Volumens der ersteren, eignet sich also besser für die Lagerung und Mischung und ist auch der Zerstäubung bei weitem nicht in dem Maße ausgesetzt wie das leichtere Magnesia. Außerdem ist der Preis der schweren Sorte erheblich geringer.

Bariumoxyd: BaO , Mol.-Gew. 153,4. Bariumoxyd wird gelegentlich seiner guten physikalischen Eigenschaften wegen in Emails eingeschmolzen, die mit menschlichen Nahrungsmitteln nicht in Berührung kommen. Infolge seines hohen Molekulargewichtes erhöht es bei der Einführung an Stelle eines anderen Oxydes mit niedrigerem Molekulargewicht den Brechungsexponenten und dadurch den Glanz des Emails ganz beträchtlich. Sein Ausdehnungskoeffizient stimmt mit dem des Bleioxydes überein, außerdem wirkt es, insbesondere in bleihaltigen Emails, sehr elastizitätserhöhend. Vor dem Bleioxyd hat es den Vorzug der Unempfindlichkeit gegen Reduktion durch Ofengase oder durch das Eisen. Allein seine große Giftigkeit verhindert seine allgemeine Anwendbarkeit.

Bleioxyd: PbO , Mol.-Gew. 222,9. Der Giftigkeit wegen sind bleihaltige Emails für Gebrauchsgeschirre verboten. Die gewerbe-polizeilichen Vorschriften zum Schutz der Arbeiter haben aber die Verwendung von Bleioxyd noch viel weiter eingeeengt als es die Gesetze zum Schutze der Konsumenten taten. So sind die bleihaltigen Emails für Badewannen in Deutschland vollständig verschwunden, und nur in der Schilderfabrikation wendet man noch in ausgedehnterem Maße bleihaltige Puder an. Bleiemails lassen sich ihres niedrigen Schmelzpunktes wegen direkt auf Gußeisen aufschmelzen. Das Hauptanwendungsgebiet bleihaltiger Emails liegt in der Industrie der Schmuckemails und der mit Majolikaemail überzogenen Öfen. Bleioxyd wäre ohne seine Giftigkeit und seine leichte Reduzierbarkeit der ideale Emailrohstoff. Es besitzt den höchsten Brechungsexponenten und verleiht dadurch allen bleihaltigen Gläsern und Emails den höchsten Glanz. Auch die Trübung (vgl. S. 43) wird durch diese Eigenschaft des Bleioxydes sehr günstig beeinflusst. Sein Ausdehnungskoeffizient ist niedrig und seine elastischen Eigenschaften ebenfalls günstig. Als Material für einzuführendes Bleioxyd kommt Bleimennige Pb_3O_4 , seltener Bleiglätte PbO in Frage. Die Verwendung ersterer hat den Vorteil, daß man gleichzeitig ein Oxydationsmittel einführt, wenn auch bei der hohen Sauerstofftension der Mennige die Abgabe des Sauerstoffes in der Schmelze sehr früh einsetzt und meist schon vollendet ist, wenn der eigentliche Schmelzprozeß beginnt. Trotzdem hat die Mennige vor Bleioxyd den Vorzug, daß sie oxydable Stoffe in der Schmelze selbst beseitigt, ehe sie dem Bleioxyd gefährlich werden. Der hohe Preis der Bleimennige hat immer zu Verfälschungen gereizt, und zwar ist es in der Hauptsache das Bariumsulfat, das als Fälschungsmittel dient.

Zinkoxyd: ZnO , Mol.-Gew. 81,4. Zinkoxyd wird in der Industrie der gußemaillierten Badewannen ziemlich ausgiebig verwendet.

In allen Emails, die mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen, ist es im allgemeinen verpönt. Es besitzt eine Reihe für die Emailindustrie wertvoller Eigenschaften. Besonders erhöht es die Zug- und Druckfestigkeit. Sein Ausdehnungskoeffizient ist gering, seine elastischen Eigenschaften allerdings nicht sehr gut. Seine Löslichkeit in Wasser ist bekanntermaßen sehr niedrig, dementsprechend ist auch die Widerstandsfähigkeit von Zinkemails gegenüber chemischen Einflüssen im allgemeinen eine recht gute. Zinkoxyd wird in das Email als solches eingeschmolzen. Von den im Handel befindlichen Sorten eignen sich am besten die Marken „Grünsiegel“ und „Rotsiegel“, während die geringeren Qualitäten manchmal noch Spuren metallischen Zinkes enthalten, die in Form schwarzer Punkte im Email sichtbar werden und dasselbe unbrauchbar machen.

Aluminiumoxyd: Al_2O_3 , Mol.-Gew. 102,2. Aluminiumoxyd ist ein wichtiger Bestandteil des Emails. Äußerst geringe Löslichkeit des Oxydes in Wasser ist neben dem Kieselsäuregehalt die Ursache für die relativ große chemische Widerstandsfähigkeit der meisten Emails. In Form von Silikaten scheint es gelegentlich auch als Trübungsmittel zu wirken, da die Löslichkeit solcher Tonerdesilikate in den Emails eine verhältnismäßig beschränkte ist, so daß es insbesondere beim Erkalten zu Ausscheidungen kommt. Wir sind über die Art der sich dabei ausscheidenden Trübungskörper im einzelnen nicht orientiert, nach den Beobachtungen von Insley¹²³ dürfte es sich um Nephelin handeln. Auch Mischkristalle von Nephelin und Anorthit könnten vielleicht in Frage kommen¹²⁴. Bei hohen Gehalten an Aluminiumoxyd kommt es zu vollständiger Entglasung und völligem Mattwerden des Emails. Aluminiumoxyd hat auch Einfluß auf die Ausscheidung anderer trübender Stoffe. So ist bekannt, daß die auf der Ausscheidung von Natriumfluorid beruhende Kryolithtrübung durch die Anwesenheit von Aluminiumoxyd begünstigt wird. Nach den Untersuchungen von Agde und Krause ist dieselbe sogar an die Anwesenheit des Al_2O_3 im Glasfluß gebunden. Auch die Löslichkeit der Trübungsmittel hängt von dem Gehalt der Schmelzen an Al_2O_3 stark ab. Ebenso ist die hohe Viskosität vieler Emails auf deren Gehalt an Al_2O_3 zurückzuführen. Ein wesentlicher Nachteil bei der Anwendung von Aluminiumoxyd als Emailaufbaumaterial ist die Verminderung der elastischen Eigenschaften, die das Oxyd in das Email hineinträgt. Da es außerdem einen großen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, wird seine Verwendung in Emails, die eine große thermische Widerstandsfähigkeit haben sollen, stets auf verhältnismäßig geringe Anteile beschränkt. Aluminiumoxyd als solches wird in das Email kaum eingeführt, da uns billige tonerdehaltige Materialien von genügender Reinheit im Feldspat und im Kaolin zur Verfügung stehen.

c) Rohstoffe zur Einführung saurer und basischer Oxyde. Hierher gehören einige für den Aufbau technischer Emails besonders wichtige Stoffe. So fließt aus der Gruppe der zunächst zu behandelnden Feldspate eine der wichtigsten Rohmaterialquellen der Emailindustrie. Chemisch unterscheidet man in der Feldspatgruppe die Individuen:

| | | |
|----------------|------------------------------------|---|
| Kalifeldspat | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | } monoklin als Orthoklas } triklin als Mikroklin |
| Natronfeldspat | $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | |
| Kalkfeldspat | $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | triklin als Anorthit |

Albit und Anorthit bilden eine lückenlose isomorphe Mischungsreihe, deren wichtigste Glieder besondere Namen führen (Oligoklas, Andesin u. a.). Die theoretische Zusammensetzung der einzelnen Feldspäte sowie eine Gegenüberstellung mit einigen in der Emailindustrie verwendeten Feldspatsorten enthält folgende Tabelle 14.

Tabelle 14¹²⁵.

| | K ₂ O | Na ₂ O | CaO MgO | FeO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | Glüh- verlust | Bemer- kungen |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Orthoklas | 16,93 | — | — | — | 18,35 | — | 64,72 | — | — | — |
| Albit | — | 11,82 | — | — | 19,44 | — | 68,74 | — | — | — |
| Norw. Spat | 13,82 | 2,40 | 0,27 | — | 18,75 | 0,65 | 64,44 | — | — | — |
| Schwed. Spat ¹²⁶ | 13,46 | 1,90 | 0,16 | 0,12 | 18,02 | — | 65,68 | — | — | — |
| Amer. Spat ¹²⁷ | 7,25 | 5,16 | 0,99 | — | 18,80 | 0,33 | 66,50 | 0,20 | — | — |
| Fichtelgebirg. | 1,90 | 9,02 | 0,16 | — | 16,02 | 0,38 | 72,30 | — | 0,34 | } Peg- matite |
| Ströbelspat ¹²⁸ | 4,68 | 3,95 | — | — | 14,60 | 0,21 | 76,06 | — | 0,67 | |
| Edelweiß Pegmatit | 3,90 | 0,93 | 0,25 | 0,18 | 9,80 | 0,36 | 84,06 | — | 1,02 | |

Mit Quarz zusammen bildet der Feldspat den sog. Pegmatit, der ebenfalls, wie der reine Feldspat, ein Rohmaterial für die Emailfabrikation bilden kann, sofern er keine schädlichen Beimengungen enthält und in seiner Zusammensetzung bekannt und kontrolliert wird. Die Tabelle enthält auch die Analysen einiger Pegmatite. Umfaßt die Feldspatgruppe nur wenige in ihrer Zusammensetzung eindeutig festgelegte Mineralien, so birgt der emailtechnische Begriff „Feldspat“ eine unendliche Anzahl Möglichkeiten der chemischen Zusammensetzung, und es ist ein dringendes Gebot, durch laufende analytische Kontrolle sich von der Gleichmäßigkeit des Materials zu überzeugen, resp. dessen Ungleichheiten durch Änderungen des Versatzes auszugleichen. Die Schwankungen im Feldspatgehalte deutscher Feldspatsande sind z. B. aus nebenstehender Abbildung 16 ersichtlich. Schädlicher Bestandteil ist bei Feldspäten in der Hauptsache das Eisenoxyd, von dem ein zu hoher Gehalt den Feldspat für weiße und zartfarbige Deckemails unbrauchbar machen kann.

Auf die Aufbereitung des Spates braucht nicht eingegangen zu werden, da die überwiegende Mehrzahl der Emailierwerke den Feldspat heute in gemahlenem Zustande bezieht. Über die zweckmäßigste Korngröße hat Staley¹²⁹ einige Unter-



Abb. 16. Schwankungen im Feldspatgehalte deutscher Feldspatsande nach Krause^{128a}

suchungen veröffentlicht. Er stellte fest, daß bei Späten, die nur ein Sieb von 250 Maschen/qcm passierten, die Mischzeit um ungefähr ein Drittel länger war als bei solchen, die durch ein Sieb von 2500 Maschen/qcm gingen. Die Schmelzbarkeit war bei Feldspäten, deren Korngröße der Maschenweite eines Siebes von 900 Maschen/qcm entsprach, um ein Fünftel geringer als bei solchen, die ein Sieb von 2500 Maschen/qcm passierten. Weitere Erhöhung der Feinheit des Materials brachte dagegen keinen Vorteil mehr (vgl. hierzu auch die Ausführungen bei Quarz). Auch die Korngrößenverteilung ist auf die Misch- und Schmelzbarkeit von Einfluß¹³⁰. Die Einwirkung des Feldspats auf die physikalischen Eigenschaften des Emails stellt die Summe der Einflüsse seiner Bestandteile dar und ist schon bei diesen besprochen.

Kaolin: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kaolin und Ton werden ihren absoluten Mengen nach in weit geringerem Maße angewendet als Quarz und Feldspat, aber trotzdem ist die Bedeutung insbesondere des Tones für die Emailindustrie keine geringere als die der eben genannten Stoffe. In chemischer Hinsicht ein wasserhaltiges Tonerdeisilikat, führt er beim Einschmelzen insgesamt 39,6 Teile Aluminiumoxyd und 46,5 Teile Kieselsäure in das Email ein. Mit Feldspat und Quarz teilt Kaolin und Ton die Eigenschaft aller in der Natur vorkommenden Gesteine und Mineralien, nämlich die der wechselnden Zusammensetzung. Magnesiumoxyd, Kalk, Alkalien, Quarz, Feldspat und Glimmerreste sind häufige Beimengungen als Überbleibsel der Gesteine, denen der Ton als Verwitterungsprodukt seine Entstehung verdankt. Als Zusatz zur Schmelze wird Ton nur selten und dann nur in seiner reinsten Form als Kaolin verwandt. Meistens handelt es sich bei dieser Einführung nur darum, ein Manko an Aluminiumoxyd auszugleichen, das durch den Ersatz von Kryolith durch Natriumsilikofluorid entstanden ist. Der in solchen Fällen einzuschmelzende Kaolin muß entwässert sein, da er sonst durch das sich entwickelnde Wasser an die Oberfläche der Schmelze getragen wird und sich nur schwer mit derselben mischt. Die Hauptanwendung findet der Ton (nicht Kaolin) in der Emailindustrie als Mühlenzusatz beim Vermahlen des geschmolzenen und granulierten Emails mit Wasser. Seine Anwendung ist das Charakteristikum eines der wichtigsten Zweige der Emailindustrie, nämlich des Teiles, der sich mit dem sog. nassen Auftrag befaßt. Ton hat die Fähigkeit, an sich unplastische Körper, wie z. B. Email, in wäßriger Aufschwemmung am Absetzen zu verhindern, er macht das Email auftragfähig, verhindert das Wiederabfließen des Schlickers und bewirkt, daß die aufgetragene Masse in gleichmäßiger Dicke auf den zu emailierenden Gegenständen haftet. Diese Eigenschaft, das Email in der Schwebe zu halten, verdankt der Ton seiner Plastizität, und diese ist ihrerseits eine Funktion der Teilchengröße. Bei hochplastischen Tonen liegen nach den Bestimmungen von Gehlhoff¹³² 90% aller Teilchen unterhalb der Größe von 0,010 mm Durchmesser. Wahrscheinlich liegt die Teilchengröße sogar unterhalb der Grenze mikroskopischer Auflösbarkeit.

Für die Emailindustrie ist jeder plastische Ton brauchbar, sofern er sich weiß brennt und keine schädlichen Bestandteile wie Eisenoxyd, Schwefelkies, Gips oder organische Stoffe in größerer Menge enthält. Eine ebenfalls viel verbreitete Verunreinigung ist Titandioxyd. Es wirkt beim Brennen verstärkend auf die Eisenfarbe. Der unangenehmste Begleiter des Tones ist der Schwefelkies, der in den Emails zu Sulfaten ausbrennt. Das gebildete Fe_2O_3 soll sogar die Tone zur Aufnahme von SO_2 besonders befähigen¹³³. Boeker¹³⁴ hat versucht, für Emailtöne bestimmte Normen in bezug auf Zusammensetzung, Trockenschwindung, Viskosität in wäßriger Aufschwemmung zu finden, ist aber zur Aufstellung eindeutiger Zusammenhänge zwischen diesen Eigenschaften und der Eignung als Emailtön nicht gelangt. Rice und Poste¹³⁵ haben ähnliche Untersuchungen angestellt und daraus geschlossen, daß das Gewichtsverhältnis von Kieselsäure zu Tonerde bei guten Emailtönen zwischen 1,13 und 1,57 liegen müsse. Demgegenüber wird aber von Vielhaber¹³⁶ betont, daß der als Emailtön besonders geeignete Ton von Vallendar vielfach ein solches Verhältnis von 1,84 aufweist.

Der Tonzusatz zur Mühle gibt uns auch ein Mittel an die Hand, die Schmelzbarkeit des Emails etwas zu regulieren. Im allgemeinen gilt dabei die Regel, daß durch erhöhten Zusatz das Email schwerer schmelzbar wird. Auch auf die Trübung wirkt Ton günstig, doch bewirken höhere Zusätze leicht ein Mattwerden des Emails. Bei dunkel gefärbten Emails, auch bei Grundemails, ist ein Weißbrennen des Tones nicht unbedingt erforderlich, hier genügt das Vorhandensein ausreichender Plastizität für die Eignung als Emailtön.

Zu diesen in der Emailindustrie allgemeingebrauchlichen Rohmaterialien treten noch einige seltener benutzte, meist nur in einzelnen Patenten vorgeschlagene Substanzen. So schlägt beispielsweise das Amerikanische Patent Nr. 1443 813 den Lepidolith, einen lithium- und fluorhaltigen Glimmer vom Schmelzpunkt 930°, vor. Kraze¹³⁷ bezeichnet Pechstein, Traß und Bimstein als geeignete Rohmaterialien. Dieselben enthalten zwischen 6 und 17 % Alkalien und könnten gelegentlich als Rohstoffe dienen. Aber all diese Gesteine sind in ihrer Verwendung behindert durch ihre wechselnde Zusammensetzung, die stets kontrolliert werden muß. Von allen gemachten Vorschlägen erscheint mir als einzig geeigneter der Phonolith zu sein. Er ist ein im wesentlichen aus Sanidin und Nephelin oder Sanidin und Leucit bestehendes Ergußgestein, das insbesondere am Hohentwiel, Laacher See, im Brohltal und bei Fulda vorkommt und in der Glasindustrie von gewisser Bedeutung ist¹³⁸. Der Eisengehalt beträgt meist zwischen 2 und 3 %. Phonolith ist daher für Weißemails nur mit Vorsicht anzuwenden, kann aber auch manchmal gebraucht werden, um das harte Weiß mancher Trübungsmittel zu mildern und den Emails den im allgemeinen bevorzugten gelblichen Stich, der dem Zinnoxid charakteristisch ist, zu verleihen. Als Typus sei die Zusammensetzung des Phonoliths vom Hohentwiel gegeben:

| | | | | | | | | | |
|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | FeO | CaO | MgO | K_2O | Na_2O | H_2SO_4 | H_2O |
| 55,21 | 21,78 | 2,06 | 2,01 | 2,10 | 0,13 | 3,48 | 10,64 | 0,46 | 2,07 |

Borax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 382,3. Borax ist neben Feldspat und Quarz der Stoff, der in der Emailindustrie wohl die ausgedehnteste Anwendung findet. Der Borax wird ausschließlich in der Form des von der Großindustrie in den Handel gebrachten Kristallborax verwendet. Er schmilzt als wasserfreies Salz bei 878° und bildet ein schwer kristallisierbares Glas, das aber in Wasser löslich ist. Die borathaltigen Gläser und Emails zeichnen sich durch geringe Entglasungs-

erscheinungen aus. Die Trübungen borathaltiger Bleigläser beruhen meistens auf Emulsionsbildung.

Der hohe Preis des Borax hat schon frühzeitig das Bestreben gezeitigt, Ersatzstoffe zur Anwendung zu bringen. Schon Saglio¹³⁹ hat versucht, das natürliche Kalziumborat, den Pandernit, in das Email einzuführen. Später hat das D. R. P. 303920 die Anwendung des als Ausgangsmaterial für die Boraxfabrikation dienenden Borkalkes geschützt. Viel zweckmäßiger dürfte das neuerdings in die Glasurtechnik eingeführte reine Kalziumborat $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ sein, das die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt¹⁴⁰ in den Handel bringt. Dieses einheitlich definierte Salz vermeidet all die Nachteile, die ein ungleichmäßiges Naturprodukt notwendigerweise nach sich zieht. Auch auf die Möglichkeit der Einführung von Pentaboraten $2\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})5\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ wird in der glastechnischen Literatur¹⁴¹ hingewiesen.

2. Hilfsstoffe.

Unter diesem Abschnitt sollen die Oxydationsmittel, die Haftoxyde, die Trübungsmittel und die Emailfarben abgehandelt werden.

a) Oxydationsmittel. Die in den Rohmaterialien stets in geringen Mengen vorhandenen organischen Verunreinigungen verkohlen beim Niederschmelzen des Versatzes. Dem bei der Zersetzung entstehenden Kohlenstoff fehlt infolge der dichten Umhüllung durch die Schmelze die Möglichkeit der Oxydation, er geht, den Fluß gelb färbend, in Lösung. Beim Einbrennen der Emails kommt es neben der unerwünschten Verfärbung dann zur Oxydation, die sich unter Bildung zahlreicher Kohlensäurebläschen vollzieht, die das Email unter Umständen unbrauchbar machen. Deshalb ist die Beseitigung dieser organischen Stoffe notwendig. Sie erfolgt durch Sauerstoff abgebende Mittel, hauptsächlich Salpeter und Braunstein. Letzterer wird vorzugsweise bei Grundemails neben Salpeter eingeführt, da er neben der Oxydationswirkung einen guten Einfluß auf die Haftung der Grundemails ausübt.

Salpeter: KNO_3 bzw. NaNO_3 , Mol.-Gew. 101,2 bzw. 85,1. Außer der schon besprochenen Mennige sind die Hauptvertreter der Oxydationsmittel der Kali- resp. Natronsalpeter, Schmelzpunkt 340 bzw. 318°. Beide führen das entsprechende Alkalioxyd in den Emailfluß ein. Aber man benutzt den Salpeter in erster Linie seiner oxydierenden Wirkungen wegen, die Reste organischer Stoffe beseitigt und die Oxydation des Eisens aus der Oxydulstufe in das weniger färbende Oxyd bewirkt. Infolge ihrer hohen Schmelzbarkeit greifen die Salpeterarten in der Schmelze schnell die schwer schmelzbaren Rohmaterialien an und bewirken ein promptes Eintreten des Schmelzens des Emailversatzes. Die Gasentwicklung bewirkt auch ein intensives Durch-

rühren der Schmelze. Die Sauerstoffentwicklung beim Salpeter setzt unmittelbar nach dem Schmelzen ein und führt in erster Stufe zum Natriumnitrit, das sich seinerseits bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Sauerstoff und Stickstoff zersetzt. Trotz seines niederen Schmelzpunktes und der leichten Austreibbarkeit der Salpetersäure wird der Salpeter in der Schmelze wahrscheinlich nicht vollständig zersetzt¹⁴². Gerade die Nitritzersetzung ist es, die die Nachentwicklung von Gasbläschen bedingt, die in der Schmelze außerordentlich fein verteilt sind und einen Teil der Trübung der fertigen Emails bedingen können. Für Bleiemails, die mit Mennige eingeschmolzen werden, kann man meist auf Salpeter gänzlich verzichten; bei chromoxydhaltigen Bleiemails kann er sogar schädlich wirken.

Braunstein: MnO_2 , Mol.-Gew. 87. Von den Manganverbindungen kommt als einzige für emailtechnische Zwecke das Mangansuperoxyd in Betracht, das als Braunstein mehr oder minder rein kristallisiert oder auch in derben Massen natürlich vorkommt. Als Hauptverunreinigung enthalten diese Vorkommen Kieselsäure und Eisen. Am reinsten sind die kaukasischen Funde. Mangansuperoxyd besitzt eine ziemlich hohe Sauerstofftension¹⁴³ und geht beim Erhitzen mit Kieselsäure erst in die Oxyd- und schließlich in die Oxydulstufe über. Beim Einschmelzen in das Email erfährt erstere im Gegensatz zur Auflösung in Säuren eine gewisse Stabilisierung und ist die eigentliche färbende Verbindung des Mangans. Beim stärkeren Erhitzen, insbesondere bei Gegenwart reduzierender Substanzen, erfolgt schließlich der Übergang in die gänzlich ungefärbte Oxydulstufe. Nach Jäger¹⁴⁴ soll der Braunsteinzusatz dem Email Glanz verleihen und es schwerer schmelzbar machen. Den Grundemails zugesetzt, erhöht der Braunstein die Haftung und wird darum auch zur Unterstützung der eigentlichen Haftoxyde herangezogen. Auch bei Braunstein soll sich die Sauerstoffabspaltung in der Emailschemelze nicht restlos vollziehen, sondern sogar noch beim Aufbrennen des Emails unter Entwicklung feinsten Sauerstoffbläschen und unter Zerstörung oxydabler Substanzen nachwirken. Es ist dies begreiflich, wenn man bedenkt, daß die Manganverbindung infolge ihrer höheren Sauerstofftension sich langsam in die Manganoverbindung umzusetzen sucht. Auch die für die Haftung von Grundemail wichtige Bildung von Eisenoxyd auf dem Blech wird durch diese Sauerstoffentwicklung sicher gefördert. Wichtig ist auch die Erhöhung der Elastizität durch solche in das Grundemail eingelagerte feine Bläschen. Weitgehende Anwendung findet der Braunstein für Farbemails, insbesondere Schwarzflüsse, die bei gemeinschaftlichem Einschmelzen mit Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Kupferoxyd entstehen. Zur Erzeugung der violetten Färbung, insbesondere bei Majolikaemails, benötigt man der geringen selektiven Absorption wegen Zusätze von 4—6% MnO_2 zu

den Emails. Geht man über diese hinaus, so erhält man lüsterartige, metallisch glänzende Gläser.

b) Haftoxyde. Die Haftung der Emails, insbesondere der Blechemails, ist an die Anwesenheit einiger weniger bestimmter Oxyde im Grundemail gebunden. Als Hauptträger der Haftfähigkeit kommt das Kobaltoxyd in Betracht, in etwas weiterem Abstand folgt das Nickeloxyd, das ebenfalls für sich allein, wenn auch erst bei größeren Zusätzen Haftfähigkeit erzeugt. Dann folgen noch einige andere Oxyde, die nur in Gemeinschaft mit Kobalt- oder Nickeloxyd von Einfluß auf die Haftung sind, so z. B. das Manganoxyd und Kupferoxyd. Nach neueren Arbeiten kommt auch Zirkonoxyd und den Oxyden der seltenen Erden, insbesondere des Cers, Bedeutung für die Haftung der Emails zu¹⁴⁵. In diesem Kapitel sollen nur die Oxyde des Kobalts und des Nickels kurz besprochen werden.

Kobaltoxydul: CoO , Mol.-Gew. 75,0. Kobalt bildet drei wichtige Oxydationsstufen: Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO . Ersteres geht in den Emailschmelzen unter Sauerstoffentwicklung in die beständige Oxydulstufe über. Die technischen Oxyde bestehen mehr oder minder aus den höheren Oxyden und tragen verschiedenartige Handelsnamen, von denen die bekanntesten sind: SKO (Co_2O_3): 70% Co; RKO (Co_2O_3): 68% Co; GKO (Co_3O_4): 75% Co; FKO (Co_3O_4): 72% Co; FFKO (CoO): 77% Co. Das in der Emailindustrie meist gebräuchliche Oxyd ist die Marke RKO. Neben diesen höchstens durch etwas Nickel verunreinigten Qualitäten kommen auch noch unreinere Produkte im Handel vor. Sie führen den Namen „Safflor“ oder „Zaffer“, deren Qualität ebenfalls durch bestimmte handelsübliche Bezeichnung festgelegt ist. Außer diesen Produkten ist noch die „Smalte“ zu nennen, ein Kobaltkaliumsilikatglas, mit einem Gehalt von 2—7% Kobaltoxyd. Sie wird kaum zum Zuschmelzen von Grundemails genommen, meist bedient man sich ihrer zum Entfärben von Puderschmelzen, um denselben den durch eisenhaltige Rohmaterialien verursachten gelben Stich zu nehmen.

Die Mindestzusatzmenge von Kobaltoxyd zu Grundemails ist etwa 0,2%. Bei dickeren Blechen geht man mit dem Zusatz bis zu 0,6%. Kobaltverbindungen sind auch die Hauptbestandteile aller Blauemails. Die Färbung der Gläser durch Kobaltoxyd ist außerordentlich ausgiebig; schon bei Betrachtung der Absorptionskurven erkennt man, daß Zusätze von 0,1% die völlige Auslöschung der gelben und grünen Spektralbezirke herbeiführen. Gewöhnlich genügen schon Zusätze von 1%, um das Email tief dunkelblau zu färben, im Höchsfalle geht man bei Farbemails bis zu 3%.

Nickeloxydul: NiO , Mol.-Gew. 74,7. Auch das Nickel kommt in mehreren Oxydationsstufen vor, und zwar als Nickeloxyd Ni_2O_3 und Nickeloxyd NiO . In den Gläsern und Emails liegt nur die zweite Ver-

bindung vor, denn als Salz (auch als Silikat) ist nur die Oxydulstufe beständig. Als Handelsmarke führt Ni_2O_3 die Bezeichnung „Nickeloxyd schwarz“, NiO die Bezeichnung „Nickeloxyd graugrün“. Nickeloxydul spielt in bezug auf die Haftfähigkeit des Emails die gleiche Rolle wie Kobaltoxydul. Doch ist sein Einfluß ganz erheblich geringer, so daß man die drei- bis vierfache Menge gegenüber Kobaltoxydul einschmelzen muß. Gewöhnlich wählt man die vierfache Menge. Nickelgrundemails unterscheiden sich auch bezüglich ihrer sonstigen Zusammensetzung etwas von den Kobaltgrundemails. Für die Erhöhung der Haftfestigkeit soll gerade bei Nickelgründen ein erhöhter Zusatz von Quarz und etwas Borax zur Mühle von Vorteil sein.

e) **Trübungsmittel.** Obwohl das Phänomen der Trübung physikalisch ganz einheitlich zu betrachten ist und in dem betreffenden Kapitel dieses Buches auch so behandelt wurde, bedingen die chemischen Eigenschaften und außerdem wirtschaftliche Erwägungen zwei grundverschiedene Anwendungsformen der Trübungsmittel, und zwar 1. die Form des Einschmelzens in den Emailfluß, 2. die Form des Zusatzes zur Mühle. Erstere Art der Anwendung ist aus der Glasindustrie übernommen und war früher bei allen Trübungsmitteln üblich. Heute wird sie generell nur noch bei den Puderemails durchgeführt, die trocken aufgesiebt werden. Für Emails, die auf nassem Wege auf die Eisengrundlage aufgebracht werden, kommt das Einschmelzen nur noch bei den Fluoriden und gelegentlich bei Kalziumphosphat und Antimontrioxyd zur Anwendung.

Phosphate stellen die ältesten Trübungsmittel dar, insbesondere in Form von Knochenasche¹⁴⁶, die man schon in antiken Gläsern verwendete. Heute wird Knochenasche als solche kaum mehr angewendet. Als Phosphat-Trübungsmittel für die Email- und Glasindustrie verwendet man fast ausschließlich das

Trikalziumphosphat: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Mol.-Gew. 310,3. Das Phosphat kommt in den Marken „Weiß“ und „Reinweiß“ in den Handel. Wie schon erwähnt, wird die Trübung durch Kalziumphosphat durch Einschmelzung des Trübungsmittels in den Satz bewirkt. Es bedeutet nur eine unwesentliche Modifikation, wenn das D. R. P. 179440 dieses Einschmelzen gewissermaßen stufenweise vornimmt. Phosphate dürfen nicht in allzu großen Mengen zum Email gegeben werden. Bei höheren Zusätzen wirken sie ungünstig auf Schmelzbarkeit sowie auf die thermischen und elastischen Eigenschaften. Auch weiß getrübe Grundemails hat man gemäß D. R. P. 179997 und 186897 mit Trikalziumphosphat herzustellen versucht. Die Trübung kommt bei der Anwendung von Phosphaten dadurch zustande, daß zwei oberhalb gewisser Temperaturen unbegrenzt mischbare Gläser sich unterhalb derselben entmischen, wodurch die Schmelze optisch inhomogen wird.

Die Fluorverbindungen zählen zu den in der Emailindustrie am häufigsten angewendeten Stoffe. Sie sind nicht nur Trübungsmittel, sondern drücken bei kleineren Zusatzmengen auch den Schmelzpunkt

des Emails infolge Bildung verschiedener Eutektika^{147a} beträchtlich herab, wirken also, um einen emailtechnischen Ausdruck zu gebrauchen, als Flußmittel. Flußspat kommt infolge der gebräuchlichen geringen Zusatzmengen selten zur Entfaltung seiner trübenden Eigenschaften. In Grundemails, wo man ihn hauptsächlich verwendet, bedarf es derselben nicht, in Deckemails wird anderen Fluoriden der Vorzug gegeben. Er dient fast ausschließlich als Flußmittel. Dagegen werden Kryolith, die anderen Doppelfluoride des Aluminiums und Natriums sowie Kieselfluornatrium mit ausdrücklicher Absicht als Vortrübungsmittel zur Anwendung gebracht.

Kalziumfluorid: CaF_2 , Mol.-Gew. 78.2. Die Verbindung kommt in der Natur unter dem Namen Flußspat oder Fluorit mehr oder minder rein vor. Sie wird seit alters her ihrer verflüssigenden Wirkung wegen in die Gläser und Emails eingeschmolzen. Der natürliche Flußspat schmilzt bei 1230° ¹⁴⁷ und bildet erst bei 1270° eine dünne Schmelze. Deshalb wird auch seine Flußwirkung von verschiedenen Seiten bestritten. Im Gegensatz zu dieser Ansicht konnte aber Otremba¹⁴⁸ eine energische Flußwirkung gerade auf Quarz feststellen und auch eine Abhängigkeit dieser Wirkung von der Zusatzmenge an Flußspat beobachten. Die Schmelzwirkung geht allerdings nur bis zu Zusätzen von etwa 10%. Nach einer anderen Arbeit liegt ein Maximum der Schmelzwirkung des Flußspates bei einem Zusatz von 4%. Selbstverständlich gelten diese stark auseinandergehenden Angaben für verschiedene Emailsätze, denn es ist ja bekannt, daß die Schmelztemperaturen bei Mehrstoffsystemen mit den relativen Mengen der Einzelstoffe außerordentlich stark wechseln. Flußspat bildet nach Fedotieff und Iljinski^{147a} sowohl mit NaF als auch mit AlF_3 bei 810 bzw. 820° schmelzende Eutektika, die auch auf Tonerde unter Bildung eines bei 868° schmelzenden Eutektikums außerordentlich stark lösend wirken. Wahrscheinlich finden primär Umsätze zwischen Flußspat und Soda resp. schon gebildetem Natriumsilikat statt unter Bildung solch niedrig schmelzender Gemische. Über den Mechanismus der Trübungserscheinungen, die bei höheren Gehalten an Flußspat auftreten und über den bei allen Fluoriden auftretenden Fluorabbrand soll am Schlusse der Besprechung der Fluoride zusammenfassend berichtet werden. Durch seinen Kalziumanteil beeinflußt Flußspat die Eigenschaften des Emails in der schon bei Kalziumoxyd angegebenen Weise. Allerdings schwächt nach den Bestimmungen von Mayer und Havas¹⁴⁹ der Fluoranteil den Einfluß desselben insbesondere auf den Ausdehnungskoeffizienten erheblich ab. Die Einwirkung des Flußspates auf die Elastizität des Emails ist noch ununtersucht. Bezüglich der Anteile, in denen man Flußspat in das Email einführen darf, besteht eine gewisse Unsicherheit. Manche halten einen Zusatz von 10%

noch für statthaft. Die obere Grenze ist wohl dadurch gegeben, daß es zu einer Ausscheidung unlöslicher Kalzium-Kieselsäure-Verbindungen aus dem Email (Wollastonit) nicht kommen soll. Diese Grenze dürfte nicht höher als bei 10% Zusatz liegen.

Natriumaluminiumfluorid: $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, Mol.-Gew. 210,6. Die Doppelverbindung kommt als Kryolith in mächtigen Lagern im südlichen Grönland vor und wird dort bergbaumäßig gewonnen. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 920° . Es ist unbekannt, ob es sich um einen kongruenten oder inkongruenten Schmelzpunkt handelt. Seiner prozentischen Zusammensetzung nach besteht Kryolith aus 40% AlF_3 und 60% NaF . Nach verschiedenen Patenten wird in Deutschland auch ein künstlicher Kryolith erzeugt, der dem natürlichen in seiner Zusammensetzung gleichkommt, ihn aber in bezug auf Reinheit übertrifft. Es gibt zwar noch zahlreiche Emailierwerke; die nur natürlichen Kryolith verarbeiten, da derselbe besser trübend wirken soll(!). Andererseits wird aber auch in der Literatur¹⁵⁰ die Ansicht vertreten, daß künstlicher Kryolith besser trübe als das natürliche Produkt. Selbstverständlich hängt die Trübung nur von der Art des Zusatzes und der Behandlung auf dem Schmelzofen ab. Nicht zu verwechseln ist dieser künstliche Kryolith mit den zahlreichen Ersatzprodukten, die meist aus Gemischen von Flußspat, Natriumfluorid, Aluminiumfluorid, Kieselfluornatrium mit Quarz, Feldspat oder Kaolin bestehen. Die Flußwirkung des Kryoliths ist eine sehr hohe, was sich aus seiner Zusammensetzung aus zwei an sich leicht schmelzenden Komponenten, insbesondere aber nach den Arbeiten von Lorenz sowie von Jabs und Eitel^{147a} aus der Bildung einiger leicht schmelzender Eutektika u. a. mit Flußspat und Tonerde erklärt. Eine Angabe der Literatur¹⁵¹, nach der die Schmelzwirkung nur bis zu 20% Zusatz gehen soll, gilt natürlich nicht generell, sondern ist, wie schon bei Flußspat ausgeführt, von den relativen Mengen der Satzkomponenten stark abhängig.

Kryolith beeinflußt die Eigenschaften des Emails in der Richtung eines höheren Ausdehnungskoeffizienten und einer Verschlechterung der Elastizität. Er wird also dort angewendet, wo das Interesse an einem stark vorgetrübten Flusse überwiegt und die mit seiner Einführung verbundenen Nachteile anderweitig kompensiert werden können. Bei Grundemails ist dies nicht der Fall, deswegen wird Kryolith auch nicht in solche eingeführt. Die Höhe des Zusatzes von Kryolith zu weißen Deckemailversätzen beträgt meist gegen 12%. Höher als 16% soll man nicht gehen, da sonst leicht völlige Entglasung und Blindwerden des Emails eintreten kann.

Chiolith: $3\text{NaF} \cdot 2\text{AlF}_3$ (Hermann), Mol.-Gew. 294,3. Der erste Hinweis auf dieses Material als Vortrübungsmittel trat in der Literatur vor

ca. 15 Jahren auf¹⁵². Größere Bedeutung hat das Material allerdings jetzt erst erlangt. Chiolith kommt in der Natur als Mineral vor, allein die Geringfügigkeit dieses Vorkommens gab keine Möglichkeit praktischer Ausnutzung. Die künstliche Darstellung des Chioliths hat die Sachlage geändert, so daß er heute neben Kryolith Eingang in die Emailindustrie gefunden hat. Seine Anwendung hat vor Kryolith den Vorteil höheren Gehaltes an Fluor, so daß bei ungefähr gleichem Preis der Produkte die Trübung pro 100 kg Email sich theoretisch bei Chiolith etwas billiger stellt als bei Kryolith. Bezüglich der Beeinflussung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Emails gilt sinngemäß das bei Kryolith Gesagte. Exakte Messungen über Abbrand, Ausdehnung usw. liegen nicht vor. Einige in der Literatur¹⁵³ genannte Werte können bestenfalls nur als durch keinerlei Versuche gestützte Näherungszahlen gewertet werden.

Natriumsilikofluorid: Na_2SiF_6 , Mol.-Gew. 188,1. Das Salz entsteht als Nebenprodukt bei der Superphosphatfabrikation und ist seit etwa 30 Jahren in der Emailindustrie eingeführt. Mit 60,5% besitzt es den höchsten Fluorgehalt aller Vortrübungsmittel und wird seines billigen Preises wegen vielfach an Stelle von Kryolith verwendet. Natriumsilikofluorid bildet hexagonale in Wasser schwer lösliche Prismen. Es ist ein heftiges Gift, was in der Emailindustrie vielfach unbekannt ist. Einer in der Literatur geäußerten Ansicht, daß es infolge seiner geringen Löslichkeit ungefährlich sei, muß entschieden widersprochen werden, da solche falsche Behauptungen geeignet sind, schweres Unheil zu stiften. Es sind aus der forensischen Literatur mehrere tödliche Vergiftungsfälle mit Na_2SiF_6 bekannt. Eingeschmolzen in Emails ist es allerdings unschädlich, da es völlig zersetzt wird. Bei Rotglut zerfällt es in Natriumfluorid und Siliziumfluorid, von denen letzteres gasförmig ist und sich leicht verflüchtigt. Die genaue Zersetzungstension ist unbekannt.

Natriumsilikofluorid wird in der Hauptsache für Halbfertigware verbraucht. Da sich die mit ihm erschmolzenen Emails neben Transparenz auch durch hohen Glanz auszeichnen, benutzt man sie vielfach auch als Farbeemails. Will man in einem Email Kryolith durch Natriumsilikofluorid ersetzen, so geschieht dies nach folgender Umrechnung: 10 Teile Kryolith werden ersetzt durch 8,94 Teile Natriumsilikofluorid, 6,17 Teile Kaolin und 2,58 Teile Soda. Vom Quarzgehalt sind 5,71 Teile abzuziehen.

Alle Fluoride zeigen beim Einschmelzen in den Emailsatz die Erscheinung des sog. „Fluorabbrandes“, d. h. eines Verlustes an Fluor, der bei den verschiedenen Fluoriden verschieden groß ist und auch stark von der Art der verwendeten Emails abhängt. Die ersten Mitteilungen über diesen Verlust machte Bock¹⁵⁴, der angab, daß bei völlig glasig geschmolzenen Emails (die allerdings als Emails nicht mehr anzusprechen sind), alles Fluor entweicht. Gegenüber dieser Behauptung konnten aber Mayer und Havas¹⁵⁵ bei ihren Versuchen feststellen, daß zwar stets beim Schmelzen der Emails ein wechselnder Anteil des Fluors entweicht, daß es aber zu einem völligen Verlust desselben

nicht kommt. Die obere Grenze bei flußspathaltigen Emails liegt bei etwa 27% Gesamtverlust an Fluor. Der Fluorabbrand bei Kryolith beträgt im Durchschnitt etwa 10—15%. Für Natriumsilikofluorid gelten etwas höhere Zahlen. Der Abbrand bei diesem Fluorid hängt nach Angaben von Otremba¹⁵⁶ von der Menge saurer und basischer Anteile im Schmelzgemisch ab. Basische Anteile vermindern ihn stark, Kieselsäure und Borsäure bewirken erhebliche Steigerung. Im Durchschnitt kann man bei fluorhaltigen Emails mit einem Abbrand von 15—25% je nach Art des Emailsatzes und des Fluorides rechnen.

Bei fast allen Arbeiten, die sich mit dem Wesen des Fluorabbrandes beschäftigen, spielt die Annahme der Bildung von SiF_4 , einer bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Verbindung, eine große Rolle. Das Erscheinen dieses Gases ist bei der Zersetzung von Natriumsilikofluorid ohne weiteres gegeben, da sich dieses Salz, wie schon erwähnt, bei Rotglut in NaF und SiF_4 zersetzt. Bei den anderen Fluoriden, wie Flußspat und Kryolith, dachte man es sich durch chemischen Umsatz mit Silikaten z. B. gemäß folgender Gleichung: $2\text{CaF}_2 + 3\text{SiO}_2 = 2\text{CaSiO}_3 + \text{SiF}_4$ entstanden. Bei der Größe des Fluorabbrandes müßte aber ein äquivalenter Verlust an Kieselsäure bei der Gegenüberstellung der entsprechend umgerechneten Analysen von rohem Versatz und Email unbedingt sichtbar werden. Allein die auf Grund der Analysen früherer Autoren von Musiol¹⁵⁷ aufgestellten Kieselsäurebilanzen zeigen, daß kein nennenswerter Verlust an SiO_2 eintritt, ein Entweichen des Fluors in Form von SiF_4 also nicht stattfinden kann. Neben der Annahme des Fluorverlustes auf Grund des Entweichens von SiF_4 spielt in der emailtechnischen Literatur auch das Entweichen des Fluors als BF_3 oder gar als elementares Fluor eine Rolle. Daneben trat auch die Vermutung der Sublimation von Fluoriden, insbesondere von AlF_3 sowie die Bildung von HF zeitweilig in den Vordergrund.

Nach den Untersuchungen von Agde und Krause¹⁵⁸ ist die Bildung und das Entweichen von SiF_4 und BF_3 bei Flußspat- und Kryolithemails fast ausgeschlossen. Die Annahme einer Bildung von elementarem Fluor als Träger des Fluorabbrandes ist überhaupt nicht diskutabel. Dagegen gelang es beiden Autoren, mit ziemlicher Sicherheit die Anwesenheit von Flußsäure in den Abgasen der Schmelzöfen nachzuweisen. Dieselbe entsteht bei der Einwirkung des in den Rohmaterialien und in den Feuergasen enthaltenen Wassers auf die Fluoride der Schmelze. Es ist bekannt, daß beim Überleiten von Wasserdämpfen über die auf 1000° erhitzten Fluoride Flußsäure gebildet wird.

Außer diesem durch Bildung und Entweichen von Flußsäure bedingten Verlust tritt aber noch ein Sublimationsverlust ein, der von

Agde und Krause auf Grund analytischer und mikroskopischer Prüfung mit ziemlicher Sicherheit als von NaF herrührend erkannt wurde. Bei Verschmelzung von natrium- und aluminiumfluoridhaltigen Gemengesätzen ergab sich außerdem bei der Analyse des geschmolzenen Glases ein beträchtliches Manko an Na_2O und Al_2O_3 , so daß der Schluß gerechtfertigt ist, daß der Fluorabbrand in solchen Fällen durch gemeinsame Sublimation von NaF und AlF_3 entsteht. Beim Einschmelzen von CaF_2 in Versätze ist niemals eine Abnahme des CaO-Gehaltes festzustellen, dagegen stets eine beträchtliche Verminderung an Na_2O . Auch hier kann also nur Sublimation von NaF, das durch Umsatz von Flußspat mit Soda und Kieselsäure primär gebildet wird, als Quelle des Fluorverlustes angenommen werden. Auf Grund der Untersuchungen von Agde und Krause kann also der Fluorabbrand nur durch die Sublimation der Fluoride, und zwar vorzugsweise des NaF und AlF_3 sowie durch die Bildung von HF erklärt werden. Den Anteil der Sublimation der beiden Fluoride schätzt Krause mit 60%, den Anteil der Bildung von HF mit 40% des gesamten Fluorverlustes ein. Je nach den Bedingungen des Schmelzens und der Zusammensetzung des Gemenges kann aber auch der eine oder andere der die Fluorverluste bedingenden Prozesse überwiegen. Die hauptsächlichsten Fluorverluste treten in der ersten Stunde des Einschmelzens des Versatzes auf¹⁵⁹. Es erklärt sich dies zwanglos dadurch, daß der Hauptanteil der Fluoride insbesondere beim Verschmelzen von kryolith- und silikofluoridhaltigen Sätzen wegsublimiert, solange dieselben noch in freier Form vorliegen und in das Glas noch nicht eingeschmolzen sind. Auch die Einwirkung des Wasserdampfes wird in diesem Stadium am tiefgreifendsten sein. Der Verlust an Fluor hängt selbstverständlich mit der Schmelzbarkeit der Emails eng zusammen. Versätze, die reich an Kieselsäure und Aluminiumoxyd sind, sind im allgemeinen schwerer schmelzbar, so daß in diesem Fall erhöhter Fluorabbrand eintritt. Der Fluorverlust des Natrium-silikofluorids ist neben der Sublimation des NaF und der Einwirkung des Wasserdampfes auch durch das Entweichen von SiF_4 bedingt. Die Anwesenheit basischer Stoffe bewirkt eine Bindung und Zersetzung des letzteren unter Bildung von Silikaten und NaF, so daß in diesem Falle ein Zurückgehen des Fluorabbrandes stattfindet. Der wesentlich höhere Verlust, der bei Gegenwart von viel freier Kieselsäure sowie von Borsäure auftritt, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß zu der thermischen Dissoziation des Na_2SiF_6 die Zersetzung des NaF durch die stärkere SiO_2 tritt. Auch der bei stark borsäurehaltigen Flüssen stets wahrnehmbare höhere Fluorabbrand erklärt sich daraus, daß die Borsäure bei höherer Temperatur stärker ist als die Flußsäure und dieselbe aus ihren Salzen austreibt.

Auch der Mechanismus der Trübung durch die Fluoride war insbesondere in den letzten Jahren außerordentlich stark umstritten. Nach den Versuchen und Messungen von Agde und Krause¹⁶⁰ darf es als erwiesen gelten, daß die durch die Fluoride erzielten Trübungen in allen Fällen durch Ausscheidung fester Kristallite bewirkt sind. Die Ausbildung der ausgeschiedenen Teilchen ist von der thermischen Behandlung der Gläser abhängig, in geringerem Grade von der Zusammensetzung des Grundglases. Allerdings tritt deutlich der Einfluß des Aluminiumoxydes auf die Ausscheidungsform der kleinen Kristallgebilde hervor, und zwar nimmt die Größe der einzelnen Trübungskörper mit steigendem Aluminiumoxydgehalt des Grundglases ab. In aluminiumoxydfreien Schmelzen erfolgt die Ausscheidung der Fluoride in Form grober Kristallskelette geringer Trübkraft, während bei aluminiumoxydhaltigen Schmelzen globulitische Ausscheidungen vorliegen. Auf Grund der Bestimmung des Brechungsindex sowie röntgenspektroskopischer Messungen konnten Agde und Krause feststellen, daß die trübenden Ausscheidungen aus Kriställchen von NaF oder CaF₂ oder Gemischen beider bestanden. Das Mengenverhältnis beider Ausscheidungen wird im Einzelfall wesentlich vom Alkali- und Erdalkaligehalt des Grundglases abhängen. Ähnlich wie bei Gläsern, bei denen Ryde und Yates¹⁶¹ aus Röntgenspektrogrammen die ungefähre Proportionalität des Verhältnisses CaF₂:NaF zu dem Verhältnis CaO:Na₂O im Glase feststellten, wird auch bei den fluoridgetrübten Emails ein solches Mengenverhältnis in bezug auf die trübenden Ausscheidungen bestehen. Daneben spielt aber bei dem quantitativen Verhältnis der Ausscheidung beider Fluoride auch die Ausscheidungstemperatur sowie die Viskosität der Schmelze eine Rolle, so daß es gelegentlich sogar bei stark flußpathhaltigen Schmelzen zur vorzugsweisen Ausscheidung von NaF kommt. Die absolute Größe der ausgeschiedenen Kristallite ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, doch liegt dieselbe bereits im Gebiete mikroskopischer Auflösbarkeit.

Wir haben schon bei der theoretischen Erörterung der Trübungserscheinungen darauf hingewiesen, daß die Differenz der Brechungsindizes zwischen Grundglas und den ausgeschiedenen Fluoriden allein nicht imstande ist, die starke Trübung zu erklären, die durch Fluoride in naß aufgetragenen und aufgebrannten Emails entstehen. Wenn auch die Trübungswirkung durch ausgeschiedene Kristallite von NaF resp. CaF₂ außer allem Zweifel steht, so ist doch anzunehmen, daß diese Ausscheidungen noch dadurch in erhöhtem Maße trübend wirken, daß sie zu Ansatzstellen von Gasbläschen werden, sekundär also eine stärkere Trübung entfalten, als sie es primär vermögen.

Die Trübungsmittel im engeren Sinn umfassen eine Reihe von weißen Oxyden von Elementen der vierten und fünften Gruppe des periodischen Systems, die infolge ihres hohen Brechungsindex die seitliche Zerstreung des Lichtes in den Gläsern und Emails herbeiführen und die infolge einer gewissen Reaktionsträgheit gegenüber dem chemischen Angriff von seiten der Emailschemelze geschützt sind. Es handelt sich in der Hauptsache um die Oxyde des Zinns, des Zirkons und des Antimons. Von geringerer Bedeutung sind die Oxyde des Cers und des Titans. Durch neuere Patente sind noch eine Anzahl Körper als Trübungsmittel bekannt geworden, bei denen das Kriterium des hohen Brechungsindex fehlt. Hier wird die Trübung auf andere Weise erzeugt, wahrscheinlich dadurch, daß die stets in bestimmten Formen anzuwendenden Oxyde das in ihnen enthaltene Wasser in Form feinsten Bläschen abgeben und dadurch Trübungswirkungen erzeugen. Das älteste Trübungsmittel ist das

Zinnoxid: SnO_2 , Mol.-Gew. 151. Es wurde schon bei den antiken Gläsern und Emails ausgiebig angewendet und gilt vielfach auch heute noch in der Emailindustrie als das souveräne Trübungsmittel. Jedenfalls ist es am allgemeinsten anwendbar, verträgt auch bis zu einem gewissen Grade unsachgemäße Behandlung, während die übrigen Trübungsmittel gegen solche Mißhandlungen mehr oder minder empfindlich sind. Die Darstellung des Zinnoxides erfolgt praktisch wohl ausnahmslos durch Oxydation des Zinnmetalls entweder auf trockenem oder nassem Wege. Erstere Art der Darstellung ist bis jetzt die vorherrschende. Am sichersten ist die Oxydation des Metalls im Flammofen, da sie das Freisein des Oxydes von nicht oxydierten metallischen Zinnpartikeln garantiert. Nach den früheren Darlegungen ist die Trübung abhängig von der Teilchengröße und daher vom Volumgewicht. Je leichter das Oxyd ist, um so ausgiebiger ist die damit zu erzielende Trübung. Da es sich bei der Zinnoxidtrübung hauptsächlich um eine Trübung durch mechanisch eingelagerte Teilchen handelt, ist es richtig, schon von vornherein das Oxyd in möglichst feinverteilter Form zur Anwendung zu bringen. Das spezifische Gewicht der als Trübungsmittel geeigneten Zinnoxidsorten schwankt zwischen 6,8 und 7,2. Die Farbe, die Zinnoxid dem Email verleiht, ist ein warmes Elfenbeinweiß.

Gefälltes Zinnoxid wird nach einigen Patenten ebenfalls als Trübungsmittel verwendet, so nach dem D. R. P. 256795 und dem schweizerischen Patent 59617. Aus Stannatlösungen kann ebenfalls durch Säuren das Zinnoxidhydrat ausgefällt werden. Für die Entwicklung maximaler Trübung ist es notwendig, daß dieses gefällte Zinnoxidhydrat noch ungefähr 10—15% Wasser und 3—5% Alkali enthält. Es darf kein Glühen, sondern nur ein Trocknen des Produktes bei nicht zu hohen Temperaturen stattfinden, so daß das Hydratwasser erhalten

bleibt. Es handelt sich bei diesen Körpern nicht um chemische Verbindungen, sondern nach den Untersuchungen von van Bemmelen¹⁶² und anderen Forschern¹⁶³ um Zinnoxid verschiedener Teilchengröße, das je nach Art und Dauer der Erhitzung sein Hydratwasser in höherem oder geringerem Grade abgibt. Nach den Angaben der Patente soll es möglich sein, mit diesem alkalihaltigen und wasserhaltigen Zinnoxid Trübungen zu erzeugen, die denjenigen des auf trockenem Wege gewonnenen Oxydes überlegen sind. Anscheinend entwickelt sich das von den Hydraten festgehaltene Wasser, besonders wenn dieselben in Gelform vorliegen, nur langsam und erscheint als eine die Trübung verstärkende feindisperse Gasphase. Erwähnt sei auch noch die Anwendung des Zinnoxides in Form von Kalziumstannat die durch D. R. P. 298376 geschützt ist.

Die Löslichkeit des Zinnoxides in den Emails ist nicht zu vernachlässigen. Insbesondere stark kieselsäure- und borsäurehaltige Schmelzen lösen es merklich auf, so daß man bei den gebräuchlichen Emails unter Umständen sogar bei Zusätzen von 3—6% SnO_2 noch durchsichtige Gläser erhält. Nach Untersuchungen von Lomax¹⁶⁴ kann man sogar bei geeigneter Zusammensetzung der Grundgläser noch bei weit höheren Zusätzen völlig transparente Emails erhalten. Erst mit steigendem Eintritt von CaO oder in verstärktem Maße von Al_2O_3 in die Glasuren und Emails tritt eine Verringerung der Löslichkeit des Zinnoxides und damit ein Opakwerden der Gläser ein. Dieses Opakwerden erfolgt durch Ausscheidung gebildeter Polystannate entsprechend den Versuchen von Zulkowski^{164a}. Bei etwa 0,67 Äquivalenten Al_2O_3 ist die Lösefähigkeit des Glases für SnO_2 praktisch gleich Null. Emails mit so hohen Gehalten an Aluminiumoxyd sind aber in der Praxis selten, so daß beim Einschmelzen des Zinnoxides in Emails immer mit einem Verlust an Trübkraft durch eintretende Verglasung zu rechnen ist, insbesondere da auch die Einführung von Borsäure die Löslichkeit des Zinnoxides erhöht. Man ist deshalb von dem früher üblichen Einschmelzen des Zinnoxides in Blechemail vollständig abgegangen. Auch bei Puderemail für Gußeisen wird es heute nur noch wenig verwendet. Wenn auch allgemein wirtschaftliche Gründe bei diesem Abgehen stark mitsprechen, so ist die vermehrte Anwendung anderer Trübungsmittel doch auch durch deren geringere Löslichkeit im Emailfluß mit bedingt. Eingeschmolzen wird das Zinnoxid in der Hauptsache nur in Schmuckemails, gelegentlich auch noch in säurefeste Emails. Die trübende Wirkung des Zinnoxides wird durch Fluoride erheblich verstärkt. Man macht daher von diesen ausgiebigen Gebrauch. Entsprechend seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und Säuren sollte Zinnoxid die Emails chemisch widerstandsfähiger machen. Allerdings sind genauere Daten unbekannt. Die elastischen und thermischen Eigenschaften beein-

flußt es im eingeschmolzenen Zustand durchaus günstig. Das als Mühlenzusatz gegebene Oxyd wirkt dagegen nur wenig auf die Eigenschaften des Emails ein. Zinnoxid ist leicht reduzierbar und scheidet sich unter dem Einfluß reduzierender Gase oder anderer reduzierender Stoffe in Form eines grauen Schleiers oder vereinzelter schwarzer Punkte ab. Zinnoxidhaltige Emails sind aus diesem Grunde von dem direkten Auftrag auf Eisen ausgeschlossen¹⁶⁵. Bemerkenswert ist der von Vielhaber¹⁶⁶ behauptete Einfluß auf die Schmelztemperatur der Emails. Derselbe soll sich dahin äußern, daß bis zu 3% Zusatz von Zinnoxid eine Erniedrigung der Schmelztemperatur eintritt, während bei höheren Zusätzen dieselbe erst langsam, dann rasch steigt. Natürlich kann auch diese Angabe keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen. Wohl ist anzunehmen, daß bei zahlreichen Emails infolge Bildung leicht schmelzender Zinnoxidgläser eine Erniedrigung der Schmelztemperatur stattfindet, aber bis zu welchen Zusätzen an Zinnoxid diese Erscheinung Platz greift und wie der weitere Verlauf der Schmelzbarkeit sich gestaltet, hängt, wie bei allen Mehrstoffsystemen, von dem Verhältnis der Komponenten ab. Im allgemeinen geht man bei Blechemails mit den Zinnoxidzusätzen nicht über 5%. Nur beim Gußnaßverfahren ist der Zusatz höher und geht bis zu 8%. Da der Preis des Zinnoxides ein hoher ist und als erheblicher Faktor der Selbstkostenrechnung in den Emaillierwerken auftritt, ist man natürlich bestrebt, die Anwendung auf ein möglichst geringes Maß zu reduzieren. Bei zweimaligem Auftrag des Deckemails wählt man daher nur für die oberste Decke Zinnoxid als Trübungsmittel, während man für die erste Decke (das sog. Halbfertig) billigere Trübungsmittel zur Anwendung bringt.

Zirkonoxyd: ZrO_2 , Mol.-Gew. 122,2. Dem Zinn nahe in der vierten Gruppe der Elemente steht das Zirkonium. Das weiße Oxyd dieses Elements besitzt den Brechungsexponenten $n_D = 2,40$, und da es auch chemisch sich durch große Widerstandsfähigkeit auszeichnet, bietet es alle Voraussetzungen für ein gutes Trübungsmittel. Der Brechungsexponent liegt sogar um 15% höher als der des Zinnoxides, so daß theoretisch eine intensivere seitliche Zerstreung des Lichtes zu erwarten ist. Das spezifische Gewicht des Zirkonoxides ist 5,2—5,7.

Zirkonoxyd kommt in der Natur als sog. Baddeleyit vor, der in Südbrasilien große Lager bildet. Mit Zirkon ($ZrSiO_4$) vermischt, findet es sich in den Nephelinsyeniten Brasiliens als Zirkonfavas. Nach den Angaben von Weiss¹⁶⁷ enthält derselbe 83—86% ZrO_2 , bisweilen kommen sogar Gehalte bis zu 95% ZrO_2 vor. Die Vorkommen enthalten alle mehr oder minder große Mengen von Eisenoxyd als Verunreinigung, die die direkte Verwendung des Materials als Trübungsmittel verhindern. Nach Krazc¹⁶⁸ soll man zwar rein weiße Emails erhalten, wenn man diese Roherze mit Fluoriden oder Silikofluoriden in den Emailsatz einschmilzt, doch ist es sehr zweifelhaft, ob dieses Verfahren die starke Gelb-

färbung durch das Eisenoxyd verhindern kann. Die reinste Form des Vorkommens von Zirkonoxyd ist die als Zirkonsilikat, das sich in Mischung mit Monazit- oder Ilmenitsanden, insbesondere in Brasilien, Indien und Ceylon vorfindet. Die Scheidung dieser Sande erfolgt elektromagnetisch. Der reine Zirkonsand besteht aus gerundeten, glasklaren und durchsichtigen prismenförmigen Kriställchen und enthält im Durchschnitt 64—66 % ZrO_2 , 0,2—0,3 % Fe_2O_3 , 1,0—1,5 % TiO_2 und 32—34 % SiO_2 . Die natürlichen reinen Zirkonvorkommen lassen sich nach Amerikanischem Patent 502661 bereits ohne chemische Aufarbeitung als Trübungsmittel verwenden ($ZrSiO_4$; $n_D = 1,95$). Auch durch einfachen Auszug des Eisens mit Salzsäure oder Schwefelsäure im Autoklaven bei 200° soll man brauchbare Trübungsmittel erhalten¹⁶⁹. Eine ganze Reihe von Patenten¹⁷⁰ schlägt auch die Verwendung natürlicher Erze in Gemeinschaft mit Fluoriden oder Silikofluoriden vor, doch haben alle diese Vorschläge nur wenig Wert gegenüber den auf chemischem Wege aus den Erzen gewinnbaren Kunstprodukten. Nur diese besitzen die für die Trübung notwendige feine Verteilung, die auf mechanischem Wege nicht erzielbar ist.

Die prinzipielle Erkenntnis der Verwendbarkeit der Zirkonverbindungen als Trübungsmittel brachte das D. R. P. 189364. Zirkonhaltige Trübungsmittel waren aber infolge der durch Verunreinigungen des Zirkonoxyds bedingten Verfärbung des Emails in ihrer Verwendbarkeit stark behindert. Durch Darstellung des reinen Oxydes erhielt man zwar ein Produkt, das die Verfärbung nicht mehr zeigte, aber doch die erforderliche trübende Wirkung nicht besaß. So führten z. B. die Untersuchungen von Hartmann¹⁷¹ zu dem Ergebnis, daß man ungefähr doppelt so große Mengen Zirkonoxyd anwenden müsse, um eine dem Zinnoxid gleichwertige Trübung zu erhalten. Aber alle diese Mißstände können heute als überwunden gelten. Der Aufschluß des Zirkons zwecks Darstellung von Zirkonoxyd erfolgt mittels Alkalien. Das gebildete Alkalisilikat wird durch Auswaschen entfernt, Alkalizirkoniate werden durch Hydrolyse oder mittels Säuren zersetzt. Nach D. R. P. 283792 und 294202 ist es zweckmäßig, das Alkali nicht vollständig zu entfernen, sondern in den Trübungsmitteln einen Rest von 2—7% zu belassen. Als am günstigsten hat sich ein Gehalt von 3—5% erwiesen. Es ist auch nicht zu empfehlen, die gesamte Kieselsäure des Ausgangsproduktes abzuscheiden¹⁷². Auch durch nicht vollständiges Glühen hochbasischer Komplexe des Zirkonoxydes mit nicht glühbeständigen Säuren erhält man nach D. R. P. 286038 gute Trübungsmittel. Es wirkt hier anscheinend noch ein Faktor mit, der bei der Besprechung des Trübungsvorganges schon erwähnt wurde: Die Entstehung von Gasbläschen aus den Resten der nicht zersetzten Säuren, die neben dem trübenden Zirkonoxyd eine zusätzliche Trübung ausüben. Ebenso wie Zirkonoxyd wirken nach D. R. P. 314710 auch Zirkoniate der alkalischen Erden trübend. Eine Kombinationstrübung, resultierend aus der Trübung von Zirkonsilikat, Aluminiumoxyd und feinen Gasbläschen, schützt das Holl. P. 5790, gemäß dem man außer den oben genannten Stoffen noch Erdalkalikarbonate zur Mühle setzt. Trotz der

großen Anzahl geschützter Verfahren und Kombinationen kommen praktisch nur wenig Zirkontrübungsmittel im Handel vor. Zirkonhaltige Trübungsmittel neigen bei starkem Brennen emailierter Gegenstände leicht zum Ausbrennen. Die Oberfläche wird von zahlreichen Gasbläschen durchbrochen, wird rau und glanzlos. Nach D. R. P. 392213 vermeidet man diesen Übelstand dadurch, daß man die Trübungsmittel mit geglühten aluminiumoxydhaltigen Stoffen wie Feldspat oder Kaolin mischt. Solche Zusätze verhindern zwar das Ausbrennen, machen aber andererseits das Email leicht streng und schwer schmelzbar. Zirkonhaltige Trübungsmittel sind nicht reduzierbar und auch nicht giftig. Ihre Verwendung ist daher durch keinerlei Bedenken in dieser Hinsicht eingengt, vorausgesetzt, daß sie sich gemäß ihrer sonstigen Eigenschaften für Trübungszwecke eignen. In allerletzter Zeit haben Ruff und Ebert^{172a} eine reversible Umwandlung des Zirkonoxydes bei 1200° festgestellt. Inwieweit sich diese Modifikationsänderung auf die trübenden Eigenschaften auswirkt, ist noch unbekannt.

Der Einfluß des Zirkonoxydes auf den Ausdehnungskoeffizienten wurde von Mayer und Havas¹⁷³ bestimmt. Die von ihnen ermittelte Konstante beträgt $2,1 \cdot 10^{-7}$ für eingeschmolzenes und $0,8 \cdot 10^{-7}$ CGS.-Einheiten für zur Mühle gesetztes Zirkonoxyd¹⁷⁴. Die Wirkung des Zirkonoxydes auf andere Eigenschaften des Emails haben Hartmann¹⁷⁵, Staley¹⁷⁶, Kraze¹⁷⁷, Wenning¹⁷⁸ und Wolfram¹⁷⁹ untersucht. Zirkonemails ergeben eine erhebliche Steigerung der Unempfindlichkeit gegen plötzlichen Temperaturwechsel. Nach den Angaben Wennings macht Zirkonoxyd die Emails stark viskos und zähflüssig. Wolframs Untersuchungen zeigten, daß das eingeschmolzene Zirkonoxyd die Schmelzbarkeit der Emails erniedrigt. Mit höherem Zusatz wächst die Stoßfestigkeit der Emails, insbesondere der Grundemails. Auch bei Deckemails geben wachsende Zusätze eine Steigerung der Festigkeit. Aber diese einfachen Verhältnisse werden stark überlagert durch die Beeinflussung, die Grund und Decke aufeinander ausüben. So werden nach diesen Untersuchungen zirkonoxydhaltige Grundemails mit steigendem Gehalt an ZrO_2 empfindlicher, wenn darüber Decken mit gleichfalls eingefrittetem Zirkonoxyd liegen. Ist dagegen das Oxyd als Mühlensatz gegeben, so bleiben zunehmende Mengen desselben ohne Einfluß auf die Stoßfestigkeit. Bezüglich der Wärmefestigkeit zeigt sich, daß Zirkonoxyd dieselbe nur dann erhöht, wenn es nicht eingeschmolzen, sondern als Mühlensatz gegeben ist. Es ist dies erklärlich, wenn man bedenkt, daß eingeschmolzenes Oxyd den Ausdehnungskoeffizienten des Emails stärker erhöht als das zur Mühle gegebene. Die neueren Bestimmungen des Ausdehnungskoeffizienten durch Cohn lassen diese Angaben Wolframs noch glaubhafter erscheinen. Das eingeschmolzene Oxyd kommt mit seiner hohen Ausdehnung zur Wirkung.

während bei mechanisch eingelagertem ZrO_2 , das heterogene, von Bläschen durchsetzte Email in sich selbst die Möglichkeit der Kompensation einer hohen Ausdehnung durch Verengung der Hohlräume bietet, so daß dieselbe nach außen nicht zur Wirkung kommt.

Der Einfluß des Zirkonoxydes auf die Auslaugbarkeit und die Säurefestigkeit der Emails müßte sich eigentlich in einer beträchtlichen Erhöhung derselben äußern. In der Tat konnte Hartmann bei der Prüfung mit 4proz. Essigsäure feststellen, daß Zirkonemails erheblich säurefester waren als solche, die kein eingeschmolzenes Zirkon enthielten. Auch Staley konnte solche Erhöhung der Säurefestigkeit konstatieren. Allerdings neigten seine Emails bei höherem Zirkonoxydgehalt stark zum Abblättern, können also als normale Emails nicht mehr gelten. Im Gegensatz hierzu fand aber Wolfram, daß die Säurefestigkeit durch eingeschmolzenes Zirkonoxyd nicht erhöht wird. Wir besitzen also über diese wichtige Frage zur Zeit noch kein richtiges Bild. Es wäre sehr erwünscht, wenn darüber bald eine systematische Untersuchung, die sich sowohl auf Emails mit eingefrittetem als auch zur Mühle zugesetztem Zirkonoxyd beziehen müßte, vorgelegt würde. Nach Angaben Wolframs verleiht Zirkonoxyd, das an Stelle von Zinnoxyd zur Mühle zugesetzt wird, dem Email höhere Säurefestigkeit. Die durch Zirkonoxyd erzielte Trübung ist nach den Angaben verschiedener Forscher, wie auch nach den eigenen Beobachtungen und Messungen des Verfassers, der durch Zinnoxyd erzielten Opazität gleichwertig. Da Zirkonoxyd ungiftig und unreduzierbar ist, stellt es das am universellsten verwendbare Trübungsmittel dar.

Als weitere in der Emailindustrie in großem Maßstab gebrauchte Trübungsmittel kommen die verschiedenen Oxyde und Verbindungen des Antimons in Frage. Antimontrioxyd besitzt mit $n_D = 2,6$ den höchsten Brechungsexponenten aller gebräuchlichen Trübungsmittel. Die Zulässigkeit der Verwendung antimonhaltiger Trübungsmittel bei Geschirren, die mit menschlichen Nahrungsmitteln in Berührung kommen, ist eine der am heftigsten umstrittenen Fragen in der Emailindustrie. Einzelne Staaten, wie Österreich, Belgien, haben diese Frage durch ein Verbot aller antimonhaltigen Emails für Kochgeschirre gelöst. In Deutschland besteht ein solches gesetzliches Verbot nicht, aber die in manchen Ländern vor dem Kriege teilweise aus rein geschäftlichen Gründen betriebene Propaganda gegen antimonhaltige Geschirre deutscher Herkunft veranlaßte den Verband der Emailierwerke Deutschlands, seinen Mitgliedern die Verwendung von Antimontrübungsmitteln für alle mit menschlichen Speisen in Berührung kommenden Gefäße zu verbieten. Erst vor einigen Jahren hat der Verband dieses Verdikt aufgehoben unter dem Gesichtspunkt, daß in einer ganzen Reihe anderer Länder, wie Frankreich, den Vereinigten Staaten usw. ein solches Ver-

bot nicht existiert. Der Kampf für und wider die Giftigkeit des Antimons wurde leider stark durch die Interessenkämpfe der verschiedenen Trübungsmittelfabrikanten überschattet, der die objektive Klarstellung lange Zeit verhinderte. Erst in der allerletzten Zeit ist diese, wenn auch noch nicht restlos, erfolgt.

Den Anstoß für die Beschäftigung mit der Frage der gesundheitlichen Beurteilung antimonhaltiger Emails gab die Mitteilung von Lehmann¹⁸⁰, der im Jahre 1902 auf das Vorkommen antimonhaltiger Emails bei Kochgeschirren anscheinend französischer Herkunft hinwies. Die Arbeiten von Bock¹⁸¹ und Tostmann¹⁸² zeigten die Abgaben von Antimon aus den mit solchen Trübungsmitteln versetzten Emails. In einem Gutachten an den Verband der Emailierwerke Deutschlands führte Emmerling¹⁸³ aus, daß bei Verwendung solcher Geschirre mit der Abgabe von Antimon an die Speisen zu rechnen sei, und namhafte Ärzte wiesen auf die Gefahren hin, die solche Emails für die Volksgesundheit haben könnten. Einen neuen Gesichtspunkt brachten aber die Arbeiten Cloët-tas¹⁸⁴ in die Beurteilung der Antimonfrage. Durch Tierversuche konnte der genannte Forscher nachweisen, daß die Verwendung des Antimons in fünfwertiger Form gesundheitlich keinerlei nachteilige Folgen hat, während die Verbindungen des dreiwertigen Antimons starke Gifte darstellen. Diese Versuche sind später an den in der Emailindustrie hauptsächlich angewendeten Verbindungen: Natrium- und Kaliummetaantimoniat durch die Arbeiten von Rewald¹⁸⁵, Brunner¹⁸⁶, Scheller¹⁸⁷, Rickmann¹⁸⁸, Mernagh¹⁸⁹ und zuletzt von Flury¹⁹⁰ nachgeprüft und bestätigt worden. Flury konnte sogar die Unschädlichkeit des Antimontrioxydes als solches feststellen. Eine Ausnahme macht der lösliche Brechweinstein, der gegenüber allen anderen Verbindungen des drei- und fünfwertigen Antimons sich als sehr giftig und gesundheitsschädlich erwies. Die Entscheidung über Schädlichkeit oder Unschädlichkeit antimonhaltiger Emails ist nach diesen Untersuchungen in erster Linie an die Beantwortung der Frage geknüpft, in welchen Oxydationsstufen das Antimon in den technischen Emails vorliegt und in welchem Grade es durch Säuren in lösliche Form übergeführt wird. Es erweist sich also als notwendig, die Umwandlungen kennenzulernen, die das Trübungsmittel beim Verfrühen mit dem Email oder bei der Einführung als Mühlenzusatz erfährt. Pick¹⁹¹ hat festgestellt, daß fünfwertige Antimonverbindungen beim Einfrühen in Email ziemlich weitgehend zur dreiwertigen Stufe reduziert werden. Bei Zusatz der Trübungsmittel zur Mühle und nachherigem kurzen Einbrennen des Emails zeigt sich dagegen solche Reduktion nicht. Die große und eingehende Untersuchung von Popp und Haupt¹⁹² bestätigte diese Wirkung des Einfrühtens. Beide fanden, daß sich aus fünfwertigen Antimonverbindungen beim Einfrühen in den Emailsatz stets Verbindungen des dreiwertigen Antimons bilden. Das Maß dieser Reduktion ist anscheinend ein recht erhebliches: In einem mit Weinsäure hergestellten Auszug des Emails konnten die letztgenannten Autoren etwa 50 % des Antimons in dreiwertiger Form feststellen. Es ist allerdings nicht gesagt, daß sich im Email selbst die Reduktion des Antimonpentoxydes bis zu 50 % vollzieht. Bei den durch Einfrühen von Antimontrioxyd entstandenem Email überstieg dagegen nicht nur die Menge der insgesamt abgegebenen Antimonoxyde die Quantitäten, die aus Email mit eingefrühtem Metaantimoniat extrahierbar waren, um das Dreifache, sondern die Extraktion an dreiwertigem Antimon betrug bei der Antimonoxydfritte das Sechs- bis Siebenfache der Abgabe der Natriummetaantimoniatfritte. Auf Grund dieses Ergebnisses kamen Popp und Haupt zu dem Schluß, daß die Verbindungen des fünfwertigen Antimons, insbesondere das Natriummetaantimoniat, unbedenk-

lich sowohl als Bestandteil der Fritte als auch als Mühlenzusatz zu gestatten sei, während man die Verwendung dreiwertiger Antimonverbindungen verbieten müsse. Gegen die Arbeit von Popp und Haupt wird mit Recht von verschiedenen Seiten¹⁹³ der Einwand erhoben, daß die Frage der Schädlichkeit oder Unschädlichkeit antimonhaltiger Emails nicht einfach dadurch zu klären sei, daß man bei einer einzigen Emailfritte die Antimonabgabe an Weinsäure oder eine andere Säure bestimmt, sondern daß diese Extraktion der Antimonoxyde in hohem Maße von der Art der angewendeten Emails, von ihrer Schmelzbarkeit und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Säureangriffe abhängt. Gegenüber der Frage der Zusammensetzung der Emails könne unter Umständen nicht nur das Trübungsmittel selbst, sondern sogar die Art des Einbringens desselben in den Emailsatz in den Hintergrund treten. Es steht z. B. fest, daß es bei Anwendung anderer Emails gelingt, die Antimonabgabe bei der Verwendung drei- und fünfwertiger Antimonverbindungen gerade umzukehren. Bedenklich und zur Vorsicht mahnend ist aber die Abgabe dreiwertigen Antimons überhaupt, ganz unabhängig, in welcher Menge sich diese vollzieht. Denn die Größe der Abgabe ist nur eine Funktion der Auslaugbarkeit des Emailsatzes an sich.

Am nächsten der Klärung brachte das Problem die Arbeit von Beck und Schmidt¹⁹⁴. An einer verhältnismäßig weichen und leicht löslichen Fritte wiesen sie nach, daß beim Einschmelzen fünfwertiger Antimonverbindungen mit steigender Temperatur des Einschmelzens, die von dreiprozentiger Weinsäure gelöste Antimonmenge nicht nur im ganzen beträchtlich stieg, sondern daß auch das Verhältnis $\text{Sb}^{\text{III}} : \text{Sb}^{\text{V}}$ sich immer weiter zu ungunsten des letzteren verschob. Es gehen also bei der Verfrittung von Natriummetaantimoniat sehr tiefgreifende Veränderungen vor sich. Durch thermische Dissoziation der fünfwertigen Verbindung entstehen unter Sauerstoffabgabe dreiwertige Antimonverbindungen und es scheint, als ob bei höherer Temperatur das Sb_2O_3 die stabile Antimonverbindung ist, in die sich alle höherwertigen Verbindungen umwandeln. Dreiwertiges Antimon wird sich also in den Fritten immer bilden, wenn lange erhitzt wird oder sonstige noch nicht ganz aufgeklärte Bedingungen vorliegen. Die steigende Temperatur begünstigt wahrscheinlich die Bildung von Antimonylsilikaten, die in Säuren leicht löslich sind und die allgemeine Widerstandsfähigkeit des Emails gegen Säureangriff bedeutend herabsetzen. Auch in der Dauer des Einschmelzprozesses scheint ein wichtiges Moment zu liegen. Es erscheint mir, daß gerade der Übergang des fünfwertigen Antimons in die dreiwertige Form ein an eine gewisse Zeit gebundener Prozeß ist. Nur bei Beachtung dieser Faktoren, Einschmelzzeit und Höhe der Einschmelztemperatur sind die Ergebnisse der Extraktion des Emails, die Popp und Haupt publiziert haben, überhaupt verständlich. Es ist nicht unmöglich, daß bei längerer Dauer des Einfrittens und erhöhter Schmelztemperatur, auch die aus Metaantimoniatfritten extrahierten Antimonmengen an die aus Antimonoxydfritten herausgelaugten herankommen. Diesbezügliche Versuche wären sicherlich sehr lehrreich. Auch bei mehrmaliger Auslaugung des Emails fanden Beck und Schmidt die Antimonabgabe

fast in gleichbleibender Größe ganz im Gegensatz zur Abgabe von Blei aus Bleiglasuren. Wenn es auch gelingt, durch die Wahl haltbarer Emails die Abgabe von Antimon an extrahierende Säuren sehr niedrig zu halten, so steht es auch nach Beck und Schmidt fest, daß stets mit einer solchen Abgabe gerechnet werden muß. Die Antimonfrage ist also nicht mehr als Teilfrage im Sinne von Popp und Haupt zu lösen, sondern muß als Ganzes betrachtet und entschieden werden. Flury hat am Schlusse seiner Arbeit darauf hingewiesen, daß sich bei der Einwirkung organischer Säuren, wie sie in Lebensmitteln vorhanden sind, auf antimonhaltige Emails leicht Verbindungen vom Typus des Brechweinsteins bilden können. Dieselben können insbesondere dann gefährlich werden, wenn es sich um Antimonabgaben von der Größenordnung handelt, wie sie Popp und Haupt gefunden haben. Er betont vom Standpunkt des Arztes aus, daß bei Abgabe von dreiwertigem Antimon, die Verwendung antimonhaltiger Emails stets bedenklich sei. Ob diese Stellungnahme auch dann haltbar ist, wenn die Antimontrübungsmittel nur in Verbindung mit guten und säurefesten Emails verwendet, die extrahierten Antimonmengen also sehr klein werden, bleibt noch festzustellen.

Zu bedenken ist aber auch bei Verwendung relativ säurefester Emails, daß auch das beste Email gelegentlich durch eine Störung im Produktionsgang fehlerhaft ausfallen kann. Schon Tostmann hat auf den Umstand hingewiesen, daß auch in den bestgeleiteten Betrieben gelegentlich ungewollte Änderungen des Versatzes eintreten können, die auf die Löslichkeit des Emails von Einfluß sind. Aber selbst ein und dasselbe Email kann durch verschiedene Faktoren in der Auslaugbarkeit beeinflußt werden. Mangelhaftes Durchschmelzen bedingt z. B. ganz erhebliches Steigen der in Lösung gehenden Anteile. Auch die Art des Mahlens ist nicht ohne Einfluß auf die Löslichkeit. Manche Werke verarbeiten auch Abfallemails, die sie nach dem Trocknen umschmelzen. Bei solchem Umschmelzen werden aber die Verhältnisse ganz unübersichtlich. Die mit diesen Emails versehenen Gegenstände können unter Umständen zu einer erheblichen Gefahrenquelle werden. Auch nie ganz ausgeschlossene Verwechslungen mit anderen leicht schmelzenden Sätzen können sich verhängnisvoll auswirken. Aber nicht nur diese groben Fehler, die nur vereinzelt Gefahrenmomente darstellen, sind zu beachten, wesentlich scheint doch auch die Vermutung zu sein, daß man sogar bei allen Emails die Abgabe des Antimons durch die Höhe der Einschmelztemperatur und die Zeit des Einschmelzens entscheidend wird beeinflussen können. Also auch bei guten und säurefesten Emails besteht die Gefahr, daß durch zu starkes Erhitzen oder zu lange Schmelzzeit die Abgabe an dreiwertigem Antimon in unzulässig hoher Weise beeinflußt wird. Eine Untersuchung in dieser Richtung würde wahrscheinlich die Antimonfrage endgültig klären und bereinigen.

Antimontrioxyd: Sb_2O_3 , Mol.-Gew. 288. Es kommt als schwachgelbliches Pulver vorzugsweise von England aus in den Handel. Die Analyse ergibt, daß es sich bei diesem Präparat um über 99proz. Sb_2O_3 handelt. Auch bei der Temperatur der Emailschmelze ist Antimontrioxyd noch beständig, erst bei 1560° beginnt es sich zu verflüchtigen. Nach den schon angeführten Untersuchungen von Beck und Schmidt scheint Sb_2O_3 die bei hohen Temperaturen stabile Sauerstoffverbindung des Antimons zu sein. Beim Glühen an der Luft geht es zunächst in Sb_2O_4 über. Auch dieses dient gelegentlich als Trübungsmittel. Es ist reinweiß und gibt eingefrittet auch reinweiße Emails, während Antimontrioxyd meist gelb gefärbte Flüsse liefert¹⁹⁵. Als Mühlenzusatz sind weder Antimontrioxyd noch Antimontetroxyd geeignet. Man erhält dabei Emails¹⁹⁶, die matt und glanzlos sind und auch bei den im Muffelofen erreichbaren Temperaturen nicht glattbrennen. Die Antimonoxyde müssen daher stets eingefrittet werden. Bei den üblichen Zusätzen machen Antimonoxyde das Email außerordentlich schwer flüssig, zäh und viskos, so daß die Schmelzen kaum noch aus dem Schmelzofen fließen. Diese Erniedrigung der Schmelzbarkeit erklärt auch den Mißerfolg beim Zusatz der Antimonoxyde zur Mühle. Bei den üblichen Emails, die an sich schon verhältnismäßig schwer schmelzbar sind, wird durch die Aufnahme von Antimontrioxyd die Schmelztemperatur so stark erhöht, daß sie die in den Muffeln erreichbaren Temperaturen übersteigt. Besondere Beachtung ist demgemäß bei Verarbeitung von Antimonoxyden dem Emailfluß als solchem zuzuwenden. Er ist so leicht schmelzend als irgend möglich einzustellen. Staley¹⁹⁷ hat besonders auf die Erscheinungen des Mattwerdens bei Antimontrioxydemails hingewiesen. Dieses Mattwerden beruht auf der leichten Kristallisationsfähigkeit der im Fluß gebildeten Antimoniate und Silikate, die die ausgiebige Trübung bewirken, die aber bei zu weitgehender Ausscheidung die Oberfläche des Emails rau und matt machen. Die oberste Grenze des Zusatzes bei einigen Gußeisenemails hat Melzer zu 8—9%, Brown¹⁹⁸ zu 0,09 Mol. angegeben. Als bestes Deckemail in bezug auf Trübung und Glanz spricht er ein solches nachstehender Segerformel an:

0,10 CaO; 0,54 Na_2O ; 0,15 PbO; 0,16 K_2O || 0,16 Al_2O_3 || 1,80 SiO_2 ; 0,20 B_2O_3 ;
0,05 ZnO || || 0,075 Sb_2O_3 .

Die Schottische Konstante für die Ausdehnung von Sb_2O_3 beträgt $3,6 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten. Antimontrioxyd bewirkt nach allgemeiner Ansicht gesteigerte Sprödigkeit des Emails, die durch elastizitätserhöhende Stoffe kompensiert werden muß. Melzer gibt einige Anhaltspunkte über die trübende Wirkung des Antimontrioxyds. Sie sind rein qualitativ zu werten, gelten nur für den benutzten Emailsatz, sollen aber der Orientierung und gelegentlicher Nachprüfung halber hier angeführt

werden. Je nach den Mengen des durch Antimontrioxyd ersetzten Zinnoxides schwanken dieselben zwischen 1,5 und 1,25 Teilen Antimontrioxyd pro Teil ersetztes Zinnoxid. Bei einem speziell für Antimontrioxyd eingestellten Satz ist auch die Verwendung von Vortrübungsmitteln überflüssig¹⁹⁹. Die erheblich stärkere Trübkraft des Antimontrioxydes überdeckt die an sich schwache Trübung der Fluoride. Bezüglich der Zusammensetzung solcher Emails gilt die Regel, möglichst viel Quarz und wenig Feldspat einzuführen. Zur Erhöhung des Glanzes sind besonders Flußspatzusätze zu empfehlen. Antimonhaltige Fritten zeigen nach dem Mahlen vielfach die Eigenschaft des „Laufens“ und erfordern daher den Gebrauch von Stellmitteln. Zur Erzielung weißer Emails können im allgemeinen nur bleifreie Sätze verwendet werden, da sich Bleioxyd mit Antimonoxiden unter Bildung von Neapelgelb verbindet. Nach den Angaben von D. R. P. 267191 soll sich dies allerdings vermeiden lassen, wenn den Emailflüssen Erdalkaliverbindungen zugesetzt werden. Zusätze bis zu 14% Bleioxyd sollen nach Staley²⁰⁰ nur ganz geringen Einfluß auf die Farbe des Emails haben. Staley gibt Antimonoxyd dem Emailfluß erst nach vorangegangenem Verfrühen mit Borsäure zu. Es entsteht zunächst ein braunes Glas, das sich im Emailfluß unter Bildung eines weißen, opaken Emails auflöst. Es handelt sich bei der braunen Borsäurefritte wohl um ultramikroskopische Ausscheidungen des Trübungsmittels, die bei dem zweiten Einschmelzen beim „Anlaufen“ zu trübenden Teilchen wachsen. Antimonoxydhaltige Emails zeigen auch häufig die Neigung, in verschiedenen Farben zu spielen. Nicht nur gelbe und braune, sondern gelegentlich auch blaue Tönungen treten auf. Diese sind ähnlich wie die Farben der Goldemails auf Ausscheidungen trübender Teilchen ultramikroskopischer Größe zurückzuführen, deren Absorptionsgebiete je nach der Teilchengröße in verschiedenen Spektralgebieten liegen.

Natriummetaantimoniat: NaSbO_3 , Mol.-Gew. 191. Diese Verbindung des fünfwertigen Antimons ist seit etwa 25 Jahren in der Emailindustrie eingeführt. Die Herstellung erfolgt nach den D. R. P. 137744, 244880 durch Erhitzen von Antimontrioxyd mit Soda und Salpeter. Der Übergang in die fünfwertige Oxydationsstufe erfolgt bei etwa 850—900°. Die Soda dient als Verdünnungsmittel und bewirkt die lockere Beschaffenheit des entstehenden Produktes. Verunreinigungen des Antimontrioxydes wie z. B. Arsenioxyd werden als lösliches Natriumarseniat entfernt. Noch stärker trübende Antimoniate lassen sich nach D. R. P. 282204 erhalten, wenn man die Oxydation so leitet, daß neben Metaantimoniat noch Sb_2O_4 entsteht. Auch Metaantimoniate der Erdalkalien und des Magnesiums sind als Trübungsmittel durch D. R. P. 299344 vorgeschlagen. Im Handel ist aber fast ausschließlich das Natriummetaantimoniat. Es bildet ein weißes Pulver vom spezifischen

Gewicht 3,4. Nach den Untersuchungen von Rasenack²⁰¹ wie auch Popp und Haupt, besteht es aus reinem NaSbO_3 und enthält nur geringe Spuren dreiwertigen Antimons. Es ist in organischen Säuren unlöslich²⁰², so daß es auch bei Zerstörung des Emails durch solche Säuren nicht in Lösung geht (vgl. aber hierzu die Ausführungen über die Antimonfrage). Die Versuche Flurys²⁰³ haben gezeigt, daß das Präparat als solches in ganz erheblichen Mengen in den tierischen Organismus eingeführt werden kann, ohne Schädigungen zu bewirken. Im Gegensatz zu den Antimonoxyden kann Natriummetaantimoniat sowohl in die Fritten eingeschmolzen als auch als Mühlenzusatz gegeben werden. Über die bei der Einfrittung vor sich gehenden Veränderungen sind wir durch die Untersuchungen der obengenannten Forscher eingehend orientiert. Zu erwähnen ist noch, daß die mit Natriummetaantimoniat getrüben Emails bei nicht richtiger Zusammensetzung leicht zum Mattwerden neigen, schlierig werden und abrutschen. Alle Antimonverbindungen sind leicht reduzierbar; Antimonemails dürfen also nicht reduzierend geschmolzen werden. Das reduzierte Metall verleiht ihnen ein schmutziggraues Aussehen. Der Zusatz zur Mühle beträgt bei Natriummetaantimoniat etwa 6—8%. In Gußpuderemails wird es bis zu Zusätzen von 10 und 12% eingeschmolzen. Über die Art der trübenden Ausscheidungen bei antimonhaltigen Puderemails sind wir nicht informiert. Wahrscheinlich handelt es sich analog wie bei zinnoxydhaltigen Emails um Ausscheidungen komplizierter Polyantimoniate. Die Löslichkeit dieser trübenden Kristallite in den meisten Emailflüssen kann nur eine geringe sein, denn schon bei ganz kleinen Zugaben von Antimonverbindungen erscheinen die Emails kräftig getrübt.

Arsentrioxyd: As_2O_3 , Mol.-Gew. 198. Arsenpentoxyd: As_2O_5 , Mol.-Gew. 230. Obwohl der Brechungsexponent der Arsenoxyde verhältnismäßig niedrig ist ($\text{As}_2\text{O}_3: n_D = 1,75$), so stellen doch Arsentrioxyd bzw. Arsenpentoxyd stark deckende Trübungsmittel dar, die in den für sie geeigneten Emails jeden Zusatz von Zinnoxid überflüssig machen. Die trübende Wirkung der Oxyde entfaltet sich insbesondere in Bleiflüssen und ist in diesen auf den hohen Brechungsexponenten des sich ausscheidenden Bleiarsenates ($n_D = 2,14$) zurückzuführen. Arsenhaltige Emails sind schon seit Jahrhunderten bekannt, insbesondere als Kunstemails, Emails für Taschenuhren usw.

Die ersten Angaben über ihre Zusammensetzung stammen von Stein²⁰⁴. 1896 fand Emmerling²⁰⁵ in französischen Eisenblechemails, die sich durch besondere Deckkraft auszeichneten, einen Gehalt von etwa 4% Arsenpentoxyd.

Heute ist die Verwendung der Arsenoxyde ihrer großen Giftigkeit wegen nur auf einige Spezialemails beschränkt. Gelegentlich werden sie auch in Gemeinschaft mit Antimonoxyden verarbeitet, um bessere Decke und vor allen Dingen reinweiße Farbe der Emails zu erhalten.

Einen quantitativen Vergleich, der durch die verschiedenen Trübungsmittel hervorgerufenen Opazität der Emails kann man am einfachsten mittels des von Ostwald²⁰⁶ angegebenen Halbschattenphotometers vornehmen. Durch einen Lichtschacht fällt diffuses Licht auf die zu untersuchende Emailplatte sowie getrennt davon auf einen als Normalie dienenden, mit Blanc-fixe versehenen Aufstrich. Die von beiden Platten durch Reflexion ausgehenden Lichtbündel werden durch eine Prismenkombination im Gesichtsfeld eines Fernrohres nebeneinandergelegt, so daß sie unmittelbaren Vergleich gestatten. Durch Verengung des Spaltes läßt sich die auf das Blanc-fixe fallende Lichtmenge so stark drosseln, daß schließlich in dem Gesichtsfeld gleiche Helligkeit beider Hälften erzielt wird. Für diesen Fall stehen die Lichtmengen, die von beiden Platten durch seitliche Streuung zurückgegeben werden, im umgekehrten Verhältnis der Spaltöffnungen, durch die das Licht auf sie fällt. Die von der Blanc-fixe-Platte diffus reflektierte Lichtmenge wird als 100% angenommen.

Einen auch in bezug auf die einzelnen Wellenlängen des Lichtes quantitativen Vergleich der Opazität von Emails, die mit verschiedenen Trübungsmitteln getrübt waren, haben Danielson und Frehafer²⁰⁷ vorgenommen. Als vergleichende Substanz diente ihnen Magnesiumkarbonat, dessen Reflexion in der Nähe von 98% des auftretenden Lichtes lag. Zur Bestimmung des absoluten Wertes der zurückgeworfenen Lichtmenge bedienen sie sich der Werte der „Sonnenleuchtkraft“ bei verschiedenen Wellenlängen, die sowohl die Spektralenergie als auch die Empfindlichkeit des Auges gegen verschiedenfarbiges Licht in sich schließt. Die erhaltenen Zahlen für die Deckfähigkeit der einzelnen Emails sind in den Abb. 17 und 18 für die einzelnen Spektralbezirke graphisch wiedergegeben. Aus dem Verhältnis der von den Kurven umschlossenen Flächen und der Fläche der „Sonnenleuchtkraft“ erhielten beide Autoren den Prozentsatz des diffus zerstreuten Lichtes. Dieser ergibt für verschiedene Trübungsmittel folgende Mittelwerte:

Tabelle 15.

| Trübungsmittel | Zusatz in % | % d. refl. Lichtes | Trübungsmittel | Zusatz in % | % d. refl. Lichtes |
|------------------------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|----------------|-----------------------|
| SnO ₂ | 7 | 69,4 | Zirkonsilikat | 9 | 63,0 |
| NaSbO ₃ | 11 | 67,2 | .. B | 7 | 60,6 |
| „ | 7 | 63,0 | .. ZrSiO ₄ | 7 | 52,2 |
| ZrO ₂ | 9 | 65,4 | | 11 | 48,2 |
| „ | 7 | 65,8 | | | |

Die Kurvenzüge zeigen für Zinnoxid eine gleichmäßig starke Reflexion von Gelb bis nahezu Blau, also auf dem gesamten Spektrum, während beispielsweise Zirkonoxid ein bemerkenswertes Maximum im Blau aufweist.

Die Bestimmungen der diffusen Reflexion in den einzelnen Spektralgebieten sind im Interesse der Kenntnis der durch die Trübungsmittel neben der allgemeinen seitlichen Zerstreuung des weißen Lichtes noch bewirkten selektiven Absorption erwünscht. Denn diese erzeugt die bei allen Trübungsmitteln auf-

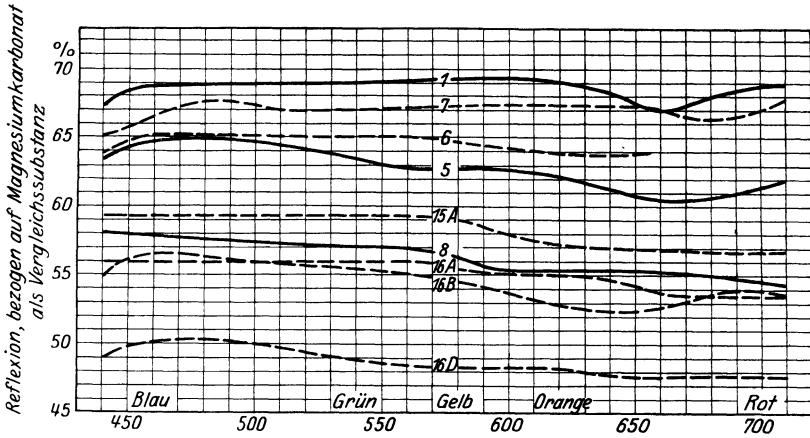


Abb. 17.

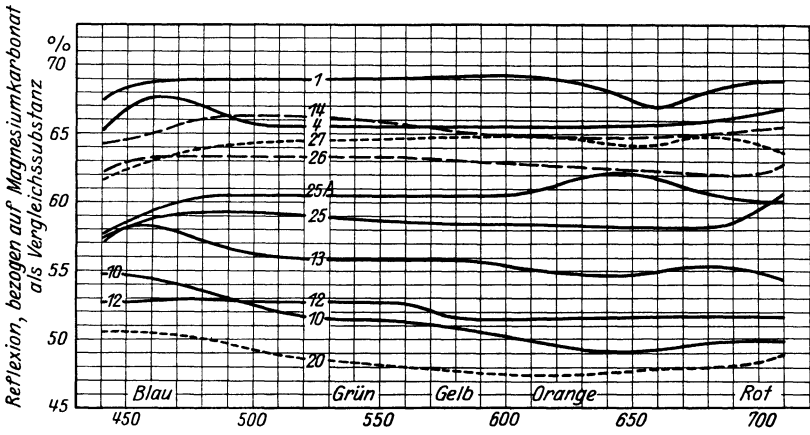


Abb. 18.

| | | | |
|---|------|---|------|
| 1. SnO ₂ | 7 % | 14. ZrO ₂ | 9 % |
| 4. ZrO ₂ | 7 % | 15A. Feldspat gegl. | 9 % |
| 5. NaSbO ₃ | 7 % | 16A. Zinkaluminat gegl. | 9 % |
| 6. dgl. | 9 % | 16B/16D. Zinkaluminat gegl. | 9 % |
| 7. dgl. | 11 % | 20. ZrO ₂ · x SiO ₂ (A) gegl. | 11 % |
| 8. ZnO · Al ₂ O ₃ | 7 % | 25/25A. dgl. (B) „ | 7 % |
| 10. ZrO ₂ Prod. | 7 % | 26. dgl. „ „ | 9 % |
| 12. ZrO ₂ · x SiO ₂ (A) | 7 % | 27. dgl. „ „ | 11 % |

tretenden Nebenfarben, die oftmals recht unerwünscht sind. Wahrscheinlich würden sich diese Bestimmungen nach der von Zschimmer^{207a} kürzlich publizierten Methode der Messung der Durchlässigkeiten von Kupferrubingläsern in verschiedenen Spektralgebieten recht gut durchführen lassen. Dabei wäre

auch auf die Bestimmung des Dispersionsgrades der Trübungsmittel Gewicht zu legen, da die Absorptionen mit der Teilchengröße vermutlich stark variieren.

Neben diesen allgemein gebräuchlichen Trübungsmitteln existieren noch einige Oxyde, die vermöge ihres hohen Brechungsexponenten sich als Trübungsmittel eignen müßten, vorausgesetzt, daß ihre sonstigen Eigenschaften eine solche Verwendung zulassen. In erster Linie ist das Titandioxyd zu nennen, das auf Grund seines Brechungsexponenten ($n_D = 2,5-2,7$) die höchste Trübkraft entfalten müßte. Durch geeignete Darstellungsmethode läßt sich auch die erforderliche feine Verteilung erreichen. Aber die Verwendung des Titandioxydes für weiße Emails ist bisher an seiner verhältnismäßig hohen Löslichkeit im Fluß und den unschönen Verfärbungen, die es diesem verleiht, gescheitert. Nach D. R. P. 207 011 sollen diese allerdings durch Zusatz geringer Mengen Kobaltoxydul zu beseitigen sein, aber die erzielte Farbe stellt kein reines Weiß, sondern nur ein schmutziges Grau dar. Nach der österreichischen Patentschrift 67 687 erhält man weiße Emails, wenn man als Trübungsmittel Gemische von 75 % Zirkonoxyd oder Zinnoxid und 25 % Titansäure wählt. Es handelt sich bei diesem Verfahren nicht um eine Aufhebung, sondern nur um ein Verdecken der durch Titansäure erfolgten Verfärbungen durch ein in großer Menge zugesetztes, wenig Nebenfarben erzeugendes Trübungsmittel.

Über das Stadium der Versuche ebenfalls nicht hinausgekommen ist die Anwendung des Cerdioxydes als Trübungsmittel. Die bei ihm in besonders hohem Grade auftretende Erscheinung des Auskochens der Emails kann man nach D. R. P. 392 213 und 421 995 durch Zusatz von geglühtem Kaolin und anderen aluminiumoxydhaltigen Stoffen vermeiden. Emails mit Cerdioxyd zeigen sehr leicht beim Abkühlen die Erscheinung der Ausscheidung des Trübungsmittels in ultramikroskopischer Teilchengröße.

Ebenfalls als Trübungsmittel vorgeschlagen wurde durch D. R. P. 289 317 das Schwefelzink (ZnS). Auch dieses vermochte bis jetzt sich noch nicht einzuführen, trotzdem es sich bei der Höhe seines Brechungsexponenten ($n_D = 2,37$) als Trübungsmittel eignet und bei Freisein von Eisen und Kupfer dem Email Weißtrübung verleiht. Das Schwefelzink wirkt nach Schäfer²⁹⁸ als solches trübend, insbesondere bei niedriger Einbrenntemperatur. Hinderlich ist der Einführung von Zinksulfid als Trübungsmittel der etwas gelbliche Stich, den es dem Email verleiht. Bei Zusatz radioaktiver Substanzen haben die mit Zinksulfid getrübbten Emails die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, können also als Leuchtemails dienen. Voraussetzung ist dabei, daß durch das Mahlen und das Einschmelzen das Raumgitter des Zinksulfides durch Zertrümmerung der Kristalle nicht zerstört wird. Durch D. R. P. 285 822 geschützt sind als Trübungsmittel die Spinelle, insbesondere Zinkspinell ($n_D \sim 1,9$), meist in Verbindung mit anderen echten Trübungsmitteln. Auch bei Zinkoxyd glaubt Minton²⁹⁹ Trübwirkungen festgestellt zu haben, während von anderer Seite solche strikte in Abrede gestellt werden.

In neuerer Zeit wurden als Trübungsmittel auch Stoffe vorgeschlagen, die vermöge ihres niederen Brechungsexponenten als solche keine trübenden Eigenschaften haben können. Dieselben werden dadurch zu Trübungsmitteln, daß sie beim Einbrennen Gase, z. B. H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 , in Form von Bläschen abgeben. Zu erwähnen sind ferner noch die durch D. R. P. 440 298 als Trübungsmittel geschützten Nitride des Bors und Siliziums. Auch diese wirken wahrscheinlich infolge ihrer bei höheren Temperaturen eintretenden Zersetzungen als Gastrübungsmittel und machen durch Absonderung feinsten Bläschen das Email opak. Weiter sind noch zu nennen die durch das gleiche Patent geschützten Phosphate des Bors und Siliziums.

d) **Farbkörper.** Ihrem Wesen nach schließen sich die im folgenden abzuhandelnden Emailfarben eng an die Trübungsmittel an. Wird infolge seitlicher Zerstreung das auf einen Körper auffallende weiße Licht vollständig zurückgegeben, so erscheint uns dieser Körper ideal weiß. Praktisch kommt dies nie vor. Auch das dem idealen Weiß am nächsten kommende Blanc-fixe gibt nur etwa 98% des gesamt auffallenden Lichtes zurück. Die Regel ist, daß beim Durchgang durch einen Körper stets ein gewisser Teil des weißen Lichtes absorbiert, gewissermaßen verschluckt wird. Die Körper vernichten also Licht, erscheinen deshalb nicht rein weiß, sondern ihre Farbe ist ein abgeschwächtes Weiß, ein sog. Grau. Je nach der Größe dieser durch Lichtschwächung erzielten Verminderung in der Rückgabe der strahlenden Energie wird die Farbe des Körpers dunkler, bis sie schließlich vollständig schwarz erscheint. Es schließen sich also an die weißen Trübungsmittel, die dem idealen Weiß mehr oder minder nahe kommen, eine Reihe von Farbkörpern an, die über Grau nach Schwarz hinüberleiten. Man bezeichnet diese Reihe nach Ostwald, dem wir bis jetzt das am vollständigsten durchgebildete Farbensystem verdanken, als die Graureihe oder Grauleiter. Sie wird mit Buchstaben von $a-t$ bezeichnet, wobei t nicht das absolute, sondern das praktisch erreichbare Schwarz mit 1,6% Weiß bedeutet. Als reines 100proz. Weiß wird das Blanc-fixe angenommen. Die Stufen dieser Graureihe sind nach Ostwald folgende:

| Stufe | a | c | e | g | i | l | o | p | r | t |
|-------|-----|----|----|----|----|----|-----|---|-----|-----------------|
| | 100 | 63 | 40 | 25 | 16 | 10 | 6,3 | 4 | 2,5 | 1,6 Weißgehalt. |

Erstreckt sich die Lichtabsorption eines Körpers nicht auf den gesamten Bereich des weißen Lichtes, sondern nur auf Licht bestimmter Wellenlänge, so erscheint uns der Körper nicht mehr weiß oder grau, sondern bunt gefärbt. Werden alle Lichtwellenlängen mit Ausnahme einer einzigen absorbiert, so erscheinen die reinen Spektralfarben, die man als gesättigte Farben bezeichnet. Neben der Graureihe läuft also unabhängig die Reihe der sog. bunten Farben einher. Überlagern sich beide Absorptionen, verschluckt also der Körper neben einzelnen Spektralbezirken auch noch weißes Licht als solches, so erscheint die entstandene Farbe gewissermaßen als Resultante der betreffenden bunten Farbe und Grau und man bezeichnet sie als getrübtte Farbe. So ist beispielsweise Braun ein lichtschwaches Gelb, Indigo ein lichtschwaches Blau. Reflektiert ein Körper neben Licht bestimmter Wellenlänge auch noch weißes Licht als solches, so erscheint er aufgehellt, seine Sättigung ist geringer oder wie der Physiologe sich ausdrückt, die Farbe hat einen höheren Weißgehalt. Die bunten Farben hat Ostwald in einen Farbkreis eingereiht und sie, von Zitronengelb beginnend, mit den Zahlen 00—100 für Gelbgrün bezeichnet. Für die Festlegung

einer Farbe im gesamten Farbensystem dient nach Ostwald die Beziehung: $w + s + v = 100$ ($w = \text{Weiß}$, $s = \text{Schwarz}$, $v = \text{voll (bzw. Bunt)}$).

Die Messung dieser einzelnen Größen erfolgt mittels Lichtfilter nach der von Ostwald angegebenen Methode. Die von ihm dazu bestimmten Instrumente sind der Polarisationsfarbenmischer, mit dem man die Stellung im Farbenkreis, und das Chrometer, mittels dessen der Weiß- und Schwarzgehalt bestimmt wird. Trägt man die drei Größen der Ostwaldschen Gleichung in ein Gibbssches Dreieck ein, so läßt sich jede Farbe reproduzierbar festlegen. Vorzüglich geeignet ist auch für diese Farbenmessung das Stufenphotometer nach Pulfrich und der Farbenkomparator. Diese Meßapparate gestatten natürlich jederzeit auch die Vergleichung der Farben in einem anderen als dem Ostwaldschen System²¹⁰. Diese wissenschaftlichen Farbenbezeichnungen haben bis jetzt in der Emailindustrie noch nicht die Beachtung gefunden, die sie beispielsweise in der Anstrichtechnik genießen. Es liegt dies daran, daß die Beeinflussungen der Farbnuancen durch den schmelzenden Emailsatz ganz verschieden sind und der subjektiven Einwirkung vielfach sich entziehen. Der an einer bestimmten Stelle des Systems stehende Farbkörper kann also seine Stellung beim Einschmelzen in den Fluß verändern, und man ist neben der Einstufung des Farbkörpers auch stets auf den Vergleich der im Einzelfall verschieden ausfallenden Emailprobe angewiesen. Die Emailflüsse bewirken Änderungen des Farbkörpers sowohl bezüglich seines Weißgehaltes als auch hinsichtlich seines Buntgehaltes. Nach Ostwald²¹¹ ist das Auge gegenüber geringen Weißgehalten in Schwarz oder Bunt sehr empfindlich, während es umgekehrt Schwarz oder Bunt in Weiß viel weniger stark empfindet. Deswegen verändern auch schon bei geringer, an sich kaum merkbarer Opazität die Farbglasuren und Emails die Farbtöne ganz beträchtlich. Bei transparenten Gläsern erscheint nach Wolf²¹² der Farbton durch das im wesentlichen aus der Tiefe kommende Licht viel feuriger und sattfarbiger, während schon geringe Opazität des Emails durch Beimischung von weißem Oberflächenlicht die Farbe weniger rein und aufgehellt erscheinen läßt.

Für die Eignung eines Farbkörpers als Emailfarbe gelten sinngemäß die gleichen Bedingungen wie für die Trübungsmittel: hoher Brechungsexponent, der denjenigen des Emailflusses übersteigen muß, feine Verteilung und Unlöslichkeit im Email. Der Brechungsexponent ist nur für verhältnismäßig wenig Farbkörper bekannt. In nachstehender Tabelle 16 sind die Werte für einige derselben aufgeführt.

Tabelle 16²¹³.

| Mittlerer Brechungsexponent | Mittlerer Brechungsexponent | Mittlerer Brechungsexponent |
|---|---|----------------------------------|
| Fe ₂ O ₃ 3,08 | Sb ₂ S ₃ 2,09 | PbCrO ₄ 2,4 |
| CdS 2,7 | PbWO ₄ 2,6 | Cu ₂ O 2,8 |

Bezüglich des Deckvermögens finden sich bei den Farbkörpern ganz ähnliche Unterschiede wie bei den Trübungsmitteln. Von manchen Farbkörpern sind, um eine vollständige Decke zu erzielen, etwa 8% zuzusetzen, während man bei den Neublausorten meist mit Zusätzen von 1% sehr gut auskommt. Ähnlich hohes Deckungsvermögen zeigt auch Kadmiumsulfid und die davon abgeleiteten festen Lösungen von Sulfiden und Seleniden des Kadmiums (Feuerrot), bei denen sich

kräftige Färbungen schon bei 2% Zusatz erzielen lassen. Die Ausgiebigkeit eines Farbkörpers ist eine Funktion der Korngröße, und man hat daher stets das Bestreben, diese klein zu halten, indem man bei der Darstellung Kornvergrößerungen, wie sie sich bei zu hohem Erhitzen oder durch sonstige Umstände einstellen, zu vermeiden sucht. Die Beständigkeit gegenüber dem Emailfluß ist bei den einzelnen Farben außerordentlich verschieden. Hierfür ist nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die physikalische Beschaffenheit der Farbkörper verantwortlich zu machen. Gewisse Eisenrotsorten lösen sich, um ein Beispiel zu nennen, oft besonders stark auf, ohne daß man aus den Analysen einen Anhalt für dieses merkwürdige Verhalten findet. Katalytische Einflüsse durch geringfügige Verunreinigungen spielen oftmals eine große Rolle. Die Zusammensetzung der Emailflüsse ist selbstverständlich für die Entwicklung und die Löslichkeit der Farbkörper von größter Bedeutung, sei es, daß sie durch besonderen Glanz der Farbe das richtige Feuer verleihen, oder sei es, daß sie infolge ihrer Zusammensetzung nur die geringst mögliche Auflösung des Farbkörpers herbeiführen. Manchmal sucht man das Auflösen des Farbkörpers auch von diesem ausgehend zu verhindern. So gibt z. B. D. R. P. 440985 an, daß man das Auflösen der Farbkörper im Emailfluß durch Zusatz geglähten Kaolins zum Farbkörper unterbinden könne. Um die Farbnuancen rein zu erhalten, ist es vielfach notwendig, die durch den Fluß in die Färbung hineingetragene Weißtrübung zu beseitigen. Es geschieht dies durch Anwendung transparenter Flüsse. Hellere Farben lassen sich meist nicht durch Verringerung des Farbzusatzes herstellen, da in solchen Fällen unterhalb eines gewissen Schwellenwertes die Deckfähigkeit der Farbe versagt. Sie sind nur dadurch zu erzielen, daß man entweder eine hellere Nuance des Farbkörpers zusetzt oder eine dunklere nach Weiß abmischt. Die Abmischung kann durch Zusatz von Trübungsmitteln oder durch Anwendung eines opaken Emailflusses geschehen. Entsprechend lassen sich dunklere Tönungen bei voll erreichtem Deckvermögen der Farbe nicht durch vermehrte Zugabe an Farbkörpern erzielen. Eine dunklere Färbung muß durch Änderung der chemischen Zusammensetzung der Farbkörper selbst erreicht werden, wenn es im speziellen Falle nicht möglich ist, die Nuance nach Schwarz abzumischen.

Schwarzkörper. Die Schwarzfärbung eines Emails mittels der gebräuchlichen Schwarzkörper unterscheidet sich von den übrigen Färbungen dadurch, daß durch potenzierte selektive Absorption eine völlige und restlose Auslöschung des Lichtes im Glasfluß eintritt. Es ist bis jetzt technisch nicht möglich, mit einem einzigen Metalloxyd eine solche Absorption des Lichtes herbeizuführen. Betrachtet man die in Abb. 12/13 aufgezeichneten Auslöschungskurven gefärbter Glasflüsse, so

ist zu erkennen, daß man bei gemeinschaftlichem Einschmelzen von Chromoxyd, Kobaltoxyd und Kupferoxyd in einen Emailfluß nahezu völlige Absorption des Lichtes erhalten muß. Auch Kombinationen dieser Oxyde mit Eisenoxyd, Nickeloxyd und Braunstein ergeben beim Einschmelzen schwarze Emails. Auf dieser mehrfachen Auslöschung der Farben des Spektrums beruht die Wirkung der Schwarzkörper. Bei der Herstellung dieser werden die einzelnen Oxyde in gegenseitige feste Lösung oder in Verbindungen vom Typus der Spinelle gebracht, in welchen Formen sie anscheinend besonders wirksam sind. Eine neuere Arbeit von Veil²¹⁴ hat an Hand der Zunahme der magnetischen Permeabilität nachgewiesen, daß es sich bei diesen Körpern vorzugsweise um Verbindungen vom Spinellcharakter handelt. Die Farbkörper sind an sich meist nicht völlig schwarz, sondern nur mehr oder weniger grau. Trotzdem scheinen sie insbesondere im eingelagerten Zustande hohe Absorptionsfähigkeit für Licht jeder Wellenlänge zu besitzen. Die Intensität der Schwarzfärbung hängt außerdem davon ab, daß durch Aufbrennen des Flusses bei entsprechend hoher Temperatur jegliche Opazität desselben verschwindet. Hohen Einfluß auf die Stärke der Schwarzfärbung übt sicher auch die Lösefähigkeit des Emails für den Farbkörper aus. Man wählt für Schwarzkörper meist stark boraxreiche Flüsse, die den Körper kräftig angreifen. Die entstehenden schwarzen Gläser unterstützen die Absorption des eingelagerten Körpers, beide Faktoren „entwickeln“ gemeinsam den Farbkörper.

Schwarzkörper werden meist in Zusätzen von 2—8% zur Mühle gegeben. Vielfach werden sie auch ganz oder zum Teil in den Emailfluß eingeschmolzen. Sind die Oxyde nicht richtig oder nicht vollständig richtig gegeneinander abgestimmt, so besteht noch eine restliche Lichtdurchlässigkeit in bestimmten Spektralgebieten, die sich in Gestalt von Nebenfarben zeigt. Ein solch genaues Abwägen der gegenseitigen Wirkung der Oxyde ist praktisch fast unmöglich, und darum haben auch die meisten Schwarzemails entweder blaue, grüne oder braune Nebenfarben. In den meisten Fällen überwiegt die Wirkung des Kobaltoxydes, die Emails sind blauschwarz. Schwarzemails lassen sich des hohen Kobaltgehaltes wegen auch ohne Zwischenlage eines Grundemails direkt auf Blech aufbrennen.

Einen anderen Weg zur Erzeugung schwarzer Gläser und Emails hat Grieshammer²¹⁵ gezeigt, der Sulfide des Eisens unter gewissen Bedingungen in Glasflüssen auflöste oder in Bleigläsern schwarzes Schwefelblei erzeugte. Die durch Eisensulfid unter geeigneten Bedingungen gefärbten Gläser sind nach Heinrichs²¹⁶ tiefschwarz.

Grau kann sowohl als lichtschwaches Weiß, wie auch als aufgehelltes Schwarz betrachtet werden. Man erhält demnach Graukörper durch Abmischung von Weißtrübungsmitteln mit Schwarzkörpern. Diesen

Weg geht man meist in der praktischen Emailtechnik, indem man zu einem stark vorgetrübten Satz neben dem Trübungsmittel noch geringen Schwarzkörperzusatz gibt. Bei der Herstellung von Farbkörpern mischt man umgekehrt Schwarzkörper mit Weiß ab, indem man die Körper durch Trübungsmittel oder durch Kaolin verdünnt.

Im folgenden wird die Reihe der Buntfarben kurz abgehandelt:

Neapelgelb. Die wirksamen Bestandteile dieser Farbe dürften Bleiantimoniate von der Formel $Pb_2Sb_4O_7$ oder $Pb_3(SbO_4)_2$ sein. Für die Darstellung kann die Methode nach Brunner²¹⁷ benutzt werden, nach der man Bleinitrat mit Brechweinstein und Kochsalz glüht. Je nach der Höhe der Glüh Temperatur fällt das Neapelgelb in der Nuance verschieden aus. In manchen Sorten finden sich auch beträchtliche Mengen Zinkoxyd. Neapelgelb ist in Säuren leicht löslich, verhältnismäßig teuer und eine in der Emailindustrie nicht allzu häufig gebrauchte Farbe. Für alle Geschirre, die mit menschlichen Nahrungsmitteln in Berührung kommen, ist es unverwendbar. Das spezifische Gewicht beträgt 6,6, die Ausgiebigkeit ist eine nicht allzu hohe. Man verwendet Zusätze von 6—8% zur Mühle. Die rötlichen Farbtöne, in denen das Neapelgelb manchmal im Handel erscheint, sind vielfach Mischungen mit Chromrot. Ihr Anwendungsgebiet liegt in der Hauptsache auf dem Gebiete des Schmuckemails.

Kadmiumgelb. In der Emailtechnik wird von den zahlreichen Kadmiumfarben nur das Sulfid angewendet, das man entweder durch Fällung von Kadmiumsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff oder durch Erhitzen von Kadmiumkarbonat mit Schwefel erhält²¹⁸. Je nach der Arbeitsweise wechseln die Nuancen vom hellen Zitronengelb bis zum dunklen Orange. Die verschiedenen Farbtöne werden teilweise auf verschiedene Kristallform, teilweise auf das Vorliegen von Gemischen kristallisierter und amorpher Modifikationen zurückgeführt²¹⁹. Kadmiumsulfid ist sehr temperaturbeständig, es erteilt dem Glasfluß eine feurig sattgelbe Farbe, die leicht ins Grünliche spielt. Das spezifische Gewicht des Sulfides beträgt ungefähr 4,7, der mittlere Brechungsexponent 2,7. Infolge dieses hohen Exponenten und seines geringen Volumgewichtes ist die mit Kadmiumsulfid erzielte Deckung sehr ausgiebig. 2% Zusatz zur Mühle genügen völlig. In Säuren ist das Sulfid verhältnismäßig leicht löslich, und da Kadmium auch unter die durch das Gesetz vom 5. Juli 1887 (Bleigesetz) aufgeführten Metalle fällt, so ist die Anwendung von Kadmiumsulfid zur Innenemaillierung von Kochgeschirr nicht zulässig. Dagegen wird es zur Außenemaillierung für sog. Terrakottageschirr sehr ausgiebig gebraucht. Das Hauptanwendungsgebiet des Farbkörpers liegt aber in der Industrie der emaillierten Reklameschilder. Die zu Gelb als reiner Farbe gehörige trübe Farbe im Sinne des Ostwaldschen Systems ist das

Braun. Genau wie bei Schwarz ist es unmöglich, durch ein einzelnes Oxyd eine reine Braunfärbung des Emails zu erzielen. Die braunen Farbkörper bestehen aus Mischungen mehrerer Oxyde, im wesentlichen Eisenoxyd, Chromoxyd und Zinkoxyd. Analog den Schwarzkörpern stellen sie wahrscheinlich Verbindungen vom Spinellcharakter dar, wie Eisenchromspinell oder Zinkchromspinell, vielleicht auch gegenseitige feste Lösungen primär gebildeter Spinelle. Je nach der Variation der Mengenverhältnisse der einzelnen Oxyde lassen sich die verschiedensten Nuancen vom hellen Gelbbraun bis zum tiefsten Dunkelbraun erzielen. Braunfarbkörper werden meist in Mengen von 4—6% zur Mühle gegeben. Bleiflüsse, mit Braunfarbkörpern gefärbt, können direkt auf Gußeisen aufgeschmolzen werden und sind daher bei der Herdfabrikation von großer Bedeutung.

Kadmiumrot (Feuerrot, Signalrot). Man erhält diese Farbe durch Erhitzen von Kadmiumsulfid mit Schwefel und Selen. Technisch wird sie auch nach D. R. P. 337992 und 338585 durch gemeinsame Fällung von Kadmiumsalzen mittels eines Gemisches von Alkali- und Erdalkalisulfid und Selenid oder durch Mischung von Kadmiumsulfid und Kadmiumselenid und nachheriges Glühen hergestellt. Der Farbkörper dürfte eine feste Lösung von Kadmiumselenid in Kadmiumsulfid sein. Sein Farbton ist ein feuriges Zinnober- bis Scharlachrot. Ebenso wie Kadmiumgelb ist auch Kadmiumrot sehr ausgiebig im Gebrauch, man verwendet es in Zusätzen von 2—3% zur Mühle. Sein Hauptanwendungsgebiet liegt in der Schilderfabrikation als Signalfarbe und als Hinweis auf Feuer- oder sonstige Gefahr. Die Anwendung des Kadmiumrotes erfolgt gewöhnlich in Verbindung mit Spezialflüssen, die man kieselsäurereich einstellt, da solche Flüsse das Rot feuriger und kräftiger entwickeln als gewöhnliche Weißemails. Die Einbrenntemperatur liegt bei 850—870°. Zu niedrig gebrannte Rotemails sind braunstichig und entwickeln auch durch nachträgliches höheres Brennen die Farbe nicht mehr. Zu vermeiden sind bei Rotemails Stellmittel, die meist Verfärbung herbeiführen.

Durch Mischung von Gelb- und Rotkörpern erhält man die auch im Ostwaldschen Farbenkreis zwischen Gelb und Rot liegenden Orange- farbkörper, deren Nuance je nach dem Mischungsverhältnis zwischen den Nummern 10 und 17 Ostwaldscher Bezeichnungsweise liegt.

Chromrot: Der Farbkörper ist in seiner Anwendung fast ausschließlich auf die Industrie des Schmuckemails beschränkt. Da diese mit stark bleihaltigen Sätzen arbeitet, sind schwefelhaltige und selenhaltige Farbkörper nicht brauchbar. Chromrot ist basisches Bleichromat und kann durch Kochen von neutralem Bleichromat mit Natronlauge erzeugt werden. Beim Einbrennen der mit Chromrot versetzten Bleiflüsse darf die bei ca. 800—900° liegende Zersetzungstemperatur des Chromrotes nicht erreicht werden, andererseits muß das Email aber auch Glanz erhalten. Als Emailfarbe bezeichnet man Chromrot als sog. Korallenrot.

Das spezifische Gewicht des Körpers soll etwa 6,6 betragen. An die rein roten Farben schließt sich als trübe Farbe das

Rotbraun an. Der Hauptrepräsentant der Rotbraunkörper ist das Eisenoxyd. Je nach der Darstellungsweise erhält man es in den verschiedensten Farbnuancen und verschiedenster Feuerbeständigkeit. Das Verwendungsgebiet des Farbkörpers ist vorzugsweise die Außenemaillierung von Gebrauchsgeschirren aus Blech, bei denen die Forderung nach Billigkeit die Anwendung teurerer Farbkörper ausschließt. Nur in seltenen Fällen wird für bessere Waren das Rotbraun aus den Komponenten Feuerrot und Braun gemischt. Aus Eisenoxyd bestehende Rotbraunkörper werden durchweg in Mengen von 7—12% als Mühlenzusatz gegeben. Eisenoxyd wird in den allermeisten Fällen durch Glühen von technischem Eisenvitriol im Flammofen oder Drehrohr-ofen gewonnen. Je nach der Höhe der Glüh-temperatur erzielt man die verschiedensten Nuancen vom hellen Rot bis zu Braunviolett^{218a}. Die Veränderung der Farbe ist eine Folge der mit steigender Temperatur zunehmenden Kornvergrößerung, die nach Wöhler und Condrea²¹⁹ durch katalytische Wirkung einzelner Stoffe stark begünstigt wird. Steigende Glüh-temperaturen erhöhen die Ausbeute an Oxyd, bringen aber auch die Gefahr der Nichtfeuerbeständigkeit des Farbkörpers mit sich. Auf das Glühen folgt intensives Waschen des entstandenen Oxydes. Schlecht gewaschene Eisenrotsorten erzeugen häufig blinde Emails. Oft kommt es vor, daß das Geschirr unmittelbar nach der Herstellung noch keinerlei Fehler dieser Art zeigt, aber beim Lagern an feuchter Luft sich mit einem weißen Hauch von ausblühendem Sulfat überzieht. Ist der Farbkörper stark sulfathaltig, so kommt es zur Ausbildung salzig schmeckender Pünktchen, die natürlich das Geschirr unverkäuflich machen.

Die Feuerbeständigkeit des Eisenrots in verschiedenen Emails schwankt sehr stark. Gewöhnliche Weißemails greifen alle das Rotbraun mehr oder minder stark an und führen es in Eisensilikate über. Aus dem Zusammenklang der entstehenden Absorptionsfärbungen mit der durch den Farbkörper erzielten Deckfarbe entstehen stark mißfarbige Emails, ganz abgesehen davon, daß durch die Auflösung im Fluß die Deckkraft des Oxydes stark zurückgeht. Ein Gehalt des Eisenoxydes an Oxydul wirkt beschleunigend auf die Auflösung im Emailfluß. Ein solcher Oxydulgehalt kann durch lokale Überhitzung des Eisenoxydes oder durch zu hohe Glüh-temperaturen bei der Herstellung herbeigeführt sein.

Die Dissoziation des Eisenoxydes beginnt nach Hostetter und Roberts²²⁰ bei etwas über 1000°. Zweckmäßig verwendet man für Rotbraun Spezialflüsse, die durch Einschmelzen von Hammerschlag an Eisenoxyd gesättigt und dadurch in ihrer Lösefähigkeit gegenüber dem Farbkörper beschränkt sind. Stellmittel sollen nicht angewendet werden, da sie besonders in größerer Menge nachteilig auf die Farbe einwirken; am ungefährlichsten sind Wasserglaslösungen. Die

Einbrenntemperatur für Rotbraunemails liegt bei etwa 820°, höhere Temperaturen und zu langes Brennen sind nach Möglichkeit zu vermeiden. An die Rotfarben schließen sich die Purpurfarben an. Hierher gehören als Hauptvertreter die

Goldpurpurfarben, deren Bedeutung in der Emailindustrie im Gegensatz zur Keramik nur eine verhältnismäßig geringe ist. Nur für Schmuckemail auf Gold- oder Silbergrundlage sowie für manche Arten von Gebrauchsschildern werden goldhaltige Emails verwendet. Über die Entstehung der Goldfärbungen wurde schon bei den theoretischen Erörterungen über die Trübung eingehend gesprochen. Die Ausgiebigkeit der Goldfärbung ist eine sehr große. Gehalte von 0,03 % Gold stellen bereits die oberste Grenze des Zusatzes dar. Das Gold wird in den Emailsatz eingeschmolzen und die Farbe beim Anlaufenlassen entwickelt. Als goldeinführender Präparate bediente man sich früher ausschließlich des Goldpurpurs, über dessen Darstellung in allen keramischen und emailtechnischen Lehrbüchern berichtet wird. Heute ist an seiner Stelle mehr das reine Goldchlorid im Gebrauch. Nicht jeder Emailsatz eignet sich als Goldemail. Gewöhnliche Sätze sind ungeeignet. Am besten sind Kalibleigläser²²¹. Zu hoher Bleigehalt bewirkt Violetstichigkeit, die man durch Zugabe von Antimontrioxyd beheben kann. Dieses macht die Gläser viskos und verhindert ein Zusammenballen der feinen Goldteilchen zu übermäßig großen Molekülkomplexen. Schon vor 100 Jahren brachte man als Ersatz für die teuren Goldfärbungen von England aus einen Farbkörper in den Handel, den man mit „Pinkcolor“ in Deutschland kurzweg mit

Pink bezeichnet. Er stellt eine goldfreie Rosafarbe dar, die insbesondere in der Steingutfabrikation eine große Rolle spielt. Die Emailindustrie hat diesen Farbkörper ebenfalls übernommen und zeitweilig außerordentlich stark verbraucht. Chemisch ist Pink ein Körper, den man durch Erhitzen von Zinnoxid, Quarz und Kreide mit etwas Kaliumbichromat und Borax erhalten kann, dessen Konstitution aber noch nicht mit Sicherheit feststeht. Je nach der Zusammensetzung des Farbkörpers schwanken die erzielten Farbtöne zwischen zartem Rosa und dunklem Violett²²². Die Einbrenntemperatur der Pinkfarbkörper liegt bei 850°, doch sind dieselben auch bei höheren Temperaturen durchaus beständig. Die Färbekraft des Körpers ist verhältnismäßig gering. Man benötigt zur Erzeugung intensiver Färbungen 7—10% Zusatz zu den Emailglasuren. Auch der Emailfluß ist auf den Farbton von erheblichem Einfluß. So erhält man z. B. mit stark borsäurehaltigen Flüssen bläulich getönte Nuancen (Fliederfarben). Günstig wirkt auch ein Kalkgehalt der Glasur, der den Farbton besonders lebhaft entwickelt.

Betrachtet man die Lichtabsorptionskurven des in Glasflüssen gelösten Kobaltoxydes, so findet man je ein Maximum der Durchlässigkeit an den beiden Enden des Spektrums im Gebiete des roten und violetten

Lichtes. Kobaltgläser zeigen demnach stark rotviolette Farben und schließen sich also unmittelbar an die Purpurfarben an. Kobalthaltige Gläser und Emails wurden schon im Altertum benutzt. Im Abendland trat als erste Kobaltfarbe zu Beginn des 16. Jahrhunderts die

Smalte auf. Sie entsteht beim Verschmelzen gerösteter Kobalterze mit Pottasche und Quarz und stellt chemisch das Kobalt-2-Kalisilikat dar. Smalte wird in den Emailierwerken kaum als Farbkörper gebraucht, sondern dient, in die Emails eingeschmolzen, ausschließlich zur Verdeckung gelblicher Töne, die durch eisenhaltige Rohmaterialien entstehen.

Von größerer Bedeutung als violetter Farbkörper ist das

Kobaltrot oder Kobaltviolett. Durch Fällen löslicher Kobaltsalze mittels Alkali- oder Ammonphosphat erhält man das rosenrote Kobaltphosphat, das durch Erhitzen in das violette wasserfreie Salz, das Kobaltviolett, übergeht. Dieser Körper wird verschiedentlich als Farbkörper in der Emailindustrie, so z. B. als Zusatz zu blauen Ränderemails, gebraucht. Der Zusatz zur Mühle beträgt in diesem Fall etwa 3 % Farbkörper.

Thenardsblau. Die Anlagerung von Aluminiumoxyd an Kobaltoxyd führt nach Hedvall²²³ zu den nach dem Spinelltypus aufgebauten Kobaltaluminaten. Die entstehenden Farbkörper stellen je nach den Mengenverhältnissen, in denen sich Kobaltoxyd und Aluminiumoxyd in ihnen vorfinden, Gemische zwischen Aluminaten und ungebundenem Aluminiumoxyd dar. Durch die Anlagerung des Aluminiumoxydes ist das im Rot liegende Absorptionsminimum des Kobaltoxydes verschwunden, die entstehenden Körper erscheinen rein blauviolett. Mit zunehmendem Kobaltoxydgehalt werden sie grünstichig, wohl infolge Bildung eines Aluminates von grünlicher Färbung. Der Meinung Hedvalls gegenüber hat Eibner²²⁴ die Ansicht vertreten, daß es sich um Substratfarben handelt, bei denen Aluminiumoxyd das chromophore und Kobaltoxyd das chromogene Prinzip ist. Kobaltblau ist erheblich weniger ausgiebig in der Deckfähigkeit, der Mühlenzusatz beträgt etwa 5 %. Für sich allein wird es nur selten angewendet, meist dient es in Mischung mit anderen Farbkörpern zur Beeinflussung von deren Nuance.

Neublau, Chromblaugrüne, Blaugrünoxyde nennt man die neben Kobalt- und Aluminiumoxyd noch Chromoxyd enthaltenden, meist sehr schönen und sehr wertvollen Farbkörper. Man erhält sie durch Glühen eines Gemisches der Oxyde oder der Sulfate der drei Metalle. Sie stellen wahrscheinlich isomorphe Mischungen mehrerer nach Art der Spinelle aufgebauten Körper dar²²⁵. Die Variation der Mengenverhältnisse der einzelnen Oxyde liefert eine ganze Reihe von Blau nach Grün verlaufender Nuancen. Sie decken weit stärker als das einfache Kobaltblau, was infolge ihres Gehaltes an Chromoxyd nicht verwunderlich ist. Als Zusatz zur Mühle genügen 1—1,5 %. Die Farbkörper sind gegen Angriffe von seiten des Emailflusses sehr beständig. Im Ostwaldschen Farbenkreis liegen sie zwischen den Stufen 59—67. Die bei den reinen Farbkörpern oft zu intensiven Färbungen können

durch Zusatz von Trübungsmitteln nach weiß abgemischt und aufgehellt werden. Erwähnt sei auch, daß sich die verschiedenen Kobaltfarben für billigere Waren auch direkt auf Blech verarbeiten lassen, ohne daß es eines besonderen Grundemails bedarf.

Ersetzt man in den Blaugrünoxyden das Aluminiumoxyd durch Zinkoxyd, so leiten die entstehenden Farbkörper noch weiter nach Grün hinüber. Das Glühen von Zinkoxyd und Kobaltoxyd liefert einen grünen Farbkörper, der nach seinem Entdecker Rinmans-Grün genannt wird. Er stellt eine Reihe von Mischkristallen zwischen Zinkoxyd und Kobaltoxyd dar, deren Zusammensetzung in weiten Grenzen schwankt²²⁶. Bei Einführung von Chromoxyd liefert dieses Grün eine Reihe sehr wertvoller Farbkörper blaugrüner Tönungen, die für verschiedene Gegenstände, z. B. Reflektoren, sehr beliebt sind.

Als Basis der nun noch zu besprechenden Grünfarbkörper hat das **Chromoxyd** Cr_2O_3 zu gelten, das schon für sich allein einen wertvollen Farbkörper darstellt und meist als 98- bis 99proz. Produkt im Handel vorkommt. Man gewinnt es durch Erhitzen von Kaliumbichromat mit Reduktionsmitteln wie Kohle, Schwefel oder Ammoniumchlorid. Chromoxydgrün ist ein schmutzig grün aussehendes Pulver, das gegen Säuren und Laugen außerordentlich beständig und im Emailfluß von guter Deck- und Färbekraft ist. Es löst sich teilweise zu grünen Silikaten auf, die insbesondere bei Anwesenheit von Kupferoxyd erheblich lebhaftere Farben annehmen. Der Zusatz zur Mühle beträgt 2—5%. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 4,6 und 5,2. Mischt man Chromgrün mit Gelb ab, so erhält man verschiedene gelbgrüne Nuancen, die mit Laubgrün, Maigrün usw. bezeichnet werden. Diese Farben schließen mit den Nummern 92—100 den Farbenkreis des Ostwaldschen Systems. Als trübe Farbkörper dieser Reihe im Sinne Ostwalds erhält man durch Abmischung mit verschiedenen Mengen Schwarz die Farbkörper Olivgrün, Dunkelolivgrün und holländisch Grün. Alle diese Farben werden in der Emailindustrie in ausgedehntem Maße für die verschiedensten Geräte, Teekessel, Reflektoren, Schilder usw. verarbeitet.

B. Der Aufbau der Emails.

Auf Grund jahrzehntelanger Beobachtung hatte sich in der Emailindustrie rein empirisch eine Anzahl von Erfahrungsregeln für den Aufbau der Emails herausgebildet, die durch die Arbeiten von Winkelmann und Schott, von Mayer und Havas sowie im letzten Jahrzehnt durch die eingehenden Arbeiten amerikanischer Forscher zu einem wissenschaftlichen System geworden sind, dadurch, daß die Bestimmungen dieser Autoren die Möglichkeit gaben, den Aufbau der Emails auf Grund exakter Messungen einzelner Eigenschaften vornehmen zu können. Die aus diesen Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse bilden heute das Fundament der gesamten Emailwissenschaft und Praxis.

Der Grundstock des ganzen Emailaufbaues ist in erster Linie die Schmelzbarkeit, und zwar sowohl in bezug auf die Höhe derselben als auch auf die Art wie sich dieses Schmelzen vollzieht. Grundsubstanz aller Gläser und Emails ist die Kieselsäure. Für sich allein ist sie ihres hohen Schmelzpunktes wegen unverwendbar. Deshalb wird dieser durch Zuschmelzen anderer Stoffe mehr oder minder erniedrigt. Als hauptsächlich schmelzpunkterniedrigende Mittel kommen die Alkalien und die Borsäure in Frage, daneben in geringerer Menge Aluminiumoxyd und Kalziumoxyd. Die Mengen der einzelnen zugesetzten Oxyde richten sich nach der Höhe der zu erzielenden Temperatur. Daneben müssen aber auch noch die Eigenschaften beachtet werden, welche diese Zusätze den mit ihrer Hilfe erschmolzenen Glasflüssen in chemischer und physikalischer Hinsicht verleihen.

Die Schmelztemperaturen, worunter die Temperaturen des Übergangs in den leichtflüssigen Zustand zu verstehen sind, sind für verschiedene Emails ganz verschieden und liegen z. B. für

| | | | | |
|---------------------------------|----------|-----|-----|-------|
| Blechgrundemails | zwischen | 800 | und | 900° |
| Blechdeckemails | „ | 750 | „ | 850° |
| Gußgrundemails | „ | 900 | „ | 1000° |
| Gußdeckemails | „ | 800 | „ | 900° |
| Gußpuder (Badewannen) | „ | 750 | „ | 850° |
| Bleiflüsse | „ | 600 | „ | 700° |

Aber nicht nur die oben angeführten Stoffe, Alkalien und Borsäure, führen beim Schmelzen von Gläsern und Emails zu niederen Schmelztemperaturen, auch Körper, die z. T. in anderer Absicht in die Gläser eingeführt werden, wie z. B. die Fluoride, haben bis zu gewissen, je nach Art der Emails schwankenden und für die einzelnen Stoffe ziemlich festgelegten Mengen solche schmelzpunkterniedrigende Wirkungen²²⁷.

Neben der allgemeinen Erniedrigung des Schmelzpunktes hat der Zusatz eines anderen Stoffes zur Kieselsäure auch noch eine Einwirkung auf die Art des Schmelzens. Diese tritt nicht mehr, wie beim einheitlichen Körper bei bestimmter Temperatur auf, sondern erstreckt sich auf ein mehr oder minder großes Temperaturgebiet, das sog. Schmelzintervall. Über das Zustandekommen desselben haben wir bei der Besprechung des Schmelzvorganges eingehend gesprochen. Hinzu tritt ferner das Erweichungsintervall der Gläser, über das wir ebenfalls schon gesprochen haben. Insbesondere letzteres ist von Wichtigkeit, da es die Verbindung mehrerer Emailsichten miteinander garantiert. Ohne eine solche auf dem Erweichungsintervall beruhende Verbindung ist eine Haftbarkeit des Emails im ganzen nicht denkbar. So muß z. B. bei Blechemail das Ausschmelzen des Deckemails innerhalb des Erweichungsintervalls des Grundemails erfolgen, damit an den Grenzen beider ein Ineinanderfließen und eine feste Verbindung stattfindet. Niemals darf

das Grundemail so zusammengesetzt sein, daß es beim Schmelzen der Decke noch nicht bei seinem Erweichungspunkt angelangt ist, denn in diesem Falle ist eine Verbindung der beiden Emails unmöglich und die Decke springt beim geringsten Stoß in großen Schollen vom Grundemail ab. Andererseits darf auch die Decke nicht so schwer schmelzbar sein, daß das unter ihr liegende Grundemail vorher zum Schmelzen kommt. Das Erweichungsintervall eines Emails ist natürlich die Summe einer ganzen Anzahl intermolekularer Einzelintervalle der Gläser, die wir nicht kennen, über die wir nur vereinzelte mehr oder weniger unsichere Erfahrungswerte besitzen. So soll bei gleichzeitiger Verwendung von Quarz und Feldspat bei einem Verhältnis von 1 : 2 das günstigste Erweichungsintervall des entstehenden Glases vorhanden sein. Auch in bezug auf die Intensität der Vortrübung soll dieses Verhältnis das günstigste darstellen. Andererseits soll aber auch das Verhältnis 2 : 1 noch ein brauchbares Intervall liefern. Da das Aluminiumoxyd des Feldspates auf die Elastizität des Emails ungünstig wirkt, wählt man zweckmäßig beim Aufbau stark auf Elastizität beanspruchter Grundemails, das Verhältnis Feldspat : Quarz < 1 , während bei Deckemails, in denen auf Trübung besonderer Wert gelegt wird, ein Verhältnis > 1 sich empfiehlt. Trübt man Emails auf andere Art als durch Fluoride (z. B. durch Sb_2O_3)²²⁸ und läßt nur die thermischen und elastischen Eigenschaften als Richtschnur gelten, so kann auch in Deckemails das Verhältnis Feldspat zu Quarz < 1 gewählt werden. Vergrößerung des Erweichungsintervalls läßt sich auch durch Zusatz anderer Stoffe erzielen. So führt beispielsweise Staley Zirkonoxyd und Titanoxyd als besonders das Intervall erhöhende Substanzen auf.

Die Notwendigkeit der Verarbeitung des Emails bei bestimmten, durch die Metallunterlage gegebenen Temperaturen, die Wirtschaftlichkeit der Erzeugung der Schmelztemperaturen diktiert dem Emailwarenfabrikanten die Höhe der Schmelztemperaturen seiner Emails. Die Tatsache, daß die emaillierten Gegenstände schon während des Fabrikationsganges gegen schroffen Temperaturwechsel bis zu einem gewissen Grade widerstandsfähig sein müssen, zwingt ihn, der Wärmefestigkeit durch bestimmte Zusammensetzung Rechnung zu tragen, aber in der Hauptsache muß sich diese Zusammensetzung nach den Anforderungen richten, die der praktische Gebrauch an die Emails stellt. Wir haben alle diese, von einem guten Email geforderten Eigenschaften bereits im theoretischen Teil ausführlich besprochen und auch bei den einzelnen Rohmaterialien Hinweise auf die Beeinflussungen der verschiedenen Eigenschaften gegeben. Da manche Emailrohstoffe auf die verschiedenen Eigenschaften ganz verschieden wirken, z. B. den Ausdehnungskoeffizienten erhöhen und gleichzeitig die Elastizität verschlechtern oder auch umgekehrt, so gilt es beim praktischen Aufbau des Emails den Mittelweg

zu wählen, für den Zweck, den man gerade im Auge hat, gewissermaßen die Resultante zu ziehen unter Berücksichtigung des im gegebenen Falle ganz verschiedenen Gewichtes der einzelnen Variablen. Es ist deshalb notwendig, beim Aufbau eines Emails sich in allererster Linie darüber klar zu sein, welche Aufgaben diesem Email zufallen und welcher Art die Eigenschaften sind, die aus seiner Zusammensetzung aus den verschiedenen Rohstoffen fließen. Im folgenden sollen die einzelnen Emailarten in ihrer Bedeutung und im Gesamtbild des technischen Begriffes „Email“ gewürdigt werden.

1. Grundemail für Blech.

Solange in der Emailindustrie das Zinnoxid ausschließlich Trübungsmittel war, glaubte man die Rolle des Grundemails darin zu sehen, daß dasselbe die Reduktion des Zinnoxides durch den Kohlenstoff des Eisens verhindert. Durch diese Reduktion sollte einerseits die Trübung zerstört werden, andererseits sollte die gebildete Kohlensäure das Email löcherig machen und von der Eisenoberfläche abstoßen. Als Folge dieser Ansicht ist das Bestreben zu betrachten, den Kohlenstoff durch Oxydation aus der Oberflächenschicht des Eisens zu entfernen. Teilweise verband man aber auch mit dieser Oxydation die ausgesprochene Absicht der Herstellung einer zusammenhängenden Schicht von Eisenoxyd auf der Oberfläche des zu emaillierenden Gegenstandes. Die Tatsache, daß man auf so bearbeitetem Eisen recht haltbare Überzüge von weißem Email erhielt, schien die Richtigkeit der Ansicht über die Rolle des Grundemails zu bestätigen.

Die Arbeiten von Mayer und Havas machten der Hypothese von der Reduktionswirkung des Kohlenstoffs ein Ende. Mit der Einführung nicht reduzierbarer Oxyde als Trübungsmittel mußte sich, wenn die Reduktionstheorie überhaupt richtig war, eine direkte Emaillierung des Eisens mit Weißemail durchführen lassen. Aber die Versuche endeten mit völligem Mißerfolg. Damit war die Ansicht von der Rolle des Grundemails als ausschließliche Isolierschicht als haltlos erwiesen und der Schwerpunkt mußte auf die Haftfähigkeit des Grundemails gegenüber dem Eisen gelegt werden.

Den Grund dieser Haftfähigkeit glaubte man zunächst im Ausgleich rein physikalischer Eigenschaften zu sehen. Das Grundemail sollte gewissermaßen eine ausgleichende Mittelstufe zwischen Deckemail und Eisen sein. Nach der Ansicht von Grünwald²²⁹ sollte es durch Kobaltoxyd resp. Nickeloxyd und Borax einen Ausdehnungskoeffizienten erhalten, der sich dem des Eisens möglichst nähert. Hier taucht zum erstenmal der Hinweis auf das Kobaltoxyd und Nickeloxyd im Grundemail auf, deren Rolle man sich heute noch nicht recht zu deuten weiß. Grünwald sah die Aufgabe dieser Oxyde in einer Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten und in einer Annäherung desselben an den des Eisens, ohne aber zu bedenken, daß es kaum möglich sein kann, durch so geringe Zusätze, wie sie bei Kobaltoxyd und Nickeloxyd üblich sind, eine so große Spanne im Ausdehnungskoeffizienten zu überbrücken, wie sie zwischen Email und Eisen besteht. Mayer und Havas machten auf diesen Widerspruch aufmerksam und konnten außerdem nachweisen, daß auch die grundlegende Ansicht von der Mittelstellung der Grundemails in bezug auf den Ausdehnungskoeffizienten zwischen Eisen

und Deckemail falsch ist. Die Werte der kubischen Ausdehnungskoeffizienten aller von ihnen gemessenen technischen Grundemails lagen nicht etwa zwischen den Ausdehnungskoeffizienten von Deckemails und Eisen, sondern meist erheblich unterhalb des Wertes des Ausdehnungskoeffizienten der Deckemails. Bei ihren Grundemails lagen die Werte zwischen 245 und $288 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten, für Deckemails fanden sie die Werte zwischen 327 und $344,8 \cdot 10^{-7}$ Einheiten liegend, während sie die Ausdehnungskoeffizienten der von ihnen verwendeten Bleche je nach der Herkunft derselben zwischen 390 und $420 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten ermittelten. Durch die nach dem Aufschmelzen einsetzende Zusammenziehung des Eisens müssen im Email starke Druckkräfte entstehen, die je nach der Stärke der Emailsicht wechseln und durch die Elastizität paralysiert werden. Andererseits können aber diese elastischen Kräfte nur dann zur Wirkung kommen, wenn gleichzeitig eine Kraft die Emails auf der Eisenoberfläche festhält und sie an dem Ausweichen nach der Seite und dem Abspringen von der Grundlage hindert. Die Tatsache, daß ein und dasselbe Grundemail ohne Anwesenheit von Kobaltoxyd oder Nickeloxyd keinen Halt auf der Eisenoberfläche findet, während dasselbe Email mit den genannten Oxyden verschmolzen auf der Grundlage festhaftet, ließ als wesentliche Wirkung der Anwendung von Kobalt- oder Nickeloxyd im Grundemail das Haftvermögen des Emails auf dem Eisenblech erscheinen.

Dieses Haftvermögen muß in der Tat bis jetzt fast ausschließlich dem Gehalt des Grundemails an Kobalt- bzw. Nickeloxyd zugeschrieben werden. Damit war das Problem des Grundemails im ganzen zu dem nicht minder schwierigen Teilproblem der Haftung auf dem Eisen geworden. Eine Erklärung der Hafteigenschaften des Kobaltoxydes und Nickeloxydes auf chemischer Grundlage hat zuerst Tostmann²³⁰ zu geben versucht. Er sieht die Ursache der Haftung in einer durch Kobaltoxyd möglichen Oxydation des Eisens, das nun in irgendeiner Oxydationsstufe vom Grundemail aufgenommen wird. Das durch Reduktion gebildete Kobalt soll sich mit dem Eisen legieren und damit eine feste Verbindung, gewissermaßen eine Verzahnung zwischen Eisen und Email, schaffen. Von anderer Seite suchte man die angenommene Kobaltabscheidung auf einen elektrolytischen Vorgang zurückzuführen, der zu einem Niederschlag von Kobaltmetall auf Eisen führen müßte. Es ist für die Betrachtung ganz gleichgültig, ob man für einen Vorgang, bei dem von außen her freie Energie nicht zugetragen wird, einen rein chemischen oder elektrolytischen Prozeß durch kurz geschlossene Lokalelemente annimmt. Eine gewisse Bestätigung schienen diese Annahmen durch ein Verfahren von Cochran²³¹ zu erhalten, der durch einen galvanischen Niederschlag von Kobaltmetall auf Blech eine gute Haftbarkeit des darübergelegten Emails erzielen konnte.

Ein Analogon zur Kobaltabscheidung wollte man auch in einer Beobachtung von Landrum²³² gefunden haben, der beim Aufschmelzen kupferoxydhaltiger Emails auf Eisen einen Farbumschlag in Rot beobachtete und die Abscheidung von metallischem Kupfer auf Eisen nachweisen zu können glaubte. Der daraus gezogene Schluß auf die Möglichkeit einer Reduktion von Kobaltoxydul ist aber schon aus rein energetischen Gründen absolut unberechtigt.

Die Erklärung der Haftung der Emails durch Abscheidung von Kobalt auf Eisen, sei es auf chemischem, sei es auf elektrolytischem Wege, hat zur weiteren Voraussetzung, daß diese primäre Metallabscheidung eine Verfestigung durch dendritische Verwachsung der Metalle erfährt, ebenso wie sie beispielsweise bei Verzinkung und bei Verzinnung des Eisens stattfindet. Eine solche Verzahnung ist an sich durchaus möglich, denn es ist bekannt²³³, daß Metalle schon weit unterhalb ihres Schmelzpunktes mit beträchtlicher Geschwindigkeit durch gegenseitige Diffusion miteinander verwachsen. Bei einer Einbrenntemperatur von 800—900° und einer nicht zu dicken Kobaltschicht könnte sich auf der Oberfläche des Eisens sehr gut eine fest haftende Legierung zwischen Eisen und Kobalt als Basis für das Grundemail bilden. Als Beweis für die Reduktion des Kobaltoxydes wird gewöhnlich der Farbumschlag angeführt²³⁴, den die ursprünglich blauen, kobalthaltigen Grundemails beim Einbrennen erfahren. Dieser Farbumschlag ist aber wahrscheinlich bedingt durch eine Auflösung von Eisenoxyd in ganz dünner Schicht, die ein Wechsel in den Lichtabsorptionsverhältnissen des Glases unter teilweiser Auslöschung des Lichtes hervorruft. Irgend einen Schluß auf chemische Vorgänge, sei es Reduktion zu Kobaltmetall oder zu niederen Oxydationsstufen, kann man mit diesem Farbumschlag nicht begründen. Ob vielleicht die tiefere Färbung der Grenzschicht auf eine Anreicherung des CoO entsprechend dem Ludwig-Soret-Phänomen^{234a} zurückzuführen ist, scheint zwar möglich, aber zweifelhaft.

Einen neuen Gesichtspunkt brachte in das Problem der Haftung des Grundemails die von verschiedenen Seiten gemachte Beobachtung, daß für die Haftfähigkeit die Bildung einer Haut von Eisenoxyd auf dem Metall notwendig ist. Diese Eisenoxydhaut steht einerseits in fester Verbindung mit der Eisengrundlage und ist andererseits im Email fest verankert. Die ursprünglich nur als Hypothese bestehende Ansicht von der Notwendigkeit dieser Eisenoxydhaut wird dadurch gestützt, daß sich sog. inoxydiertes Eisen, d. h. Eisen, das mit einer fest haftenden Schicht von Eisenoxyduloxyd versehen ist, leicht emaillieren läßt. Bei manchen Emails wird künstlich die Bildung solcher Rostschichten vor der Emaillierung herbeigeführt²³⁵. Einen direkten Beweis für die Notwendigkeit der Bildung einer Schicht von Eisenoxyd als Vorbedingung für die Haltbarkeit der Grundemaillierung lieferten die Arbeiten von Cooke²³⁶. Der genannte Autor wies nach, daß beim Aufschmelzen eines Grundemails stets eine Oxydation des Eisenbleches eintritt, wobei die Oberfläche desselben blau anläuft. Diese Erscheinung ist für das Gelingen der Emaillierung wesentlich und notwendig. Auf Grund systematischer Versuche fand Cooke, daß die Anwesenheit von Sauerstoff beim Emaillieren notwendig ist. Brannte er das Grundemail

in einer Stickstoffatmosphäre aus, so rollte es sich zu Tropfen zusammen und die einzelnen Tropfen hafteten so wenig auf der Eisenunterlage, daß man sie mit dem Finger abschieben konnte. War dagegen vor dem definitiven Einbrennen des Emails in der Stickstoffatmosphäre durch kurzes Glühen auf 750° bei Luftzutritt die aus Eisenoxyd bestehende Anlauffarbe erzeugt, so konnte ohne jede Schwierigkeit auch in der Stickstoffatmosphäre eine haltbare Grundemaillierung erzeugt werden. Die Oxydation des Eisens vollzieht sich derart, daß durch Risse und Sprünge des Grundemails der Sauerstoff zur Eisengrundlage tritt und die Oxydation bewirkt. Wahrscheinlich wirken auch geringe Spuren Wasserdampf, außerdem vielleicht auch Sauerstoff, aus Salpeter bzw. Braunstein stammend, mit. Die Ansichten über das weitere chemische Verhalten der gebildeten Oxydschicht gehen nun ziemlich weit auseinander. Das während des Trocknens unter dem Emailüberzug gebildete Eisenoxyd soll in der Hitze des Emailierofens unter Sauerstoffentwicklung in Eisenoxyduloxyd und schließlich in Eisenoxydul²³⁷ umgewandelt werden, während der gebildete Sauerstoff das Kobaltoxydul in die über 370° stabile Form des Oxyduloxydes aufoxydiert. Das Kobalt wirkt also nach dieser Auffassung als Reduktionsmittel und bewirkt die Wegnahme des die Haftung verhindernden Sauerstoffes. Die Hypothese erschiene plausibel, wenn das feste System: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ — $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ vorläge, das sich je nach der bei verschiedenen Temperaturen verschiedenen hohen Sauerstofftension der einzelnen Oxyde in der einen oder anderen Richtung verschiebt. Zu bedenken ist aber dabei schon, daß bei hoher Temperatur CoO das stabilste Oxyd des Kobalts ist und von den Salzen des Kobalts, auch den Silikaten, die der Oxydulstufe entsprechenden die beständigsten sind. Niemals denkbar erscheint es ferner, daß sich eine solche Umwandlung dann noch vollzieht, wenn die Reaktionsteilnehmer auf der rechten Seite nicht als solche, sondern als im Glasfluß eingeschmolzene Silikate vorliegen. Es könnte auch nur in der ganz dünnen Berührungsschicht zwischen Email und Eisenoxyd ein sehr beschränkter Wechsel in den Oxydationsstufen des Eisens und Kobalts stattfinden. Von einer Wegnahme des einmal elementar in Form feinsten Bläschen ausgeschiedenen Sauerstoffs durch das in der Schmelze befindliche Kobaltsilikat kann keine Rede sein. Eine andere Ansicht geht dahin, daß das Kobaltsilikat die Auflösung des Eisenoxydes im Emailfluß verhindere. Auch dieser Glaube ist nicht haltbar, denn es ist nicht gut möglich, daß die so außerordentlich geringe Menge Kobaltsilikat eine so große Verminderung der Aufnahmefähigkeit des Emails für Eisenoxyd bedingen solle. Der Farbumschlag, den die Grundemails stets in ihrer tiefsten Schicht zeigen und der wahrscheinlich von einer, wenn auch noch so geringen Auflösung von Eisenoxyd zeugt, spricht eher für das Gegenteil. Aber

auch andere Tatsachen sprechen gegen diese Annahme. Vielhaber²³⁸ möchte auch der Borsäure einen Einfluß auf die Haftung einräumen derart, daß sie als Kristallisor auf gebildetes Eisensilikat wirke, dieses also an der Auflösung im Emailfluß verhindere; auch diese Meinung ist unhaltbar. Borsäurehaltige Emails lösen Eisenoxyde stark auf und zeigen nicht im geringsten Neigung Eisensilikate auszuscheiden. Viel beachtenswerter ist dagegen eine Beobachtung von Tillotson²³⁹, der eine beträchtliche Erniedrigung der Oberflächenspannung durch Einschmelzung von Borsäure in Silikatgläser feststellte. Das wesentliche Merkmal und die Hauptursache der Haftung scheint mir demgemäß rein physikalisch zu sein. Die Beobachtung von Cooke, daß auf blankem Eisenblech das Email sich zu Tropfen zusammenzieht, während es auf einem mit Eisenoxyd überzogenem Eisen in gleichmäßiger Schicht aufbrennt, kann physikalisch nur durch das Auftreten von Oberflächenkräften gedeutet werden: Die Oberflächenspannung des Emails gegen metallisches Eisen ist zu groß, so daß es ebenso wie bei der Berührung des Quecksilbers mit Glas oder Eisen zur Tropfenbildung kommt. Dagegen erscheint die Oberflächenspannung des Emails gegen Eisenoxyd erheblich geringer, so daß Benetzung und in der Folge davon teilweise Verschmelzung eintritt. Messungen der Oberflächenspannung zwischen Emails und Eisen einerseits und zwischen Emails und Eisenoxyd andererseits nach einer der zahlreichen Methoden der Oberflächenspannungsmessung (Tropfgewichtsmethode oder der Methode des adhärierenden Zylinders oder ähnliches) würden wahrscheinlich schnell die Klärung dieser wichtigen Frage herbeiführen. Bei Gläsern liegen solche Messungen von Lecrenier^{239a}, von Tillotson, Griffith, Washburn und Libmann²⁴⁰ vor. Leider kann aus diesen Messungen ein unmittelbarer Schluß auf das oben angedeutete Problem nicht gezogen werden. Für das Vorliegen solcher, die Haftung voraussichtlich wohl in der Hauptsache bedingenden Oberflächenkräfte spricht aber auch die Tatsache, daß bei inniger Benetzung durch eine sehr dünne Schicht des Grundemails, die das gebildete Eisenoxyd gewissermaßen völlig durchdringt und umhüllt, sehr hohe Festigkeit der Emaillierung hervor gebracht wird. Das D. R. P. 396752 schützt z. B. ein Verfahren zur Herstellung sehr schlag- und stoßfester Emails durch Aufbrennen sehr dünner Grundemailüberzüge, die nach Angaben des Patentes kaum sichtbar sein sollen. Auch die Festigkeit der sehr dünnen und durch völliges Verschmelzen von Grundemails mit Eisenoxyd erzeugten Zwischenschicht beim Puderverfahren auf Gußeisen kann kaum anders als durch innige Benetzung des Oxydes durch Email gedeutet werden. Diese rein physikalische Deutung des primären Haftvorganges schließt selbstverständlich nachträgliche chemische Wirkungen zwischen der aus Eisenoxyd bestehenden Haftschrift und dem Grundemail nicht aus.

Setzt man das Auftreten solcher Oberflächenkräfte als Ursache des Haftens von Grundemail als richtig voraus, so bleibt zu erklären, weshalb kobaltoxydfreie Emails eine Haftung im allgemeinen nicht zeigen, sondern bei Beanspruchungen meist mit großen Oxydschollen vom Eisen abreißen. Das kobaltoxydhaltige Email ist dagegen nicht imstande, große Flächen loszureißen, sondern springt nur in Form kleiner Splitter ab. Dafür läßt sich nach Ansicht des Verfassers zwanglos eine Erklärung finden dahingehend, daß die Anwesenheit geringer Mengen Kobaltoxyds eine so beträchtliche Herabsetzung der Oberflächenspannung erzeugt, daß die Kohäsion nicht mehr genügt, um das Eisenoxyd von der metallischen Grundlage abzusprennen. Es ist bekannt, daß bei reinen Flüssigkeiten ausgedehnte Oberflächenentwicklung nicht auftritt, sondern daß dieselbe nur dann erscheint, wenn man zu den Flüssigkeiten geringe Spuren fremder Bestandteile treten läßt, die sich in ihnen auflösen und ihre Oberflächenspannung herabsetzen²⁴¹. Wir kennen z. B. die starke Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch Seife und des Quecksilbers durch geringe Zusätze fremder Metalle. Der Einfluß solch geringer Zusätze ist gerade in bezug auf die Oberflächenspannung typisch, während sie auf andere Eigenschaften der Flüssigkeiten ihrer geringen Menge wegen kaum merklichen Einfluß ausüben. Die Übertragung dieser Verhältnisse auf Glas und Email erscheint zwar schwierig, insbesondere da ein direkter Vergleich zwischen einer reinen Flüssigkeit und dem komplizierten Emailfluß schwer zu ziehen ist, das Email außerdem ein System bildet, das neben seiner Oberfläche gegen das Eisenoxyd noch innere Oberflächen an den Phasengrenzen bildet.

Man kennt aber bei Gläsern solche Beeinflussung der Oberflächenspannung durch Zusatz gewisser Stoffe. Die von Tillotson gemachte Beobachtung der Erniedrigung der Oberflächenspannung durch Zusatz von Borsäure gehört z. B. hierher. Diese verwickelten Verhältnisse könnten durch Messungen an kobaltoxydhaltigen und -freien Emails geklärt werden. Berücksichtigt muß bei solchen Untersuchungen auch der Temperaturgang der Oberflächenenergie werden, doch ist anzunehmen, daß derselbe nach Analogie mit den Gläsern kein allzu großer sein wird, wenn nicht im kritischen Erweichungsgebiet Anomalien eintreten.

Zur Aufklärung der Haftfähigkeit gehört auch noch die Deutung der in allen Grundemails auftretenden Gasbläschen, die meist sehr gleichmäßig verteilt sind und halbkugelig auf der Eisengrundlage gewissermaßen als kleine Saugnäpfehen aufsitzen. Man hat diese Bläschen auch als Träger der Haftbarkeit angesehen und angenommen, daß die Haftung dadurch zustande kommt, daß sich das Email vermittels dieser Bläschen und infolge des in denselben herrschenden Unterdrucks auf der Eisengrundlage festsaugt. Über die chemische Natur dieser Gasbläschen bestehen alle möglichen Vermutungen. Die erste Annahme findet man bei Vondraček²⁴², der ihre Entstehung auf den Kohlenstoffgehalt des

Eisens zurückführte, sie also als Kohlenoxyd- resp. Kohlensäurebläschen ansah. Es wurde auch schon darauf hingewiesen, daß nach anderer Ansicht diese Bläschen aus Sauerstoff bestehen müßten, der durch Zersetzung der Eisenoxyde entstehen soll und bei der Schnelligkeit des Einbrennens nicht mehr Zeit genug findet, um das Kobaltoxydul in die höhere Stufe des Kobaltoxydes zu oxydieren. Eine andere Deutung geht dahin, daß es sich um Wasserbläschen handelt, die teilweise aus dem Ton des Emails stammen oder auch aus Alkali und Borsäure entstehen könnten, die sich nach Cook²⁴³ beim Vermahlen mit Wasser aus den Emails lösen. Das Auftreten von Wasserdampfbläschen würde voraussichtlich die Reaktion derselben mit der Eisengrundlage zur Folge haben. Zwischen Wasserdampf und Eisen vollzieht sich oberhalb 570° nach den Messungen von Chaudron²⁴⁴ die Reaktion unter Bildung von Fe_3O_4 und Wasserstoff. Die entstandenen Gasbläschen würden bei Annahme dieser Theorie aus einem Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf bestehen, und es müßte voraussichtlich leicht sein, den Nachweis des Wasserstoffes durch chemische oder spektroskopische Identifizierung desselben zu erbringen. Aber noch eine andere Quelle dieser Bläschen ist nicht von der Hand zu weisen. Es ist aus der Glasindustrie bekannt, daß beim Hineinfallen eines eisernen Gegenstandes in eine Glasschmelze das Glas gispig wird, d. h. von einer Unzahl feinsten Bläschen durchsetzt ist. Die kleinen Gispfen sind wahrscheinlich Reduktionsprodukte nicht völlig zersetzter Karbonate und Sulfate und könnten demnach nur aus Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd bestehen. Wir haben mehrfach darauf aufmerksam gemacht, daß Karbonate und Sulfate selbst bei der Temperatur der Glasschmelze noch nicht völlig zersetzt werden. Nach den Untersuchungen von Seger und auch von Gelstharp²⁴⁵ sind die Sulfate in nicht unbeträchtlicher Menge in den Glasflüssen löslich. Selbst dann, wenn die ursprünglichen Rohstoffe keine Sulfate aufweisen, ist das Entstehen derselben im Schmelzofen infolge schwefeldioxydhaltiger Rauchgase auch bei Emails immer gegeben. Ein Reduktionsvorgang eben beschriebener Art könnte sich also auch bei der Berührung des Emails mit Eisen abspielen und die Quelle dieser kleinen Gasbläschen abgeben. Auch bei Vorliegen dieser Entstehungsursache wäre es wahrscheinlich möglich, durch einen Versuch in etwas größerem Maßstab die chemische Natur der entwickelten Gase festzustellen und die Berechtigung der verschiedenen Hypothesen zu prüfen.

Welches nun aber auch die chemische Natur dieser Bläschen sei, ein Einfluß derselben auf die Haftfähigkeit des Emails ist ihnen sicherlich nicht zuzubilligen. Schon aus der Tatsache, daß sie überall, bei sehr gut haftenden, aber auch bei sehr schlecht haftenden Emails auftreten, fließt die Gewißheit, daß sie mit der Haftung als primärer Erscheinung nichts zu tun haben. Ihr Wert und ihre Bedeutung dürfte sich darin erschöpfen, daß sie die Elastizität des Emails stark erhöhen und es dadurch befähigen, den Drucken zu widerstehen, die bei der Abkühlung infolge der Verschiedenheit des Ausdehnungskoeffizienten von Eisen und Email in letzterem auftreten. Die Tatsache, daß die Bläschen unter Vakuum stehen müssen, erleichtert dem Email sogar das Eindringen in diese Hohlräume, so daß die Elastizitätsgrenze auch unter den auftretenden hohen Drucken nicht erreicht wird. Darin dürfte auch die Erklärung für die Tatsache liegen, daß man als Grundemails vielfach Gläser von abnorm niedrigem Ausdehnungskoeffizienten wählen kann, ohne in den meisten Fällen ein Abspringen befürchten zu müssen.

Die Emails gleichen gewissermaßen einem Schwamm, dessen lose Konsistenz Kontraktion auf ein sehr viel kleineres Volumen möglich macht, ohne daß es zum Zerdrücken im ganzen kommt. Die Haftung selbst dürfte neben einer Verzahnung von Email und Eisen in der Hauptsache durch die intensive Benetzung zwischen Email und Eisenoxyd infolge geringer Oberflächenspannung bedingt sein.

Über die numerische Größe der Haftkraft sind wir nicht orientiert. Die Meßmethoden, die früher²⁴⁶ und neuerdings auch vom amerikanischen Normenbureau²⁴⁷ vorgeschlagen wurden, können kaum die Haftkraft als solche erfassen, da dieselbe nur längs einer außerordentlich kurzen Strecke wirksam ist. Sie messen wohl in erster Linie die Zugfestigkeit der Emails. Eine exakte Berechnung der Haftkraft ließe sich vielleicht durchführen, wenn man das von Steger²⁴⁸ angewendete Verfahren zur Feststellung der Übereinstimmung von Glasur und keramischer Masse auch auf Email ausdehnt, und wenn es möglich ist, aus der Größe der Biegung emailierter Streifen die Haftkraft rechnerisch abzuleiten. Eine Ableitung der Größe der Haftkraft könnte auch aus der Ermittlung des kleinsten Durchmessers eines Kreisbogens, bei dem das Email noch gerade haftet, gefolgert werden. Nachdem die Druckkräfte berechenbar sind, läßt sich auch die Größe der Haftkraft ableiten. Jedenfalls steht fest, daß die Haftkraft im Vergleich zur Zugfestigkeit die weitaus größere Kraft darstellt.

Eng verknüpft mit der Erkenntnis, welche Rolle die Farboxyde im Grundemail spielen, ist das technische Problem des Ersatzes dieser Oxyde, der sog. weiße Grund.

Die Herstellung eines weißen Grundemails würde in der Emailindustrie außer der Ersparnis an Trübungsmitteln den Wegfall eines ganzen Arbeitsprozesses bedingen und damit eine ganz erhebliche Verbilligung des Herstellungsganges und des fertigen Produktes nach sich ziehen. Die Frage des weißen Grundes hat darum auch die Emailtechniker schon seit Jahrzehnten beschäftigt. Je nach dem Bilde, das sich der einzelne von der Rolle des Kobaltoxydes und der Farboxyde überhaupt machte, war der Weg, den er zur Erreichung seines Zieles einschlug, verschieden. Am einheitlichsten war bis jetzt immer die wohl unzutreffende Auffassung, daß Kobaltoxyd als Reduktionsmittel wirke, und darum das Hauptaugenmerk auf die Verwendung eines oxydierbaren Weißtrübungsmittels zu richten sei. Dasselbe sollte einerseits das Kobaltoxyd in seiner reduzierenden Wirkung ersetzen, andererseits dem Grundemail bereits eine solche Trübung geben, daß es mit einer einzigen Weißdecke versehen ein brauchbares Emailgeschirr liefert. Ein solches reduzierendes Weißtrübungsmittel glaubte man im Antimontrioxyd gefunden zu haben, doch haben alle diese Emails bis heute versagt.

Folgende Versätze sollen gut brauchbare weiße Grundemails darstellen:

Tabelle 17.

| | | | | | | | | | | | |
|--------------------|----|----|----|----|----|--|---|---|-----|---|-----|
| Borax | 40 | 30 | 20 | 32 | 35 | Salpeter | 2 | 4 | 4 | 4 | 7 |
| Feldspat | 20 | 25 | 30 | — | 15 | Flußspat | 5 | 8 | 3,5 | 5 | 4,5 |
| Quarz | 20 | 23 | 15 | 50 | 25 | Sb ₂ O ₃ | 4 | 5 | 9 | — | 5 |
| Soda | 10 | 8 | 10 | 14 | 5 | NaF | — | — | 9 | — | — |
| Na-Phosph. | — | — | — | 12 | — | Kryolith | — | — | — | 5 | 3 |
| Ca-Phosph. | — | — | — | — | 3 | | | | | | |

Sie sollen gut haften und auch die schwarze Haftschrift zeigen. Letztere Angabe ist sicher richtig, erstere mehr als zweifelhaft. Auch bei Anwendung aller Vorichtsmaßregeln sind diese Versätze als weiße Grundemails unbrauchbar. Auch von anderer Seite angegebene, mit Natriumphosphat getriebene Grundemails sind nach den Erfahrungen des Verfassers ungeeignet.

Aussichtsreicher sind die Versuche zwecks Herstellung weißer Grundemails, welche mit seltenen Erden und mit Zirkonoxyd als Zusätzen angestellt worden sind. So schlägt D. R. P. 282348 die Verwendung von Cerdioxyd an Stelle des Kobaltoxydes vor. Nach den Erfahrungen des Verfassers kann man mit diesem auch bei Verwendung eines geeigneten Emailsatzes ein brauchbares weißes Grundemail erzielen, das allerdings gewisse Übelstände anderer Art aufweist, die zusammen mit dem hohen Preis des Cerdioxydes die technische Einführung dieses weißen Grundes bis jetzt verhindert haben.

Nach den Arbeiten des amerikanischen Normenbureaus²⁴⁹ ist als Zusatz für weißes Grundemail Zirkonoxyd sehr gut geeignet. Dieses gilt nach Burt²⁵⁰ als bester Ersatz des Kobaltoxydes. Die Frage seiner Anwendung ist daran geknüpft, eine Zustandsform des Zirkonoxyds zu finden, in der es die intensive Benetzung des Eisenoxydes durch das Grundemail nicht verhindert und andererseits dem Email jene Elastizität erhalten bleibt, die es befähigt, den auftretenden Druckspannungen zu widerstehen. Es geschieht dies wohl in der Hauptsache dadurch, daß eine möglichst zähe Konsistenz des Grundemails im Erweichungsgebiet die entstehenden Bläschen, die die Erhöhung der Elastizität bewirken, nach Möglichkeit festhält. Die Tatsache, daß Zirkonoxyd und Titandioxyd nach Shaw eine beträchtliche Erhöhung des Erweichungsintervalles bewirken und nach Wenning die Schmelzen zäh und viskos machen, läßt die Möglichkeit des Festhaltens der elastizitätserhöhenden Bläschen durch die zähe Emailfritte erwarten. In neuester Zeit vertritt das amerikanische Normenbureau die Ansicht^{250a}, daß für die Eignung eines Emails als weißes Grundemail weniger die Art seiner Zusammensetzung, als vielmehr die Größe seines Ausdehnungskoeffizienten, die Einbrenntemperatur und die Behandlung der Eisenoberfläche maßgebend sei. Die genannte Stelle geht sogar so weit zu behaupten, daß man durch geeignete Behandlung der Eisengrund-

lage jedes gewöhnliche Grundemail dadurch in einen weißen Grund verwandeln kann, daß man die färbenden Oxyde einfach wegläßt.

Erwähnt sei, daß es nach einer alten Angabe von Randau²⁵¹ auch möglich ist, ein kobaltfreies Grundemail dadurch zu erhalten, daß man dieses nicht in geschmolzenem, sondern in ungeschmolzenem Zustand auf die gebeizte Blechoberfläche aufbringt und einbrennt. Diese Angabe ist auch zum Teil richtig, vorausgesetzt, daß man das Einbrennen unter Wahrung verschiedener Vorsichtsmaßregeln vornimmt²⁵². Die relativ gute Haltbarkeit der Emaillierung beruht auch hier bestimmt auf der außergewöhnlich starken Durchsetzung des Emails mit Gasbläschen, die eine große Steigerung der Elastizität nach sich zieht.

Nicht zu verwechseln mit dem Bestreben, kobaltoxydfreie Grundemails herzustellen, sind die Versuche zur Aufhellung des gewöhnlichen Grundemails. Trotz verschiedener Arbeiten in dieser Richtung sind aber erhebliche Erfolge nicht erzielt worden. Die außerordentlich starke selektive Absorption, insbesondere des Kobaltoxydes, analysiert das durch zugesetzte Weißtrübungsmittel diffus zerstreute weiße Licht unter Schluckung aller nicht roten und violetten Strahlen so weitgehend, daß diese Emails nicht weiß, sondern rotviolett erscheinen. Es entfällt damit auch in den allermeisten Fällen der eigentliche Zweck der Arbeitsweise, denn es ist in diesem Falle nicht möglich, mit einem einzigen Auftrag auf diesem Grundemail eine befriedigende Weißdecke zu erhalten. Meist nimmt man mit dem Einschmelzen der Weißtrübungsmittel in das Grundemail andere Übelstände wie Elastizitätsminderung, Sprödigkeit mit in Kauf, ohne das eigentliche Ziel, das Auskommen mit nur einer Weißdecke, zu erreichen. Als Weißtrübungsmittel wurden für solche aufgehellten Grundemails Fluoride, Phosphate, Zinkoxyd, Ceroxyd, Antimonoxyd und Zirkonoxyd eingeführt²⁵³. Mit den allermeisten waren Grundemails zu erhalten, die wohl im Laboratorium gewissen Ansprüchen genügten, sich aber in die Praxis nicht einzuführen vermochten.

2. Grundemail für Guß.

Das Grundemail für Guß hat gegenüber dem Blechgrund noch weitergreifende Aufgaben. Es muß zunächst Isolierschicht sein zwischen Eisen und Deckemail. Der erheblich höhere Gehalt aller Gußeisensorten an ausgeschiedenem Kohlenstoff, der bis zu etwa 3% steigt, würde natürlich einem mit reduzierbaren Oxyden getrübbten Deckemail sehr verhängnisvoll werden. Nicht nur, daß es wahrscheinlich zur Reduktion und zur Zerstörung des Trübungsmittels kommen würde, die gasförmigen Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs würden durch Blasenbildung ein völliges Abstoßen der Emaildecke hervorbringen. Wichtiger noch als die Isolation zwischen Eisen und Deckemail ist die Funktion des Gußeisengrundemails als Träger des elastischen Ausgleichs zwischen Eisengrundlage und Emaildecke. Der Ausdehnungskoeffizient für emaillierfähiges Gußeisen schwankt zwischen $365\text{--}415 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten, wobei der Prozentgehalt an Silizium zwischen 1,2 und 2,0, an Mangan zwischen 0,4 bis 0,7% beträgt und der Anteil an Schwefel 0,05% nicht übersteigen darf. Das Schwanken der Zusammensetzung des Gußeisens, besonders in bezug auf Gehalt an Schwefel und Silizium, bedingt auch

ein sehr starkes Schwanken des Ausdehnungskoeffizienten und des Elastizitätsmoduls. Solche Schwankungen durch Angleichung der entsprechenden Konstanten des Emails im Einzelfalle kompensieren zu wollen, wäre ein erfolgloses Beginnen. Es ist gar nicht möglich, das Email stets so eng, insbesondere in bezug auf Ausdehnung an das Eisen anzugleichen, daß eine Konstanz der Spannungen im System Eisen und Email herbeigeführt wird. Den Ausgleich muß im Einzelfall die Elastizität des Gußgrundemails in noch höherem Maße übernehmen, als dies beim Blechgrund der Fall ist.

Für die Haftung des Grundemails auf der Gußeisengrundlage ist sowohl die Verzahnung mit dem Eisen wie die Benetzung der auch beim Gußeisen gebildeten Eisenoxydhaut wesentlich. Der ersteren kann man wohl eine etwas größere Bedeutung beilegen als bei Blech, da die rauhe Oberfläche des Gußeisens einem mechanischen Anklammern des Emails in ganz anderer Weise Vorschub leistet als dies bei der glatten Oberfläche des Bleches möglich ist. Aber dieses mechanische Anklammern schließt die Notwendigkeit der Benetzung des Eisenoxydes nicht aus. Je vollständiger dieselbe ist, um so stärker und kräftiger ist die Haftung.

Je nach der Art des Aufbringens des weißen oder farbigen Deckemails wendet man bei Gußeisen zwei verschiedene Arten des Grundauftrages an. Die durch nassen Auftrag aufgebrachte Decke erfordert einen nicht geschmolzenen, sondern gefritteten Grund. Das Aufbringen der Decke nach dem Trocken- oder Puderverfahren verlangt ein geschmolzenes, meist sehr dünn liegendes kobalt- oder nickeloxydhaltiges Grundemail. Der Frittegrund, der seinem ganzen Wesen nach nicht die intensive Benetzung des Eisenoxydes herbeiführen kann wie der geschmolzene Grund, bildet natürlich nicht die feste Emailgrundlage wie der letztere. Selbstverständlich müssen bei ihm neben der Eigenschaft des Haftens auf der Emailgrundlage die Voraussetzungen für den festen Zusammenhang des Grundemails mit der darübergelegten Decke gewahrt bleiben. Beim gefritteten Grund erreicht man dies dadurch, daß derselbe neben genügend großem Erweichungsintervall noch eine mechanische Haftmöglichkeit für das Deckemail durch seine rauhe Oberfläche bietet. Die Haftfähigkeit des Puderemails auf dem mit dem Eisen in inniger Verschmelzung befindlichen Grund hängt natürlich von dessen Erweichungsintervall ab. Nur bleihaltige Emails bedürfen auf Gußeisen meist keines besonderen Grundemails, wobei natürlich Voraussetzung ist, daß sie zufolge ihres Aufbaues genügende Elastizität zur Aufnahme auftretender Spannungen aufweisen und daß sie keine reduzierbaren Oxyde als Trübungsmittel enthalten.

Eine besondere Rolle spielen bei den Grundemails für Guß und Blech die Zusätze, die nicht in das Email selbst eingeschmolzen, sondern nur

zur Mühle gegeben werden. Es dreht sich hier nicht um den bei allen im nassen Auftrag aufgebrauchten Emails auf der Mühle zugesetzten Ton. Dessen Aufgabe wird bei Besprechung des Mahlvorganges gewürdigt werden. Die hier zu besprechenden Zusätze sind in den meisten Fällen größere Mengen Quarz, manchmal auch Quarz und Feldspat. Der Hauptzweck dieser Zugaben liegt darin, einen Ausgleich zu schaffen in bezug auf Eigenschaften des Grundemails, die durch dessen Zusammensetzung an sich nicht erschöpfend genug erfaßt werden können. So kann man z. B. mangelhaftes Zusammenstimmen von Grundemail und Decke, das auf Grund der chemischen Zusammensetzung desselben besteht und sich durch Änderung des Aufbaues nicht mit Sicherheit beheben läßt, durch gewisse Variationen des Mühlenzusatzes erreichen. Solche Mühlenzusätze lassen beim Einbrennen die Erweichung des Emails zunächst unbeeinflußt. Erst mit steigender Temperatur und der Verlängerung der Einbrenndauer beginnt das Email den Mühlenzusatz unter Erhöhung seines Schmelzpunktes und Ausdehnung seines Erweichungsintervalls aufzuschließen. Durch die Erhöhung des Schmelzpunktes infolge Auflösung der Mühlenzusätze wird bei Gußfrittegrund die Gefahr der Schmelzung der Fritte und die Auflösung der Haftschiicht aus Eisenoxyd beseitigt. Das Email kann also nicht „verbrennen“. Das von der Fritte besorgte Einschmelzen der Zusätze in den Glasfluß ist in erster Linie abhängig von der chemischen Natur derselben und in zweiter von den relativen Mengen der Zusätze. Außerdem üben Höhe der Einbrenntemperatur und Einbrennzeit Einfluß auf die Auflösung aus. Die chemische Natur der Mühlenzusätze bedingt die Zusammensetzung des schließlich entstehenden Glasflusses und seinen Schmelzpunkt, sie ist also für die Größe der maximalen Temperaturspanne zwischen Erweichungs- und Schmelztemperatur maßgebend. Nach Literaturangaben²⁵⁴ kann man das größte Erweichungsintervall bei gleichzeitiger Zugabe von Feldspat und Quarz erhalten. Bei Gußfritten ist die Menge der Mühlenzusätze meist so groß, daß die Fritte nicht imstande ist, alles aufzulösen, da die Schmelztemperatur des entstehenden Glases erheblich über der Muffeltemperatur liegen würde. In der Praxis beträgt der Mühlenzusatz bei Gußfritten oft 50% des Gewichtes derselben und geht nur selten unter 35% herunter. Diese Mengen aufzulösen, ist die Fritte bei den Temperaturen des Einbrennens nicht imstande. Sie löst meist nur die feinen Anteile, während die gröberen unaufgeschlossen im Glasfluß liegen bleiben. Sie erhöhen die Rauigkeit desselben und bieten dadurch dem Deckemail eine erhöhte Möglichkeit des Haftens durch mechanische Verzahnung. Es ist darum vielfach auch nicht gleichgültig, in welcher Form man die Mühlenzusätze gibt. Feingemahlener Quarz ist als Zusatz zum Frittegrund meist ungeeignet. Besser eignet sich grober Sand oder Flint.

Bei Blechgrundemails, bei denen die Mühlenzusätze in geringerer Menge gegeben werden, kommt es dagegen in den meisten Fällen zur völligen Auflösung derselben. Jedenfalls finden sich nur selten unaufgeschlossene Teile im Glasfluß. Bei diesen Grundemails kommt also die durch Zusätze erreichbare Vergrößerung des Erweichungsintervalls voll zur Auswirkung. Das Schmelzen soll hier nicht wie beim Frittegrund verhütet werden, der Mühlenzusatz verfolgt nur den Zweck, die Schmelztemperatur im ganzen heraufzusetzen.

Kommt es, wie im Falle des Frittegrundes nicht zur völligen Verglasung der Zusätze, so entfallen auch die Voraussetzungen der Additivität der physikalischen Eigenschaften völlig. Man kann beispielsweise den Ausdehnungskoeffizienten des Frittegrundes mit Mühlenzusätzen niemals als Summe der Ausdehnungskoeffizienten der Einzelbestandteile errechnen. Solche Rechnungen führen zu ganz unsicheren Resultaten, denn die Stoffe haben als mechanische Beimengungen einen ganz anderen Einfluß auf den Ausdehnungskoeffizienten als im eingeschmolzenen und völlig verglasten Zustand. So ist z. B. bekannt, daß die Titansäure eingeschmolzen den Ausdehnungskoeffizienten des Emails um $4,1 \cdot 10^{-7}$ Einheiten und als Mühlenzusatz im Email suspendiert denselben um $2,0 \cdot 10^{-7}$ Einheiten pro Prozent Zusatz erhöht. Bei den Grundemails für Blech, bei denen in den meisten Fällen eine restlose Aufnahme der Mühlenzusätze stattfindet, ist man dagegen berechtigt, die Errechnung der Eigenschaften unter Einrechnung dieser Mühlenzusätze vorzunehmen. Bei der auf S. 66 gegebenen graphischen Darstellung sind die Einzelwerte der zugrunde liegenden Analyse unter Berücksichtigung der Mühlenzusätze errechnet.

Nach den allgemeinen Erfordernissen und Bedingungen für die Haftung und die sonstigen Eigenschaften der Grundemails soll nun deren Aufbau für Blech und Guß im einzelnen besprochen werden. Die Brauchbarkeit der Emails wird nicht ausschließlich von der Zusammensetzung derselben bestimmt, insbesondere darf man diese Zusammensetzung nicht für sich allein, sondern stets nur im Rahmen des gesamten Systems Eisen—Grundemail—Deckemail betrachten. Die gegenseitigen Beziehungen dieser drei an sich schon nicht einheitlichen Gebilde sind schließlich für die Brauchbarkeit und Haltbarkeit des Ganzen ebenso maßgebend wie die Zusammensetzung eines Emails im einzelnen. Deshalb hat auch die Aufstellung von Regeln und die Angaben von Grenzwerten für die Zusammensetzung einzelner Emailtypen nur beschränkten Wert. Wahrscheinlich faßt die graphische Darstellung das ganze Problem noch am umfassendsten an. Da aber gerade die Ergänzungen derselben durch die Darstellung einzelner Eigenschaften als Funktionen der Zusammensetzung der Emails fehlen, müssen wir uns heute doch noch mit der Aufstellung gewisser Richtlinien begnügen, die aus der Praxis

erwachsen sind. Als Grundlage für die Aufstellung solcher Richtlinien dienen, wie schon mehrfach erwähnt, der Ausdehnungskoeffizient, die Elastizität und das Erweichungsintervall, während die Forderung der Trübung, die bei den später zu besprechenden Deckemails in den Vordergrund tritt, bei den Grundemails fortfällt.

Die Forderung hoher Elastizität schließt bei Grundemails nach Möglichkeit die Bestandteile aus, die elastizitätsvermindernd wirken, wenn nicht deren Anwesenheit im Interesse anderer Eigenschaften notwendig erscheint. Es ist dies in erster Linie das Aluminiumoxyd, das an der Spitze aller Stoffe mit schlechten elastischen Eigenschaften steht. Seine Einführung als Kryolith und andere Aluminiumfluoride unterbleibt deshalb ganz, dagegen wird es mit dem im Interesse eines größeren Erweichungsintervalles notwendigen Feldspat eingeführt. Berücksichtigt man bei der Einführung des Feldspates nur dessen elastizitätsverschlechternden Anteil an Aluminiumoxyd, so kommt man bei Grundemails zu möglichst geringen Zusätzen. Es ist dabei aber zu bedenken, daß man mit dem geringen Feldspatzusatz auch nur geringe Mengen des mit guten elastischen Eigenschaften ausgestatteten Kaliumoxyds einführt und daß man dieses Manko in der Praxis meist durch das schlecht elastische, aber billige Natriumoxyd ausgleicht. Deshalb ist der Feldspatanteil in Grundemails in Beziehung auf den Quarzanteil meist ganz beträchtlich; Quarz und Feldspat werden selten in kleinerem Verhältnis als 1 : 1 eingeführt²⁵⁵. Für Emails auf dicken Blechen findet man sogar in der Literatur das Verhältnis Feldspat : Quarz $> 2 : 1$. Nach Angaben von Shaw^{255a} schwankt das Verhältnis von Feldspat : Quarz zwischen (1,6—0,9) : 1. Gute elastische Eigenschaften hat die Borsäure, die zudem die Druckfestigkeit der Emails erhöht. Natriumverbindungen verschlechtern die Elastizität, erhöhen aber andererseits den Ausdehnungskoeffizienten stark, so daß darin unter gewissen Umständen ein Ausgleich liegt. Der von Fluoriden fast ausschließlich eingeführte Flußspat soll im wesentlichen Schmelzwirkungen ausüben. Das Erweichungsintervall der Grundemails soll möglichst groß sein, um die Wahl verschiedener Deckemails zu einem und demselben Grund zu gestatten. Dieses Intervall ist in weiten Grenzen an das Verhältnis Feldspat : Quarz gebunden, ohne daß man allerdings bestimmte Regeln für die Beeinflussung durch wechselnde Mengen beider Komponenten geben kann. Exakte Untersuchungen in dieser Richtung fehlen fast ganz. Für die analog Blechgrundemails aufgebauten Gußeisengrundemails hat Coë²⁵⁶ eine Reihe von Erweichungsintervallen bestimmt. Je nach Art der Emails fand er deren Größe bis zu etwa 100° betragend. An allgemeinen Gesichtspunkten läßt sich aus seinen Versuchen folgendes herleiten: Einfache Gläser besitzen im allgemeinen nur ein verhältnismäßig kleines Intervall, dagegen können Gemische zweier Gläser schon

ein beträchtlich größeres Intervall aufweisen. Das engste Erweichungsgebiet besitzen Mischungen von Feldspat- und Tongläsern. Ton ist daher im eingeschmolzenen Zustand immer schädlich, wenn Gläser von großem Erweichungsintervall erschmolzen werden sollen. Bei Anwendung von Fritte und nicht eingeschmolzenem Material ist das Erweichungsintervall am längsten bei Feldspat-, am kürzesten bei Tonfritten. Werden zu einer Fritte zwei Bestandteile als Mühlenzusatz gegeben, so zeigen auch hier Tonfritten das kleinste Intervall. Das beste Resultat wird durch Gemische von rohem Quarz und Feldspat erhalten. Bei drei ungeschmolzenen Komponenten wiederholt sich die oben beschriebene Erscheinung in bezug auf Ton. Von besonders günstigem Einfluß soll das Mischen mehrerer Fritten sein; bei gleichem Zusatz von ungeschmolzenen Bestandteilen zeigt ein aus verschiedenen Fritten zusammengesetztes Email in fast jedem Falle ein längeres Erweichungsintervall als das gleiche aus einem Schmelzfluß gewonnene Email. Es kann sich also manchmal empfehlen, ein Email, das für sich allein ein zu enges Intervall gibt, in zwei Grenzzusammensetzungen aufzulösen und diese Teilgläser gemischt zu verarbeiten. Man macht von dieser Erscheinung in den Emailierwerken bisweilen Gebrauch²⁵⁷. Als besonders vorteilhaft sollen sich Gemische von Grundemails erweisen, die in ihrer Zusammensetzung weit auseinanderliegen. Eine eingehende Prüfung der gesamten Verhältnisse in bezug auf das Erweichungsintervall wäre bei Grundemails sehr erwünscht. Sicher würden Viskositätsmessungen nach den bekannten Methoden schon weitgehende Aufschlüsse in dieser Richtung bringen. Auch das Verfahren nach Art des Druckerweichungsversuches oder der Methode des Kegelfallpunktes würde wahrscheinlich zu wichtigen Aufschlüssen in dieser Frage führen.

Als B_2O_3 -Gehalt der Grundemails nimmt man im allgemeinen den Wert von 10—16% an. Der Flußspatgehalt schwankt durchweg zwischen 5 und 10%, der Höchstgehalt an Kieselsäure soll etwa 50% betragen. Noch eine Reihe von Erfahrungswerten wird in der Literatur²⁵⁸ angegeben, doch haben diese Beziehungen nicht etwa den Wert fester Normen. Es gibt sehr gute Emails, die von den durch solche Regeln festgelegten Verhältnissen ziemlich weit entfernt sind. Auf Grund dieser Regeln und bestimmter Annahmen über das Verhältnis Feldspat : Quarz kann man gegebenenfalls durch Gleichungen ersten Grades mit mehreren Unbekannten den Aufbau der Grundemails berechnen.

Über die Wahl der Einheit des Versatzes soll eine prinzipielle Bemerkung den später gegebenen Versätzen vorausgeschickt werden. In der Praxis der Emailindustrie hat sich vielfach der Brauch herausgebildet, die Summe der Versatzanteile gleich 100 zu setzen, die aufbauenden Anteile also in Prozenten des Versatzes anzugeben. Diese Angabe ist zweifellos für seine Übersichtlichkeit vorteilhaft, aber sie

sagt nichts aus über die Menge des aus dem angegebenen Versatz tatsächlich erschmelzbaren Emails. Diese richtet sich jeweils nach der Menge des sog. Abbrandes, der sich aus den flüchtigen Bestandteilen der einzelnen Rohstoffe, aus Kristallwasser, flüchtigen Säuren, teilweise auch aus Fluoriden zusammensetzt. Im Etat eines Emailierwerkes stellt zwar das geschmolzene Email nur einen verhältnismäßig geringen Faktor der Selbstkostenberechnung der fertig emaillierten Ware dar. Außer den Kosten für das als Grundlage benötigte Blech und dem für seine Vorbereitung zu zahlenden Preis, drückt bei Emails als außerordentlich ins Gewicht fallender Faktor der Verbrauch an den sehr teuren Trübungsmitteln den Gestehungspreis der eigentlichen Emailfritte in den Hintergrund. Der Preis derselben ist also für die Bewertung des fertigen Erzeugnisses nicht in dem Grade ausschlaggebend wie beispielsweise bei Glas, das Endprodukt und Selbstzweck einer Fabrikation ist. Trotzdem ist heute auch der Preis der Emailfritten ein Posten, mit dem man rechnen muß. Ganz anders werden zudem die Verhältnisse bei den Emails, denen man das Trübungsmittel zuschmilzt, wie dies beispielsweise beim Puderemail geschieht. Hier geht natürlich die Ausbeute an geschmolzener Fritte viel stärker in den Gestehungspreis des fertigen Erzeugnisses ein, als bei den Fritten, die einen Trübungsmittelzusatz erst auf der Mühle erhalten. Es machen bei den Puderemails schon einige Prozent weniger Ausbeute einen merklichen Anteil an den Gestehungskosten des fertigen Produktes aus, insbesondere dann, wenn die Emailglasur auch gewichtsmäßig einen größeren Anteil am Gewicht des emaillierten Gegenstandes ausmacht, wie dies beispielsweise bei gußeisernen Badewannen der Fall ist.

Aber nicht nur in bezug auf Ausbeute an fertig geschmolzenem Email sind Emails mit größerem Abbrand solchen mit geringeren Brennverlusten unterlegen. Nach den Untersuchungen, die Maurach²⁵⁹ an Glasschmelzen durchgeführt hat, macht die für das eigentliche Schmelzen der Gemenge notwendige Wärmequantität etwa 10% der für den Schmelzprozeß insgesamt aufzuwendenden Wärmemenge aus. Dieser Betrag wird fast immer derselbe sein, gleichgültig, ob bei einem Email 20 oder 25% Abbrand entsteht, d. h. es ist im konkreten Fall für 75 kg fertiges Email der gleiche Brennstoffaufwand notwendig wie für 80 kg. Auch der für die Transporte der Gemengesätze notwendige Arbeitsaufwand bleibt derselbe, unabhängig davon, wie hoch sich die Ausbeute an fertigem Email stellt. Es erscheint deshalb zweckmäßiger, für den Vergleich der Emails in wirtschaftlicher Beziehung, die Emailsätze auf 100 Teile fertig geschmolzene Fritte zu beziehen. Der für solche Sätze aus den Einzelbestandteilen errechnete Preis stellt den (theoretischen) Materialeinstandspreis von 100 kg fertigem Email dar. Die prozentische Zusammensetzung desselben ergibt sich ebenfalls unmittelbar aus den

Mengen der durch die Komponenten eingebrachten Oxyde. Der mit 100 multiplizierte reziproke Wert der Gesamtsumme der Rohstoffanteile bedeutet die Ausbeute in Prozenten. Die Vor-

teile, die also die Festlegung der Emailsätze, auf 100 kg fertiges Email bezogen, bieten, sind ziemlich groß und augenfällig. Es sind darum die nebenstehenden und später angegebenen Sätze jeweils auf 100 kg Email berechnet.

Tabelle 18.

| | Grundemails n. Brause-Hertwig | | | | n. Danielson ²⁶¹ | |
|----------------------|-------------------------------|--------|-------|-------|-----------------------------|--------|
| | 6 | 8 | 10 | 11 | | |
| Borax . | 43,2 | 46,5 | 48,7 | 52,9 | 37,4 | 51,8 |
| Feldspat | 29,4 | 23,3 | 28,6 | 37,9 | 27,4 | 26,4 |
| Quarz . | 33,4 | 40,6 | 30,9 | 21,6 | 36,1 | 29,9 |
| Soda . . | 12,6 | 9,4 | 8,2 | 6,2 | 6,2 | 6,6 |
| Salpeter | 4,2 | 3,1 | 6,2 | 3,8 | 5,6 | 6,2 |
| CoO . . | 0,28 | 0,28 | — | 0,13 | 0,5 | 0,53 |
| NiO . . | — | — | 0,8 | 0,4 | 1,2 | 0,5 |
| MnO ₂ . . | 0,7 | 0,6 | — | 0,4 | 2,5 | 1,3 |
| Sa. . | 128,12 | 128,18 | 129,9 | 129,9 | 124,4 | 131,23 |
| $\alpha \cdot 10^7$ | 234 | 213 | 240 | 237 | — | — |

Grundemail-Versätze sind in den verschiedensten Lehrbüchern sowie in der emailtechnischen Literatur zu vielen Tausenden verbreitet²⁶⁰ und können als allgemein bekannt gelten. Es sollen daher nur als Beispiel einige wenige angegeben werden (Tabelle 18).

Umstehende Tabelle enthält die aus den Rohmaterialien errechnete prozentige Zusammensetzung einer Anzahl gebräuchlicher Grundemails, die teilweise als Grundlage für die auf Seite 66 erwähnte graphische Darstellung diente.

Zum Schluß seien noch die Grenzwerte für Grundemails, die Vondraček und Shaw aufgestellt haben, erwähnt. Beide haben diese Grenzzusammensetzungen in Seger-Formeln wiedergegeben. Wir haben schon früher hervor-gehoben, daß diese Darstellungen sich in der Emailindustrie nicht in dem Maß durchzusetzen vermochten, wie in der keramischen Industrie. Da aber eine andere alles erschöpfende Darstellung bis heute fehlt, sollen dieselben im folgenden wiedergegeben werden.

1. Grenzwerte nach Vondraček:

$$0,5-0,7 \text{ Na}_2\text{O}; 0,2-0,3 \text{ K}_2\text{O} \parallel 0,15-0,35 \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel 0,5-1,1 \text{ B}_2\text{O}_3; 2,0-3,1 \text{ SiO}_2; \\ 0,0-0,3 \text{ CaO} \parallel 0,0-0,3 \text{ F}_2.$$

2. Grenzwerte nach Shaw:

$$0,15-0,75 \text{ K}_2\text{O}; 0,0-0,6 \text{ Na}_2\text{O} \parallel 0,1-0,05 \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel 1,1-1,7 \text{ SiO}_2; 0,2-0,5 \text{ B}_2\text{O}_3 . \\ 0,14-0,64 \text{ CaO}; 0,0-0,06 \text{ CoO}$$

Zum Vergleich mit obigen Formeln sind die Analysen zweier aus der Praxis stammender Emails auf Seger-Formeln umgerechnet:

$$0,126 \text{ K}_2\text{O}; 0,676 \text{ Na}_2\text{O}; 0,124 \text{ CaO} \parallel 0,26 \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel 3,0 \text{ SiO}_2; 0,7 \text{ B}_2\text{O}_3; \\ 0,065 \text{ MnO}; 0,009 \text{ CoO} \parallel 0,124 \text{ F}_2 .$$

$$0,137 \text{ K}_2\text{O}; 0,547 \text{ Na}_2\text{O}; 0,289 \text{ CaO} \parallel 0,19 \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel 2,56 \text{ SiO}_2; 0,49 \text{ B}_2\text{O}_3; \\ 0,008 \text{ MnO}; 0,019 \begin{cases} \text{CoO} \\ \text{NiO} \end{cases} \parallel 0,29 \text{ F}_2$$

Blechgrundemails werden auch, wie schon erwähnt, als Grundlage des Puderemails für Badewannen benutzt. In diesem Falle werden eben-

Tabelle 19. Grundemails für Blech nach Frölich, Havas, Vielhaber, Brause-Hertwig-Möhrenbach.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|--------------------------------|------|------|------|------|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 48,8 | 48,2 | 47,5 | 49,0 | 52,3 | 51,9 | 50,53 | 65,02 | 54,54 | 52,17 | 63,00 | 54,72 | 53,60 | 43,50 | 55,40 |
| B ₂ O ₃ | 15,5 | 15,8 | 17,5 | 14,5 | 16,0 | 15,9 | 16,34 | 9,70 | 12,86 | 12,00 | 16,00 | 15,00 | 16,20 | 19,35 | 16,93 |
| Al ₂ O ₃ | 7,7 | 7,8 | 8,5 | 6,5 | 7,0 | 7,7 | 7,75 | 6,23 | 8,65 | 3,24 | — | 8,35 | 6,52 | 3,90 | 4,25 |
| K ₂ O | 6,3 | 6,8 | 6,0 | 8,0 | 4,5 | 5,3 | 2,38 | 1,65 | 2,49 | 3,28 | 12,40 | 4,85 | 7,80 | 8,40 | 5,35 |
| Na ₂ O | 14,3 | 13,8 | 14,5 | 12,5 | 14,0 | 14,1 | 15,07 | 11,71 | 14,45 | 19,31 | 7,08 | 12,15 | 7,16 | 15,20 | 12,95 |
| CaO | — | — | — | — | 1,4 | 1,0 | 0,23 | 0,17 | 0,27 | — | — | — | 1,40 | 4,15 | — |
| MgO | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,50 | — | — | — | — | — |
| CaF ₂ | 6,4 | 6,6 | 5,0 | 8,5 | 3,8 | 3,1 | 6,81 | 4,83 | 6,00 | 7,00 | — | 3,00 | 6,35 | 3,75 | 3,30 |
| CoO | — | — | — | — | — | — | 0,22 | 0,20 | 0,30 | 0,20 | 0,30 | — | 0,06 | — | 0,28 |
| NiO | — | — | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | — | — | — | — | — | 1,63 | 0,31 | 1,20 | — |
| MnO | — | — | — | — | — | — | 0,67 | 0,49 | 0,44 | 0,30 | 1,22 | 0,30 | 0,60 | 0,55 | 1,54 |
| Ton z. M. | — | — | — | — | 6 bis 12% | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Sand z. M. | — | — | — | — | 5 bis 15% | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

für Geschirre

Schilder u. Herde

verschiedene Zwecke

falls Kobaltoxyd und Nickeloxyd eingeschmolzen. Die Verbindung des Grundes mit der Eisenoxydhaut ist in diesem Falle eine besonders innige. Das Email ist fest und restlos mit der Haftschiicht verschmolzen.

Die Verwendung der Borax-Quarz-Fritten als Gußgrundemail für den nassen Auftrag der Decke reicht bis in die ersten Anfänge der Gußemailierung zurück. Die Zusammensetzung dieser Fritten schwankt zwischen 60—70% Quarz und 40—30% Borax. Die Verhältnisse in dem Dreistoffsystem Na₂O/SiO₂/B₂O₃ sind im einzelnen nicht bekannt, doch genügen für die Praxis schon die Variationsmöglichkeiten innerhalb der oben angeführten Grenzen, um das für die Haftung der Deckemails benötigte Schmelz- bzw. Erweichungsintervall hervorzubringen. Die im Einzelfall notwendige Feineinstellung auf das verwendete Deckemail läßt sich durch Mühlenzusätze erreichen. Rechnet man den oben angegebenen Versatz auf wasserfreie Anteile um, so ergeben sich die Zusammensetzungen der Fritten zwischen 74—80% Quarz und 26—20% Borax (wasserfrei). Nach Morey und Bowen besitzt das System Na₂O/SiO₂ bei 802° ein Minimum der Schmelztemperatur, das einem Eutektikum von 27,3% Na₂O und 72,7% SiO₂ entspricht. Von diesem Minimum aus wird sich bei Zugabe von Borsäure eine Rinne tiefster Schmelztemperaturen gegen das

reine B_2O_3 erstrecken, welche die Schnittlinien der einzelnen Existenzfelder verschiedener Silikoborate darstellt. Erst jenseits dieser Linie gegen die Seite der Kieselsäure zu wird man zu höheren Schmelztemperaturen der Gemische kommen. Bei den Na_2O/SiO_2 -Gemischen liegen Schmelzpunkte über 900^0 erst beim Verhältnis der Komponenten von 1:3. Um also Fritten zu erhalten, bei denen die Gefahr des Schmelzens nicht besteht, muß der Kieselsäuregehalt auf mindestens 75% gesteigert werden. Da der Zusatz von Borsäure eine weitere Erniedrigung der Schmelztemperatur bedingt, stellt diese Zahl die unterste Grenze des Kieselsäuregehaltes der Fritten dar. Diese unterste Grenze wird meist schon in der Fritte selbst überschritten. Erheblich höher wird sie, wenn die großen Mühlenzusätze, insbesondere von Quarz und Ton, hinzukommen.

Amerikanische Gußgrundemails enthalten außer den angeführten Komponenten noch häufig Zusätze von Mennige und Borsäure²⁶². Die Menge der Mühlenzusätze beträgt im allgemeinen bei Gußfritten 20% Quarz und 15% Ton. Der erhaltene Frittegrund besitzt naturgemäß einen sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten. Dabei ist aber zu beachten, daß die in der Literatur²⁶³ angegebenen Werte, die zwischen $136-219 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten liegen, mit außerordentlichen Fehlern behaftet sein müssen und kaum angenäherte Geltung beanspruchen können. In Verbindung mit einem Deckemail müßten die Gußfritten sehr stark wärmefeste Emails ergeben, die aber, da sie unter hohem Druck von seiten der Eisengrundlage stehen, gegen mechanische Beanspruchungen empfindlich sind. Im allgemeinen besitzt aber der gefrittete Gußgrund nicht die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit, die dem gut durchgeschmolzenen Blechgrund eigen ist. Auch die Wärmefestigkeit ist nicht derart, wie sie aus dem niederen Ausdehnungskoeffizienten gefolgert werden könnte. Die geringe Festigkeit der Emaillierung ist auch der Grund, daß nach dem Naßverfahren emaillierte Gußgeschirre im allgemeinen nur einen einmaligen Auftrag von Weißemail aushalten, während beim Einbrennen einer zweiten Deckschicht das Email meist in großen Schollen abspringt.

3. Deckemail für Blech.

Der Aufbau der Deckemails muß den Ansprüchen Rechnung tragen, die in erster Linie an diese Emails gestellt werden: Leichtere Schmelzbarkeit als bei Grundemails, damit ihre Schmelzung sich im Erweichungsgebiet der Grundemails vollzieht und Haftung zwischen Grund und Decke eintritt, höherer Ausdehnungskoeffizient, der erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung bedeutet, und gute Decke, sei es durch Verwendung von Fluor als Vortrübungsmittel, sei es durch Zusatz der eigentlichen Trübungsmitel. Die Forderung nach

erhöhtem Ausdehnungskoeffizienten wird durch vermehrte Zugabe von Feldspat erfüllt, dessen Alkali- und Aluminiumgehalt ein beträchtliches Heraufsetzen der Ausdehnung bewirkt. Aluminiumoxyd verschlechtert zwar die Elastizität ganz erheblich, doch scheint bis jetzt seine Anwesenheit in größerer Menge in den Deckemails notwendig zu sein. Nach den Versuchen von Agde und Krause übt es auf die Vortrübung durch die Fluoride maßgeblichen Einfluß aus. Auf Grund solcher Erwägungen über die Intensität der Vortrübung wird angegeben, daß das Verhältnis von Feldspat zu Quarz im Deckemail erheblich höher als im Grundemail sein müsse und 2 : 1 betragen soll. In der Praxis hält man sich allerdings auch bei den Deckemails durchaus nicht an ein solches Verhältnis. Bei Kochgeschirren, deren Emails hohe Wärmefestigkeit und als deren Voraussetzung geringen Ausdehnungskoeffizienten haben sollen, bleibt man mit dem Feldspatgehalt meist sehr erheblich unter dem durch obige Zahlen geforderten Mengenverhältnis. Wenn es gelingt, durch billige Trübungsmittel die an sich nur scheinbar billige Vortrübung überflüssig zu machen und als Ausgleich für den durch geringere Verwendung von Al_2O_3 vielleicht etwas kleineren Ausdehnungskoeffizienten den Emails eine höhere Elastizität zu geben, wird es möglich sein, das Verhältnis Feldspat:Quarz gänzlich zu ändern. Solche Emails würden auch andere Vorteile, z. B. in bezug auf Schmelztemperatur, Viskosität usw. bieten. Die Höhe des Erweichungsintervalls, die bisweilen auch als Grund für obiges Mengenverhältnis angegeben wird, ist bei Deckemails nicht in dem Maße Notwendigkeit, als es bei den Grundemails der Fall ist. Außerdem bietet die große Variationsmöglichkeit im Aufbau der Emails jederzeit genügend Spielraum zur Schaffung eines im ganzen haltbaren Systems.

Das vorzugsweise in die Augen springende Kriterium der Deckemails ist ihre Opazität. Dieselbe erfolgt teilweise in der Fritte durch die sog. Vortrübungsmittel, teilweise durch die trübenden Oxyde wie Zinnoxid, Zirkonoxid oder die Verbindungen des Antimons. Als Vortrübungsmittel für Deckemails sind insbesondere Kryolith und Natriumsilikofluorid in Gebrauch. Die angewendeten Mengen dieser Stoffe sind recht erheblich und betragen z. B. bei Kryolith 16—18% des gesamten Versatzes. Infolge seines hohen Preises stellt speziell Kryolith einen hohen Posten bei der Preisberechnung der Emailsätze dar, dessen Aufnahme nur so lange berechtigt erscheint, als der hohe Preis der Trübungsmittel noch mehr steigernd auf die Einstandskosten des Emails wirkt. Die Notwendigkeit der Vortrübung entfällt dagegen, wenn es gelingt, die Trübungsmittel in ihrer trübenden Kraft so zu steigern, daß sie allein imstande sind, schon bei geringen Zusätzen eine genügende Opazität des Deckemails zu bewirken. Auch bei Anwendung anderer Trübungsmethoden, wie z. B. durch Einschmelzen von Antimontrioxyd²⁶⁴,

wird man instande sein, nicht nur die teure Vortreibung zu umgehen, sondern darüber hinaus auch zu anderen Verhältnissen im Aufbau des Emails speziell in bezug auf Feldspat und Quarz zu gelangen. Der Ausdehnungskoeffizient der Deckemails ist durchweg höher als bei Grundemails und schwankt gewöhnlich zwischen $330-360 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten.

Die Eigenart des Glaszustandes und der Einfluß, den neben der Zusammensetzung bei den Emails auch noch andere Faktoren, wie beispielsweise Art und Dauer des Schmelzens ausüben, gestatten in der Mehrzahl der Fälle einen größeren Spielraum in der Zusammensetzung der Deckemails, als dies bei Grundemails der Fall ist. Es soll hier darauf verzichtet werden, spezielle Rezepte für Deckemails anzugeben, da diese in der emailtechnischen Literatur überreichlich gegeben werden und zu Tausenden in der Emailindustrie verbreitet sind. Nur die prozentige Zusammensetzung einer Anzahl in der Praxis bewährter Versätze, die teilweise als Grundlage für die graphische Darstellung verwendet wurden, soll in nebenstehender Tabelle wiedergegeben werden.

Als Grenzzusammensetzung für Deckemails gelten vielfach noch die Formeln, die Vondraček und Shaw gegeben haben. Die Werte des letzteren dürften wohl als etwas veraltet gelten; auch die Auswertung der Seger-Formel von Vondraček ergibt, daß die Emails wahrscheinlich zu schwer schmelz-

Tabelle 20. Deckemails für Blech nach Brause-Hertwig-Möhrenbach, Vielhaber, Havas u. a.

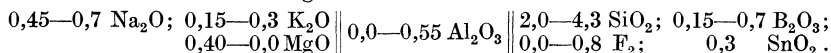
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 44,82 | 44,01 | 47,90 | 45,70 | 44,70 | 52,00 | 53,10 | 51,00 | 49,60 | 55,90 | 50,80 | 50,00 | 46,34 | 46,34 | 43,54 | 47,34 | 55,86 | 50,89 | 51,94 |
| B ₂ O ₃ | 13,58 | 10,95 | 8,90 | 9,90 | 9,05 | 9,40 | 9,05 | 8,35 | 8,30 | 7,60 | 11,25 | 10,50 | 10,00 | 10,00 | 7,13 | 12,00 | 7,48 | 7,62 | 8,97 |
| Al ₂ O ₃ | 8,04 | 7,12 | 6,04 | 5,65 | 5,23 | 6,50 | 9,70 | 5,40 | 6,25 | 7,10 | 5,63 | 6,69 | 6,56 | 7,13 | 7,00 | 4,76 | 9,59 | 7,82 | 9,26 |
| K ₂ O | 9,15 | 7,08 | 7,14 | 5,15 | 7,62 | 7,60 | 7,55 | 6,90 | 9,20 | 6,50 | 6,65 | 7,20 | 3,87 | 4,14 | 4,14 | 2,76 | 1,66 | 2,14 | 1,21 |
| Na ₂ O | 10,95 | 3,62 | 7,30 | 10,20 | 8,60 | 7,60 | 6,50 | 9,50 | 7,98 | 6,56 | 8,88 | 8,11 | 11,33 | 10,16 | 15,86 | 11,41 | 11,76 | 11,82 | 14,24 |
| CaO | — | — | — | — | — | — | — | — | 4,02 | — | — | — | — | — | — | — | 0,36 | 1,66 | 0,48 |
| MgO | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,19 | — | — | — | — | 2,00 | — | — | — |
| NaF | 5,92 | 16,38 | 10,20 | 10,80 | 9,16 | 10,15 | 8,45 | 11,30 | 7,70 | 9,80 | 9,36 | 10,50 | 11,04 | 9,50 | 9,50 | 6,03 | 6,85 | 10,91 | 7,15 |
| AlF ₃ | 3,94 | 10,84 | 6,80 | 7,20 | 6,09 | 6,75 | 5,65 | 7,55 | 5,13 | 6,54 | 6,24 | 7,00 | 7,36 | 6,35 | 6,35 | 4,02 | 4,48 | 7,14 | 4,67 |
| CaF ₂ | 3,33 | — | — | — | — | — | — | — | 1,82 | — | — | — | 3,50 | 6,38 | 6,38 | 4,68 | 1,96 | — | 2,05 |
| ZrO ₂ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5,00 | — | — | — |

6 bis 8%
5 bis 8%

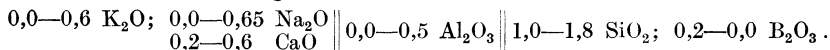
Ton z. M.
Trübungsmittel z. M.

bar sind und zu dem von dem genannten Autor angegebenen Grenzwerten für Grundemails schwerlich passen. Im folgenden sind diese Formeln angeführt:

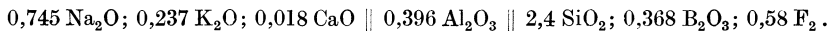
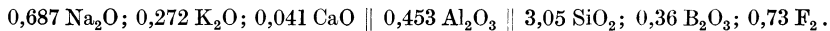
1. Grenzzusammensetzung nach Vondraček:



Grenzzusammensetzung nach Shaw:



Zum Vergleich sind zwei Emails aus der Praxis in Seger-Formeln ausgewertet:



4. Deckemail für Guß (Naßemailierverfahren).

Als Deckemail für Guß, das nach dem Naßverfahren aufgebracht wird, können Blechemails dienen, doch werden vielfach für diesen Zweck auch besondere Sätze verwendet. Das wesentliche Erfordernis, das an diese Sätze zu stellen ist, ist die Angleichung des Deckemails an die spezifischen Eigenschaften des Gußeisens, insbesondere an dessen Ausdehnung. Als Richtlinien muß beim Aufbau solcher Emails in erhöhtem Maße das Bestreben gelten, den Ausdehnungskoeffizienten beträchtlich kleiner zu halten als den des Gußeisens, da man Beanspruchungen des Emails auf Zug auf jeden Fall vermeiden soll. Da der Ausdehnungskoeffizient des Gußeisens selten unter $330 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten sinkt, kann vielleicht als Regel gelten, daß Blechemails, deren Ausdehnungskoeffizienten unterhalb dieses Wertes liegen, auch als Deckemails für Gußeisen auf Frittegrund geeignet sind. Dagegen ist bei allen Deckemails mit höheren Werten für die Ausdehnung bei der Übernahme von Blech auf Guß Vorsicht geboten. Neben diesen allgemeinen Gesichtspunkten sind natürlich im besonderen Fall für den Aufbau der Gußemails die gleichen Regeln zu wahren wie bei Blechemails. Emails für Kochgeschirre, deren wesentliche Eigenschaft die Wärmefestigkeit sein muß, sind mit kleinem Ausdehnungskoeffizienten auszustatten. Bei sonstiger gußeiserner Poterie, z. B. bei Klosettspülkästen, Fleischmaschinen und ähnlichem, ist dagegen auf mechanische Widerstandsfähigkeit zu achten und demgemäß der Ausdehnungskoeffizient seiner numerischen Größe nach mehr an den der Eisengrundlage anzugleichen, um allzu große Druckspannung zu vermeiden.

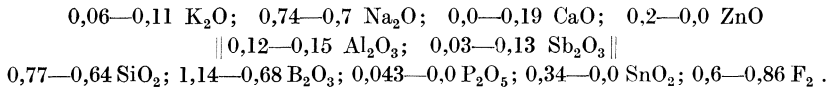
5. Puderemail für Gußeisen.

Puderemail für Gußeisen wird in großer Menge in der Industrie der sog. porzellanemailierten Badewannen verbraucht. Diese Puderemails

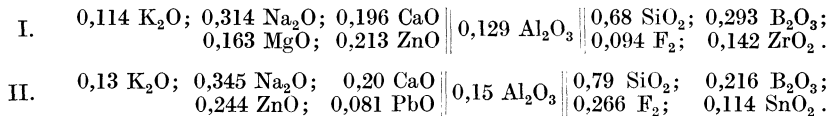
haben einen Schmelzpunkt von ca. 800° . Der Erweichungspunkt muß aber beträchtlich niedriger liegen. Das Pudern der Wannen erfolgt nämlich derart, daß diese in glühendem Zustand aus dem Ofen genommen und mit Puderemail übersiebt werden. Die Abkühlung ist natürlich bei diesem Verfahren groß, man verlangt deshalb von dem Puderemail, daß es einen solch niederen Erweichungspunkt besitzt, daß es auch bei dunkler Rotglut auf der Eisengrundlage noch haften bleibt. In den Anfängen der Puderemailtechnik war es nur möglich, diese leichte Schmelzbarkeit des Emails durch Zusatz von Bleiverbindungen herzustellen, und in Amerika sind solche bleihaltigen Puder für Badewannen noch stark im Gebrauch, scheinen jetzt aber auch bleifreien Emails Platz zu machen. Die Puderemails, die in Deutschland verarbeitet werden, sind dagegen wohl ohne Ausnahme bleifrei. Die niedere Schmelztemperatur wird durch einen geringen Gehalt an Kieselsäure und durch hohe Borsäurezusätze erzielt. Außerdem wird noch von der stark schmelzpunkterniedrigenden Wirkung des Zinkoxydes ausgiebig Gebrauch gemacht. Die Trübungsmittel, wie Zinnoxid, Zirkonoxid, Antimonoxyd und Natriumantimoniat werden in die Puderemails mit eingeschmolzen. Von Vortrübungsmitteln, wie Kryolith oder ähnlichen macht man im allgemeinen wenig Gebrauch. Die Verschlechterung der elastischen Eigenschaften durch Aluminiumoxyd macht Vorsicht in ihrer Anwendung notwendig. Das gleiche gilt für Knochenasche, die ebenfalls die Emails in bezug auf Elastizität ungünstig beeinflusst. Da die Trübungsmittel in den Puderemailschmelzen sich bis zu einem gewissen Grade glasig auflösen, muß der Zusatz meist ein höherer sein als bei Blechemails. Man rechnet fast durchweg mit 10% des Versatzes an Trübungsmitteln, geht aber über 12% nicht hinaus. Ein guter Puderemailsatz ist z. B. folgender: Borax 34,8, Feldspat 39,6, Kalkspat 12,3, Kryolith 4,1, Soda 6,8, Na-Salpeter 4,2, Zinkoxyd 10,8, Magnesiumoxyd 4,1, Zinnoxid (ZrO_2 , $NaSbO_3$) 10,8. Zur Erzielung eines Hochglanzes kann dem Versatz noch Bariumkarbonat in Mengen von ca. 6% beigegeben werden.

Als Erfahrungsgrundsatz beim Aufbau solcher Puderemails für Badewannen gilt, daß der Kieselsäuregehalt 20—25% nicht übersteigen soll. Doch kommen, wie auch aus obigem Satz zu errechnen ist, nicht selten höhere Werte vor. Der Gehalt an Borsäure liegt meistens zwischen 10 und 15%. Höhere Zusätze machen die Emails zu wenig widerstandsfähig selbst gegen Wasser, so daß bei Gebrauch Glanzlosigkeit eintritt. Etwas andere Einstellung verlangen die Emails für Badewannen, die für medizinische Bäder benutzt werden. Dieselben müssen säurefester sein, und man erreicht dies dadurch, daß der Kieselsäuregehalt erheblich erhöht wird, während andere, die Angreifbarkeit begünstigenden Komponenten, wie Borax oder Soda, reduziert werden.

An Stelle der Alkalien werden die alkalischen Erden und Magnesiumoxyd in größerer Menge zur Glasbildung herangezogen. Die zur Erzielung eines niederen Schmelzpunktes notwendige Borsäure wird meist als solche eingeführt. Als Grenzzusammensetzung für bleifreie porzellanartig weiße Streupuderemails auf Gußeisen gibt Kraze²⁶⁵ folgende Werte an:

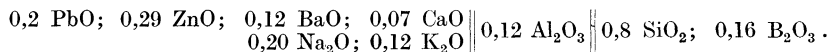


Zum Vergleich diene die Segerformel des oben angegebenen Versatzes (I) sowie diejenige eines von Staley²⁶⁶ angegebenen amerikanischen Puderemails für Badewannen (II):



Der Ausdehnungskoeffizient der Puderemails für Badewannen wird meist in der Größenordnung von $300 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten gehalten, es sei denn, daß das verwendete Gußeisen einen besonders niederen Ausdehnungskoeffizienten zufolge seiner Zusammensetzung besitzt. In diesem Falle muß auch der Ausdehnungskoeffizient des Emails zur Vermeidung von Zugspannungen weiter herabgesetzt werden.

Im Anschluß an die Besprechung der Puderemails für Badewannen seien auch die denselben nahe verwandten Tauchpuderemails kurz erwähnt. Sie sind meist erheblich leichter schmelzbar und nicht selten bleihaltig. Als Zusammensetzung eines solchen Tauchpuderemails gibt Kraze²⁶⁷ folgende Seger-Formel:



6. Schilderpuderemail.

Diese Emails werden auf Blechschilder in der Kälte aufgedudert und dann im Ofen eingebrannt. Die Beanspruchung erfolgt in der Hauptsache auf mechanische Widerstandsfähigkeit und Elastizität. Deshalb wird der Ausdehnungskoeffizient dieser Puderemails ziemlich hoch gehalten und mehr dem des Eisens angenähert. Er schwankt gewöhnlich zwischen 350 und $380 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten. Bei Benutzung solcher Emails mit hoher Ausdehnung ist aber zu berücksichtigen, welche Auflagen von Farbemails bei solchen Schildern noch zur Anwendung kommen, da nur im Zusammenstimmen aller Emails die Haltbarkeit des ganzen Systems begründet liegt. Beim Aufbau der Schilderemails wird von elastizitätserhöhenden Stoffen ausgiebig Gebrauch ge-

macht, Aluminiumoxyd und Natriumoxyd möglichst weitgehend ausgeschaltet. Die Herstellung insbesondere farbiger Reklameschilder auf weißem Grund verlangt ein mehrfaches Brennen im Muffelofen. An die Trübungsmittel werden daher in bezug auf Feuerbeständigkeit hohe Anforderungen gestellt. Es eignen sich deshalb für diesen Zweck vorzugsweise diejenigen Trübungsmittel, die sich aus dem Glasfluß weitgehend wieder ausscheiden. Das mehrfache Einbrennen im Muffelofen ist dem „Anlaufenlassen“ der Goldemails zu vergleichen. Die Trübung wird bei den Emails am größten sein, bei denen sich infolge geringer Löslichkeit die Ausscheidung des Trübungsmittels am ausgiebigsten, und zwar als Verbindungen von hohem Brechungsindex vollzieht und bei dem die trübenden Teilchen in ihrer Größe derart sind, daß sie das Maximum der Trübwirkung entfalten. Schilderpuderemails sind meist bleihaltig. Als Trübungsmittel wird neben den üblichen, Zinnoxid, Zirkonoxid oder antimonoxidgehaltigen Stoffen nicht selten das Arsen-trioxyd in größerer Menge eingeführt.

Die Verwendung von Bleioxyd beim Aufbau von Schilderpuderemail bedingt bei unzureichend zusammengesetzten Flüssen, insbesondere bei solchen mit zu niederem Kieselsäuregehalt, eine zu geringe chemische Resistenz, die meist das „Ausschlagen“ der Emails nach sich zieht. Es muß daher bei diesen Sätzen auf genügenden Gehalt an Kieselsäure, der zur restlosen Bindung der Basen genügt, geachtet werden. Als Richtlinien für die Größenordnung desselben können die schon erwähnten Bleiglasregeln nach Zschimmer oder Keppeler dienen.

Als Typus eines solchen Schilderemails wird angegeben²⁶⁸: Borax 13,7, Feldspat 36,3, Mennige 25,0, Bariumkarbonat 5,2, Kryolith 12,0, Zinkoxyd 2,0, Soda 7,2, Zinnoxid 10,0. Vielfach werden auch stärker bleihaltige Sätze angegeben²⁶⁹.

7. Weißemail für andere Metalle.

Als Emailträger für weiße opake Emails kommen neben Eisen nur in verhältnismäßig geringem Ausmaß noch Kupfer, dessen Legierungen, wie Tombak, Neusilber und ähnliche in Betracht. Es handelt sich in den meisten Fällen um Emails für Schmuck und künstlerische Zwecke. Außerordentlich selten werden die früher noch etwas stärker verbreiteten emaillierten Kupfergeschirre benutzt. Die Hauptbedeutung beanspruchen heute Weißemails für Zifferblätter auf Kupfer. Der niedere Schmelzpunkt des Kupfers (1084°), der bei binären Systemen, wie bei den obengenannten Legierungen, noch eine weitere Erniedrigung erfährt, erfordert naturgemäß leichter schmelzende Emailsätze. Der hohe kubische Ausdehnungskoeffizient des Kupfers ($543 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten zwischen 0—500°) zwingt auch zu erheblicher Erhöhung des

Ausdehnungskoeffizienten des verwendeten Emails, um allzu große Druckspannungen in diesem zu vermeiden. Für Zifferblätter werden niedrig schmelzende, stark bleioxydhaltige und kieselsäurearme Emailflüsse verwendet. Die Trübung erfolgt meistens mittels Zinnoxid. Aber auch mit Arsenioxyd getriebene Flüsse sind sehr häufig. Die erforderliche Elastizität der Emails wird durch reichlichere Anwendung von Kaliumoxyd und Bleioxyd sichergestellt. Als Grenzzusammensetzung solcher Emails gibt Vondraček folgende an: K_2O : 13,9—41,7%, PbO : 50,5—11,0%, SnO_2 : 11,1—14,8%, SiO_2 : 24,5—32,5%. Als gebräuchliche Werte können ungefähr gelten: K_2O : 40,0%, PbO : 15,0%, SnO_2 : 15,0%, SiO_2 : 30,0%. Die Ausdehnung eines derart zusammengesetzten Emails beträgt $456 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten, die Höhe der Schmelztemperatur ungefähr 600—650°. Danielson und Reinecker²⁷⁰ geben bei Besprechung solcher Emails an, daß Na_2O den Glanz erhöhe, die Opazität aber beträchtlich herabsetze. Bleioxyd erhöhe die Schmelzbarkeit ohne der Opazität wesentlich zu schaden. Kryolith sei zu vermeiden, da er leicht matt mache, Borsäure sei ebenfalls auszuschließen, ohne daß man eine Einbuße in der Qualität des Emails erleide. Als Trübungsmittel ersetze Arsenioxyd das Zinnoxid vollständig. Die besten Emails für kupferne Zifferblätter sind nach Angaben der Autoren folgende: Quarz: 38,8, 32,8; Feldspat: 1,3, 1,3; Bleiweiß: 62,0, 64,2; K-Salpeter: 3,2, 3,2; Soda: 1,9, 1,9; Arsenioxyd: 5,2, 5,2; Pottasche: 2,3, 2,3; Na-Salpeter: 2,7, 2,7. Für Thermometerskalen gelten ähnliche Versätze. Ein arsenhaltiges Weißemail für Kupfer von nachfolgender Zusammensetzung gibt auch Sweely²⁷¹ an: $(KNa)O$: 0,3—0,7 Äqu., PbO : 0,7—3,0 Äqu., SiO_2 : 1,3—1,8 Äqu., B_2O_3 : 0,0—0,2 Äqu., As_2O_3 : 0,05—0,15 Äqu.

Ähnlich zusammengesetzt wie die Weißemails für Kupfer sind auch die für die anderen Metalle wie Silber und Gold und deren Legierungen. Sie haben nur Bedeutung als Schmuck- und künstlerische Emails. Die Trübung erfolgt fast ausschließlich mit Zinnoxid. Bezüglich des Aufbaues der Sätze gilt allgemein die Regel, daß Emails, die auf Kupfer brauchbar sind, sich auch zur Verwendung auf Edelmetallen eignen, wobei allerdings der niedrigere Schmelzpunkt des Silbers und insbesondere seiner Legierungen zu beachten ist.

8. Farbemail für Blech und Gußeisen (Glasuren).

Als Emails für Farben verwendet man in der Fabrikation gewöhnlicher Guß- oder Blechemailwaren die weißen Deckemails. Man erspart dadurch in sehr vielen Fällen das Erschmelzen besonderer Flüsse. Sie erhalten den Farbzusatz in wechselnder Menge zur Mühle, und man erzielt auf diese Weise mehr oder weniger mit Weiß abgemischte Farbtöne, die für Gebrauchsgeschirre sehr beliebt sind. Für intensive Farben,

wie sie beispielsweise für Reklameschilder verwendet werden, sind besondere Emails am Platze, die sich hauptsächlich durch das Fehlen der Vortrübung von gewöhnlichen Weißemails unterscheiden. Beim Aufbau dieser Farbemails vermeidet man Kryolith nach Möglichkeit gänzlich und benutzt an dessen Stelle Natriumsilikofluorid. In zahlreichen Fällen unterbleibt aber auch dieser Zusatz. Solche transparenten Emails, die vielfach auch als Glasuren bezeichnet werden, bewirken durch fehlende Opazität und durch ihren hohen Glanz meist auch ein besonderes Feuer der Farben. Einzelne Farben entwickeln sich besonders gut in stark kieselsäurehaltigen Emailflüssen, wie z. B. Feuerrot. Andere entfalten ihre Farbkraft erst dann, wenn sie teilweise im Email aufgelöst werden, also nicht nur durch diffuse Reflexion, sondern auch durch selektive Absorption die Farbwirkung hervorbringen. Zu diesen gehört Schwarz, das durch teilweise Auflösung im Farbfluß eine potenzierte Absorption des Lichtes, die zur fast völligen Auslöschung führt, bewirkt. Bei anderen Farbkörpern, wie z. B. Eisenrot, muß eine Auflösung in der Glasur unter allen Umständen vermieden werden, da sie nicht nur eine Schwächung der Farbkraft herbeiführt, sondern auch die Farbe durch das Dazwischentreten von Absorptionsfärbungen schmutzig macht. All diesen Umständen muß beim Aufbau der Emails Rechnung getragen werden. Im übrigen sind aber die gleichen Grundsätze wie beim Aufbau der Deckemails zu beachten. Glasuren werden teilweise auf Grundemails, teilweise auch auf Weißemails aufgelegt und sind daher bezüglich Schmelzbarkeit, Ausdehnung usw. der jeweiligen Grundlage anzupassen. Im Gegensatz zu den Trübungsmitteln, wo wir durch die Messungen von Mayer und Havas über den Einfluß auf die Eigenschaften der Emails sowohl im suspendierten als auch im eingeschmolzenen Zustand unterrichtet sind, fehlen bei den Farben quantitative Messungen in dieser Richtung^{271a} fast vollständig. Nur einzelne rein qualitative Angaben über die Beeinflussungen der Emails durch die als Mühlenzusätze gegebenen Farbkörper finden sich in der Literatur. In der Regel erfährt sowohl der Ausdehnungskoeffizient als auch die Elastizität der Emails durch die Zugabe der Farboxyde erhebliche Veränderungen, die sich beim fertig emaillierten Gegenstand oft in Form von Fehlerscheinungen zeigen. Durch die teilweise Auflösung der Oxyde wird natürlich auch die Zusammensetzung und die Schmelzbarkeit der Emails in Mitleidenschaft gezogen.

Als Typus eines Farbemails kann die von Vielhaber errechnete Fritte gelten, deren Zusammensetzung folgende ist: Borax: 36,04, Quarz: 35,15, Feldspat: 20,75, Flußpat: 7,0, Salpeter: 3,0, Soda: 19,05, Kryolith: 6,35. Das Email eignet sich z. B. als Feuerrotemail recht gut. Es erübrigt sich, weitere Zusammensetzung anzugeben, da auch Versätze dieser Farbemails in der Emailindustrie zu vielen Tausenden verbreitet sind.

Nicht vorgetrübte transparente Emails werden in der Emailindustrie häufig ohne Zusatz von Trübungsmittel oder Farben zum Überziehen getrübt Emails benutzt, um denselben höheren Glanz und damit ein gefälligeres Aussehen zu verleihen. Säurefeste Emails, die oft ziemlich glanzlos ausfallen, werden z. B. mit einer solchen (nicht säurebeständigen) Glasur überzogen. Auch auf andere empfindliche Emails werden solche farblosen Glasuren gelegt, um das Ausschlagen dieser Emails zu verhüten. So werden beispielsweise auf Reklameschilder die durch Druck oder Abziehbild aufgebrachten Farbemails (meist recht leicht schmelzende Fritten) durch einen Überzug eines transparenten Emails vor dem Abwischen und vorzeitiger Auflösung infolge des Einflusses von Feuchtigkeit und CO_2 geschützt.

Eine spezielle Art der Farbemails sind diejenigen, bei denen der Farbkörper nicht zur Mühle zugesetzt, sondern in den Emailfluß eingeschmolzen wird. Es gehören hierher die stark kobalthaltigen Flüsse, die als Ränderemail bei der Geschirremaillierung sehr ausgedehnt verwendet werden. Sie unterscheiden sich vom gewöhnlichen Grundemail nur durch erhöhten Kobaltzusatz. Auch die violetten Emails, die in der Schildertechnik und als Schriftemail sehr stark im Gebrauch sind, stellen solche durch erhöhten Kobaltzusatz stark gefärbten Gläser dar. In ihren physikalischen Eigenschaften sind diese Emails relativ leicht erfaßbar, da uns der Einfluß des zugeschmolzenen Kobaltoxydes ziemlich bekannt ist.

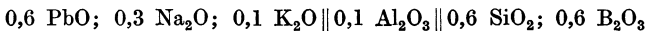
Eine Mittelstellung zwischen diesen gefärbten und den farbig getrühten Emailflüssen nehmen die sog. Schmelzfarben ein. Sie sind feingemahlene Gemische von Fluß- und Farbkörper. Als Flüsse werden Blei-, Kali- und Natronborosilikate wechselnder Zusammensetzung benutzt. Diese Dekoremails, die gleichzeitig gefärbte und getrühte Gläser darstellen, sind chemisch sehr wenig resistent. Eine Ausnahme machen die von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt²⁷² in den Handel gebrachten säurefesten Schmelzfarben, die bei leichter Schmelzbarkeit doch so säurefest sind, daß sie nicht nur dem Angriff von heißer und kalter Essigsäure, sondern sogar von 4proz. Salzsäure standhalten. Nach Tailby²⁷³ beträgt die Bleilöslichkeit säurefester Schmelzfarben nur ein Bruchteil ($\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$) der Löslichkeit gewöhnlicher Schmelzfarben.

Farbemails sind auch die Bleiflüsse, die auf der Mühle mit Farboxyd und Ton versetzt, direkt auf Gußeisen aufgebrannt werden. Man bezeichnet sie vielfach als Majolikaemails, obwohl sie mit den echten Majolikaflüssen nichts zu tun haben. Der prinzipielle Unterschied gegenüber den echten Majolikaemails liegt darin, daß diese gefärbte und durchsichtige Glasuren darstellen, während die eben beschriebenen „Majolikaflüsse“ die Farbkörper nur in mechanischer Einlagerung enthalten. Man erreicht mit dieser „falschen Majolika“, wie sie der Verfasser nennen möchte, auch niemals die schönen Wirkungen, die den

echten Majolikaemails eigen sind. Zu den farbig getrühten Flüssen zählen auch nach unseren Ausführungen auf Seite 50 u. 112 die Goldrubinemails. Das Färbemittel, elementares Gold, wird zwar in Form von Goldverbindungen in den Emailsatz eingeschmolzen, scheidet sich aber ebenso, wie beispielsweise eingeschmolzenes Zinnoxid oder Arsen-trioxyd, aus den Emails unter wechselnder Färbung derselben wieder aus. Die Goldrubinemails stellen bei etwa 700° schmelzende Bleialkaligläser dar. Borsäure wird ebenfalls in beschränkter Menge eingeführt, desgleichen enthalten sie auch stets etwas Antimontrioxyd. Die Vergrößerung der Teilchen, und damit die Farbe dieser Flüsse, ist von der chemischen Natur und der Zusammensetzung der Emails sowie von deren Viskosität im Erweichungsgebiet abhängig. Im allgemeinen laufen Goldrubinemails bei ca. 500° langsam und gleichmäßig an.

9. Majolikaemail für Gußeisen.

Majolikaemails stellen ungetrühte, durchsichtige Gläser dar, die auf einen weißen Untergrund aufgelegt werden. An den erhöhten Stellen, wo das Email nur in dünner Schicht liegt, scheint der Untergrund durch das Majolikaemail hindurch und bildet zusammen mit den in den dickeren Schichten des Farbglases auftretenden intensiven Färbungen reizende Effekte. Als Majolikaemails verwendet man vorzugsweise Bleialkaliborosilikate verschiedenster Zusammensetzung. Der Höchstgehalt an Bleioxyd soll ungefähr 55—56% betragen. An Quarz benötigt man 20—25%, an Borsäure ungefähr 10%. Bei unzuverlässigem Aufbau neigen die Emails vielfach zum Ausschlagen. Man sollte also jeden Satz noch dahingehend prüfen, ob er sich der Bleiglasregel von Zschimmer oder Keppeler fügt. Aus der von Vondraček gegebenen Segerformel:



rechnet sich ein Versatz von 54,7 Teilen Mennige, 46,0 Teilen Borax und 22,2 Teilen Feldspat. Ein etwas leichter schmelzendes Email, das aus der Praxis stammt, liefert folgender Versatz: 65,0 Teile Mennige, 22,8 Teile Borax, 3,2 Teile Soda, 14,2 Teile Quarz, 8,4 Teile Feldspat. Zu den Majolikaemails werden die Farboxyde zugeschmolzen. Die mit den verschiedenen Oxyden zu erreichenden Färbungen richten sich nach den einzelnen Oxyden eigentümlichen Absorptionskurven, die in Abb. 12/13 dargestellt sind.

An die Majolikaemails reihen sich ihrer Zusammensetzung nach die farbigen Kunstemails für Kupfer und die Edelmetalle an. Ihr Aufbau ist ganz ähnlich wie derjenige der schon beschriebenen weißgetrühten Emails für solche Metalle, nur werden an Stelle der Trübungsmittel die Farboxyde

eingeschmolzen. Gefärbte Emails auf Kupfer kann man ungefähr nach folgendem Schema zusammensetzen: K_2O : 20 Teile, PbO : 40 Teile, SiO_2 : 40 Teile. Wolfram und Harrison²⁷⁴ haben eine ganze Reihe solcher Kunstemails in ihrer Haftkraft auf Kupfer und in bezug auf ihre sonstigen Eigenschaften untersucht. Am besten waren Emails mit 20—35 Teilen SiO_2 , 45 Teilen PbO , 5 Teilen Na_2O und 5—15 Teilen B_2O_3 . Im Gegensatz hierzu fand Minnemann²⁷⁵, daß borsäurefreie Emails besser waren als borsäurehaltige. Sein bestes Email setzte sich folgendermaßen zusammen: 0,5 Mol PbO , 0,5 Mol K_2O , 1,5 Mol SiO_2 . Feldspatgehalt ist bei Versätzen zu solchen Kunstemails nicht zugänglich; derselbe macht die Schmelzen so viskos, daß sie für die Zwecke der Kunstemaillierung unbrauchbar sind. Mit steigendem Tonerdegehalt werden sie auch so schwer schmelzbar, daß sie sehr langes und sehr hohes Erhitzen benötigen, um eine glatte Oberfläche zu erzielen.

Für Silber als Emailgrundlage werden etwas niedriger schmelzende Sätze mit hoher Ausdehnung zur Anwendung gebracht. Die Zusammensetzung eines solchen Emails ist beispielsweise 30 Teile K_2O , 40 Teile PbO und 30 Teile SiO_2 . Oft wird in solche Emails auch Borsäure in geringer Menge eingeführt. Die färbenden Oxyde dieser Kunstemails sind die gleichen wie die bei den Majolikaemails üblichen. Hinzu treten aber noch die kostspieligeren Farbkörper wie Uranoxyd, auch Chromrot und andere.

10. Mattemail²⁷⁶.

Unter dieser Bezeichnung kann man eine Anzahl von Emails zusammenfassen, deren Oberfläche für bestimmte Zwecke matt und glanzlos gehalten wird, so daß sie mit Bleistift oder Griffel beschreibbar wird. Das Mattieren der Oberfläche, wie es bei Glas üblich ist, kommt für Emails heute kaum mehr in Frage, denn sowohl die Behandlung mit dem Sandstrahlgebläse als auch das Mattätzen mittels Flußsäure ist zu teuer, um sich für Massenware in der Emailindustrie Eingang zu verschaffen. Die Methode hat historisches Interesse insofern, als durch Ätzen glänzender Emailflächen mit Flußsäure die ersten emaillierten Schreibtafeln hergestellt wurden. Heute erfolgt die Erzeugung matter Oberflächen von Emails aus diesem selbst heraus, und zwar dadurch, daß man eine solche Zusammensetzung des Emails wählt, bei der nur eine begrenzte Löslichkeit für gewisse Stoffe oder weitgehende Entglasung des Emails eintritt. Auf beide Arten entsteht die gewünschte matte Oberfläche.

Hohe Mühlenzusätze, insbesondere an Ton, bewirken völliges Mattwerden der Emailoberfläche. Neben der Unmöglichkeit des Flusses, den zugesetzten Ton durch Verglasung in sich aufzunehmen, bedingen wahrscheinlich auch die aus Ton sich entwickelnden Wasserdampfbläschen

ein Aufrauen der Oberfläche. Das D. R. P. 362485 wendet Tonzusätze bis 22% zur Mühle an. Auch andere Körper, in größerer Menge als Mühlenzusatz gegeben, bewirken Mattwerden des Emails. So wird auch Mattierung durch gleichzeitigen Feldspat-, Quarz- und Kaolinzusatz²⁷⁷ zu erreichen versucht. Sulfate werden vom Glasfluß in der Regel nur wenig angegriffen und steigen bei Überschreiten ihrer Löslichkeitsgrenze an die Oberfläche des Emails, wo sie sich unter Mattierung derselben ablagern. Diese Art des Mattmachens hat das D. R. P. 253073 vorgeschlagen, wonach man in die oberste Schicht des Emails Magnesiumsulfat einlagert. Am wirkungsvollsten haben sich aber zur Erzielung matter Oberflächen nach D. R. P. 373568 Zusätze von Zirkonfluorid erwiesen. Die Wirkung dieses Körpers dürfte auf seiner Flüchtigkeit beruhen, die eine Gasentwicklung aus der Schmelze heraus und damit eine Aufrauung der Oberfläche mit sich bringt, die durch Sodazusatz noch gesteigert werden kann.

Die einfachste Art der Mattierung der Oberfläche des Emails ist das Aufbrennen des Emails bei niedriger Temperatur, wobei dasselbe nicht glasig verschmolzen, sondern nur gesintert wird. Auch diese Art der Darstellung von Mattemails ist unter Patentschutz gestellt²⁷⁸. Ob sie technisch brauchbar ist, ist zu bezweifeln, da solche Emails die Haftfestigkeit oftmals nicht aufbringen, die für jedes Email notwendig ist. Als Grundgläser für solche Mattemails können selbstverständlich alle in der Emailindustrie benutzten Weiß- und Farbmails dienen. Je nach der gewünschten Farbe erhalten sie außer den Mattierungsmitteln noch Zusätze von Trübungsmitteln oder Farbkörpern.

11. Säurebeständiges Email.

Die chemische Industrie bedarf zur Durchführung ihrer Prozesse Apparaturen, die über hohe Säurebeständigkeit verfügen. Mit dieser Eigenschaft sollen aber noch andere verbunden sein, die z. B. Freisein von Stoffen, die Verfärbungen, Trübungen oder Giftwirkungen des zu verarbeitenden Produktes verbürgen. Solchen Anforderungen genügen weitgehend säurefeste Emails, die sowohl hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegen Angriffe von Säuren und Basen auch hochgespannten Ansprüchen genügen und dadurch jede Verfärbung und Trübung des Produktes vermeiden. Die gewöhnlichen Emails für Kochgeschirre sind nur gegen die üblichen Küchensäuren in geringer Konzentration beständig. Schon die stärkeren organischen Säuren, wie Weinsäure und Zitronensäure, zeigen ganz beträchtliche Lösewirkungen. Den Angriffen von Säuren mit hoher Wasserstoffionenkonzentration unterliegen sie meist auch bei großer Verdünnung der Säuren schon nach ganz kurzer Zeit.

Der Aufbau hochsäurefester Emails muß von dem Gesichtspunkt ausgehen, daß an Stelle der gegen Wasser und Säuren wenig beständigen Alkaligläser die resistenteren Erdalkali- und Magnesiagläser zu treten haben. Die niederen Schmelztemperaturen werden ebenso wie bei den gewöhnlichen Emails durch Einführung geringer Mengen Borsäure vermittelt. Im ganzen kann man sagen, daß solche säurefeste Emails an die bekannten Jenenser Gläser sich anlehnen, also Kalzium- und Magnesiumborosilikate darstellen, die meist noch geringe Mengen Zink enthalten, das ja insbesondere bei niederen Zusätzen die Säurefestigkeit beträchtlich hebt. Über die genaue Zusammensetzung solcher säurefester Emails liegen in der Literatur keine Angaben vor, da die wenigen Hütten, die Gefäße säurefest emaillieren, die Versätze geheimhalten. Die gelegentlich mitgeteilten Rezepte^{278a} sind als säurefeste Emails nicht zu gebrauchen. Bezüglich der Wirkung einzelner Oxyde auf die Säurefestigkeit des Emails fand Uchida^{278b}, daß insbesondere Bariumoxyd und Magnesiumoxyd sehr günstig wirken. Am säurebeständigsten erwies sich ein Email folgender Zusammensetzung: 13,8% BaO, 61,5% SiO₂, 20,5% Na₂O, 4,2% B₂O₃. Bei einer Korngröße des Emails von ca. 0,213 mm ging dasselbe bei 48stündiger Behandlung mit 10 proz. Schwefelsäure zu 0,28% in Lösung. Borsäurezusätze bewirken beträchtliches Sinken der Säurewiderstandsfähigkeit, desgleichen disponiert Kryolith die Emails zu beträchtlicher Löslichkeit in Säuren. Trübungsmittel werden im allgemeinen ziemlich vermieden, meist wird nur etwas Zinnoxid oder Zirkonoxid in den Versatz eingeführt. Säurefeste Emails können nur auf Gußeisen zur Auflage gebracht werden, säurefeste Blechemails sind unbekannt. Gegen Basen beständige Emails müssen etwas anders aufgebaut werden als die gegen die starken Säuren resistenten Emails. Auch diese erfordern für verschiedene Säuren etwas unterschiedlichen Aufbau, da die Lösewirkung der Säuren auf die Emails verschieden ist.

12. Sonstige Emails.

Unter dieser Rubrik sei kurz ein Email besprochen, das insbesondere in Amerika große praktische Bedeutung erlangt hat. Die ursprüngliche Herstellung desselben stammt aus Deutschland, wo es aber heute fast völlig verschwunden ist. Es handelt sich um das sog. amerikanische „Granitemail“. Seinem Aufbau nach kann es als Mittelglied zwischen einem gewöhnlichen Kobaltgrund und einem weißen Grund gelten. Sein besonderes Charakteristikum ist seine große Haftfestigkeit. Diese ist derartig, daß Blechstreifen, die mit solchem Email überzogen sind, sich um 180° biegen und zurückbringen lassen, ohne daß das Email abspringt. Die Trübung des Emails erfolgt fast durchweg mit Antimontrioxyd. Danielson²⁷⁹ gibt als Versätze für solche Granitemails an:

Tabelle 21.

| | | | | | | | |
|------------------|------|------|----|--|-----|-----|-----|
| Feldspat | 30 | 40 | 48 | Salpeter | 4 | 5,5 | 4,0 |
| Borax | 28,5 | 30,5 | 40 | Flußspat | 3 | 1,5 | — |
| Quarz | 19 | 10 | — | Kn. Asche | 5 | 4,5 | 3,5 |
| Soda | 8 | 6,5 | 3 | Sb ₂ O ₃ | 2,5 | 1,5 | 1,5 |

Z. M.: 6% Ton, 0,25% MgO, 0,25% MgSO₄, CoSO₄ oder NiSO₄.

Trägt man ein solches Email auf eine reine Eisenfläche auf und trocknet langsam, so zeigt der getrocknete Überzug eine mehr oder minder gelbe Farbe (Rostbildung) mit deutlich eingezeichneten dunklen Adern, die außerordentlich fest auf dem Blech aufsitzen. Diese Adern widerstehen sogar einer nachträglichen Beize des vom Emailauftrag wieder befreiten Bleches, und gerade diese Widerstandsfähigkeit hat Veranlassung gegeben zu der Annahme, daß es sich bei solchen Adern um Bildung einer Kobalteeisenlegierung handle, die auf elektrolytischem Wege gebildet und für die Haftung auch anderer Grundemails verantwortlich zu machen sei. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Ton des Emailschlickers die von ihm adsorbierten Kobaltionen gegen Eisenionen austauscht. In diesem Falle könnten leicht längs gewisser Spannungslinien im Blech solche Austauschvorgänge unter Kobaltabscheidung stattfinden. Die metallographische Untersuchung der charakteristischen Adern würde wahrscheinlich neben der Klärung im speziellen Falle auch dazu beitragen, das viel umstrittene Problem der Haftung der Emails seiner Lösung näherzubringen. Beim Einbrennen heben sich die Adern deutlich aus der Emailfläche ab und bringen die bekannte an Granit erinnernde Zeichnung hervor.

C. Die Herstellung der Emails.

In diesem Abschnitt soll die technische Herstellung der Emails und die Behandlung derselben bis zum auftragfähigen Schlicker beschrieben werden.

1. Die Lagerung der Rohmaterialien.

Die andauernde Steigerung des Preises der Rohmaterialien zwingt heute mehr denn je zur sorgfältigen Aufbewahrung derselben, um Verluste durch Verstaubung und Entwendung möglichst auszuschließen. Die erhöhten Ansprüche an die Qualität der Emailwaren bei billigsten Preisen derselben machen im ganzen Emailierwerk eine bis aufs Äußerste gesteigerte Zweckmäßigkeit auch der Lagerung notwendig. Verwechslung von Rohstoffen und Verschmutzung derselben bringen Verluste und Ausfall in der Fabrikation mit sich; Transportlöhne, die durch unzumutbare Lagerung der Rohmaterialien entstehen, belasten das Lohnkonto und führen dazu, daß ein Werk gegenüber zweckmäßiger ein-

gerichteten Konkurrenzunternehmen ins Hintertreffen kommt. Um also Verwechslungen möglichst zu unterbinden, Verschmutzung zu vermeiden und Transportlöhne zu ersparen, sollen Rohstoffe nicht in Winkeln und Ecken des Emaillierwerkes in Fässern und Säcken mit mangelhafter oder gar vollständig fehlender Bezeichnung herumstehen, sondern tunlichst von einem von der Fabrikation getrennten Lagerraum untergebracht werden. Bei der Anlage eines solchen Lagerraums ist zu bedenken, auf welche Weise die Hauptmengen der Rohstoffe ankommen, ob per Bahn, Lastauto oder Wassertransport. Dementsprechend ist die allgemeine Lage des Rohmaterialienlagers innerhalb des Werkes zu wählen. Bei der Größenbemessung sind einerseits die Mengen zu berücksichtigen, in denen die einzelnen Stoffe gebraucht werden, andererseits aber auch Überlegungen über die Größe des von den einzelnen Materialien zu haltenden Vorrats maßgebend. Die Unterteilung des Lagerraums richtet sich nach dem Verhältnis, in dem die einzelnen Rohstoffe bezogen und vor allem verbraucht werden. Die Art des Bezuges, ob in loser Verladung oder in Säcken und Fässern, ist ebenfalls zu berücksichtigen. Grundsatz bei der Einrichtung des Lagers muß sein, daß die Ausladung und die Einlagerung der Stoffe mit dem geringstmöglichen Arbeitsaufwand erfolgt. Die Aufbewahrung der lose ankommenden Massengüter, zu denen Quarz, Feldspat und evtl. auch Soda gehören, soll in abgeschlagenen Buchten oder in hölzernen resp. eisernen Silos erfolgen. Das gleiche gilt für Materialien, die in Säcken eingehen. Borax, Salpeter und die Trübungsmittel laufen in der Regel in Fässern verpackt ein. Hier kann allenfalls die Lagerung in diesen Packungen erfolgen, wenn durch zuverlässige Beschriftung und getrennte Aufbewahrung die Gefahr der Verwechslung ausgeschlossen ist. Zweckmäßig wird aber auch die Aufstellung eines kleinen Silos sein, damit das Herumstehen einzelner und besonders angebrochener Fässer vermieden wird. Selbstverständlich sind alle Buchten und Silos abzudecken, um das Material vor Verschmutzung durch Staub und Ruß zu schützen. Rohstoffe, die Wasser anziehen, wie Soda oder Natronsalpeter, sind in schmaler, hoher und dichter Lagerung aufzubewahren, damit die Wasseranziehung durch nur eine möglichst kleine Oberfläche erfolgen kann und diese Oberflächenschicht die innere Hauptmasse schützt. Ähnliches gilt für Borax, der nicht gegen Wasseranziehung, sondern gegen Verwitterung geschützt werden muß. Die Bauart des Lagers soll so solide sein, daß sie auch die Anlegung einer Transmission für evtl. aufzustellende Aufbereitungsmaschinen gestattet. Werden einzelne Rohstoffe ungemahlen bezogen, wie dies beispielsweise bei Feldspat noch vereinzelt geschieht, so empfiehlt es sich, die Aufbereitungsmaschinen im Lagerschuppen unterzubringen, wobei zu beachten ist, daß die Materialwege kurz und nicht rückläufig sind. Besteht die Gefahr, daß bei Massengütern sogar

einzelne Sendungen in sich nicht gleichmäßig sind, wie es bei den natürlich vorkommenden Stoffen manchmal geschieht, so ist auch eine Mischmaschine einzubauen, um die Gewähr zu haben, daß man wenigstens über einen längeren Zeitraum gleichmäßiges Rohmaterial verarbeitet. Die Anlage der Aufbewahrungsräume für die einzelnen Stoffe ist auch so zu treffen, daß diese aus den Silos leicht entnommen und auf kürzestem Wege zur Abwägung kommen können. Die meist nur in kleineren Mengen eingehenden, sehr teuren Rohstoffe, wie Kobaltoxyd, Farbkörper, sind in besonderem, verschließbarem Raum, der nur dem Meister oder Betriebsleiter zugänglich ist, aufzubewahren. Die Lagerung erfolgt in Holzkästen oder Blechkanistern, die durch entsprechende Beschriftung zu kennzeichnen sind. Es ist selbstverständlich, daß das gesamte Lager in bezug auf Aus- und Eingänge der Rohstoffe durch gute Lagerbuchhaltung dauernd kontrolliert und ergänzt wird.

2. Das Abwägen und Mischen der Rohstoffe.

In kleineren Werken erfolgt das Abwägen der Rohstoffe in Blechkästen auf der Dezimalwaage. Diese einfache Art der Wägung birgt eine Reihe von Fehlerquellen in sich, insbesondere subjektiver Art, wie Fehlwägungen durch Irrtum oder Nachlässigkeit. Ferner führt sie durch Entwicklung von Staub zu Materialverlusten und zu Gesundheitsstörungen der Arbeiter. Meist bedarf sie zur Bedienung eines übermäßig hohen Aufwandes zuverlässiger und teurer Arbeitskräfte bei verhältnismäßig sehr geringer Ausnutzung derselben. Aber selbst mit dieser einfachen Arbeitsweise läßt sich bei zweckmäßiger Anordnung Arbeit und Zeit sparen, wenn die Waage zentral aufgestellt und die Zu- und Abtransporte der Rohstoffe ohne Umwege auf gerader Linie erfolgen. Die Wägung der Rohmaterialien muß eine genaue sein. Man glaube nicht, daß es auf eine Schaufel mehr oder weniger nicht ankommt, sondern bedenke, daß es Emailsätze gibt, die so an der Grenze der möglichen Existenzgebiete liegen, daß ein geringes Mehr an einem oder dem anderen Bestandteil zu Übersättigung an diesem und damit zu grundlegenden Veränderungen im Emailsatz führen kann.

Im neuzeitlich eingerichteten Großemaillierwerk, das täglich bis zu 10000 kg Rohmischung verarbeitet, läuft unter den einzelnen Aufbewahrungssilos auf einem Geleise eine meist mit Muldenkipper oder verschließbarem Behälter kombinierte automatische Waage, wie sie in verschiedener Konstruktion im Handel ist²⁸⁰. Diese Waagen verbürgen genaue und dauernd zuverlässige Gewichtsermittlung und garantieren bei sachgemäßer Instandhaltung stete Gleichmäßigkeit des Gemisches. Sie sind teilweise als Geheimwaagen gebaut, werden vom Betriebsleiter eingestellt und gestatten Geheimhaltung des Versatzes. Nicht gleichgültig ist die Reihenfolge der Wägung. Als Regel sollte

gelten, die in geringerer Menge verbrauchten Stoffe zuerst zur Wägung zu bringen. Stoffe, die nur in ganz kleiner Menge zugegeben werden, sind auf der Handwaage abzuwägen, da die Genauigkeit der Wägung in solchem Falle bei großen Waagen zu gering ist. Zweckmäßig wird man die in geringer Menge zu verbrauchenden Materialien Quarz und Feldspat in einer Mischvorrichtung vormischen. Die Mischung kann in einem besonderen Silo aufbewahrt werden und wird in bestimmter Menge der Hauptmischung zugefügt. Dieses Verfahren garantiert auch bei Nichtvorhandensein einer Geheimwaage die Geheimhaltung des Versatzes gegenüber Unbefugten. Eine solche Geheimhaltung eines guten und erprobten Rezeptes ist eine berechtigte Maßnahme der Werke und hat mit der vielfach geübten unangebrachten Geheimniskrämerei nichts zu tun. Handelt es sich um Zumischung ganz geringer Mengen einzelner Materialien zu einer großen Mischung, wie dies beispielsweise bei Herstellung von Goldemails der Fall ist, so erfolgt das Einbringen derselben dadurch, daß man diese Stoffe in wäßriger Auflösung oder bei Nichtlöslichkeit in aufgeschlämmtem Zustand zur Hauptmasse der Mischung gibt. Die Verteilung dieser geringen Mengen, die auf andere Art überhaupt nicht oder nur ungleichmäßig im Satz zu verteilen sind, ist auf diese Weise eine sehr gute.

Nachdem auf die beschriebene Art der Satz mengenmäßig zusammengestellt ist, erfolgt die Mischung desselben entweder von Hand oder in den meisten Fällen maschinell. Handmischung, die in einem mehrfachen Umschneiteln des Gemengesatzes im Mischkasten erfolgt, wird in größeren Werken kaum mehr ausgeführt. Die in ganz kleinen Einheiten im Handel befindlichen Mischmaschinen verschiedenster Konstruktion gestatten auch die Mischung kleinster Mengen des Versatzes. Da auch der anzulegende Preis ein verhältnismäßig geringer ist, sollten sie in keinem Emaillierwerk, das sich seinen Satz selbst schmilzt, fehlen. Gegen Maschinenmischung als solche hat man meist nur dann Bedenken, wenn es sich um Gemenge für feine Kunstemails handelt; denn bei diesen besteht bei Maschinenmischung immerhin die Gefahr der Verunreinigung durch Reste anderer Emailversätze, die bei kompliziert gebauten Mischmaschinen manchmal nur schwer entfernt werden können. Gutes Mischen der Rohmaterialien ist ebenso notwendig wie genaues Abwägen derselben; denn die innige Mischung fördert die rasche Durchschmelzung des Versatzes unter Erhaltung der Eigentrübung des Emails, während mangelhaftes Mischen zum Ausschmelzen leichter schmelzender Bestandteile und zur erhöhten Flüchtigkeit des Fluors führt. Emails mit unmöglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, Ausschußware und Störungen schwerster Art sind die Folge. Als Mischmaschinen sind meist Trommelmischer im Gebrauch. Die Durchmischung des Materials erfolgt durch Rotation der

Trommel, in deren Innern sich ein schneckenförmiges Rührwerk im entgegengesetzten Sinne dreht. Auch besonders intensiv wirkende Mischvorrichtungen mit messerartigen Rührflügeln und selbständiger Austragung der Mischung sind in letzter Zeit von Jäger²⁸¹ beschrieben worden. Auch auf eine neuerdings beschriebene Gegenstrom-Schnellmischmaschine^{281a} sei hingewiesen. Dieselbe soll eine vollständige Durchmischung innerhalb 60 Sekunden durchführen. Vorzugsweise für höhere Leistungen sind Maschinen mit eingebauten Prall- und Verteilflächen zu empfehlen (z. B. System Drais-Smith), die nur einen geringen Kraftverbrauch besitzen und bei denen keine Gefahr der Verunreinigung durch schleifende Wellen, Stopfbüchsen usw. besteht. In diesen Trommelmischern mit Prallflächen vollzieht sich die Mischung rasch und liefert einen sehr gleichmäßigen Versatz²⁸². Gegenüber Mixern mit Rührwerk zeigen sie geringere Abnutzung und geringeren Kraftverbrauch, da bei ihnen nur Hebearbeit geleistet wird, während bei Mischung durch Rührwerk fortwährend die innere Reibung des Mischgutes zu überwinden ist. Das Aufschlagen der zu mischenden Materialien auf die Prallflächen wirkt zerkleinernd auf etwa zusammengeballte Klumpen. Soda oder Borax, die leicht zu Klumpenbildung neigen, zerfallen, so daß die restlose Durchmischung eintreten kann. Solche Mischer werden für stündliche Leistungen von 100—1500 kg Mischung gebaut.

Aus den Mischmaschinen gelangt die Rohmischung in die Schmelzöfen. Meist ist die Leistungsfähigkeit der Mischanlage erheblich größer als die der Schmelzöfen, so daß das Mischen nur am Tage stattfindet, während der Schmelzbetrieb, insbesondere bei Kohlen- und Gasfeuerung, ein kontinuierlicher ist. Es ist daher in der Regel die Aufstellung eines Silos zur Aufnahme der Fertigmischung angebracht. Die Anlage eines solchen empfiehlt sich auch, wenn die auf die Schmelzöfen aufzugebenden Chargen mit den jeweilig gemischten Mengen nicht übereinstimmen. Solche Aufbewahrungssilos können direkt über den Schmelzöfen montiert werden. Die notwendige Dosierung der Ofencharge erfolgt mit genügender Genauigkeit durch Abmessung nach den Volumen in Meßkästen. Bei der Aufbewahrung der gemischten Versätze muß auch an eine mögliche Entmischung gedacht werden. Insbesondere regelmäßige Erschütterungen wirken nach Jeben-Marwedel stark entmischend. Das Mischen der Rohmaterialien wird in einem an den Lagerraum sich anschließenden Mischraum vorgenommen. Regeln für den Aufbau einer Mischanlage lassen sich im einzelnen nur schwer geben. Es gilt die allgemeine Richtlinie, daß man gerade Wege für die Materialbewegung anstrebe, nach Möglichkeit für die Förderung des Materials die Schwerkraft verwende, Rückläufigkeit vermeide und Handarbeit nur auf das Allernotwendigste beschränke.

3. Das Schmelzen der Emails.

a) Die chemischen Vorgänge beim Schmelzen.

Das auf der Mischmaschine erhaltene Rohgemisch stellt physikalisch gesprochen ein grobmechanisches Gemenge dar. Durch die erhöhte Temperatur des Schmelzofens treten Schmelzung der einzelnen Gemengeteile, Umsetzungen untereinander und weiterhin Umsetzungen primär gebildeter Verbindungen ein. Die ältere Ansicht über die Vorgänge beim Schmelzen geht dahin, daß man als ersten Vorgang das Schmelzen der leicht schmelzbaren Mischungsbestandteile annahm. Dieses Schmelzen sollte die Reaktion mit den feuerfesten Stoffen einleiten und durchführen. Die neuere Ansicht über den Schmelzvorgang führt zu anderen Annahmen, die durch die Beobachtungen und wissenschaftliche Erkenntnisse besser begründet sind. Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß schon weit unterhalb des Schmelzpunktes die Teilchen fester Körper ineinander diffundieren können und auf diese Art Gelegenheit zu chemischen Reaktionen zwischen den einzelnen Stoffen gegeben ist. Mit steigender Temperatur wächst diese Diffusionsmöglichkeit immer mehr. Die Schwingungen der Moleküle um die Gleichgewichtslage im Rauggitter der einzelnen Stoffe wird immer größer, und im Gebiet des „Platzwechsels“ kommt es nach Tammann²⁸³ zum Austausch der Moleküle und zur Bildung von Verbindungen. Es müssen also als Folge dieser Anschauungen schon bei niedrigerer Temperatur chemische Reaktionen zwischen den sich berührenden Gemengeteilen erwartet werden. Daß solche Vorgänge tatsächlich einsetzen, geht aus einer Arbeit von Cobb²⁸⁴ über die Reaktionen bei der Glasbildung hervor. Die Umsetzung zwischen Soda und Kieselsäure wird z. B. schon bei 800°, also 50° unter dem Schmelzpunkt der Soda merklich. Auch die Reaktionen zwischen Kalziumkarbonat und Kieselsäure setzen schon bei diesen Temperaturen ganz merklich ein. Freier Quarz reagiert allerdings bei so niedrigeren Temperaturen noch kaum, aber die gebundenen Formen der Kieselsäure wie Feldspäte und Kaolin fangen bereits an, sich umzusetzen. So konnten beispielsweise Tammann und Pape²⁸⁵ nachweisen, daß Gemische von Kalziumoxyd und Kaolin sich bereits von 650° an umsetzen. Solche Umsätze treten nach Jander^{285a} stets dann ein, wenn der oder die Reaktionsteilnehmer im entstehenden Reaktionsprodukt etwas löslich sind.

Neben diesen Reaktionen zwischen den festen Bestandteilen geht das Schmelzen der Eutektika einher. Bei 802° liegt nach Morey und Bowen die Schmelztemperatur eines Eutektikums der Mischungsreihe $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$. Die Schmelzung desselben wird sich also schon bei dieser Temperatur vollziehen. Auch das Schmelzen einer Anzahl anderer Eutektika fällt in den Temperaturbereich von 800—1000°. Nach den

Ausführungen im physikalisch-chemischen Teil verbraucht ein schmelzendes Eutektikum Wärme ganz analog der Schmelzwärme eines einheitlichen Körpers. Hedval²⁸⁶ konnte in der Tat bei Erhitzung verschiedener Gemenge Haltepunkte in der Erhitzungskurve, die auf Eutektika hinweisen, feststellen. In den durch Verflüssigung der eutektischen Gemische entstehenden Schmelzen liegen die noch ungeschmolzenen Anteile des Gemenges, die unter andauernder Erhöhung der Schmelztemperatur während des sog. Schmelzintervalls unter physikalischer Schmelzung und daran anschließender Bildung neuer Verbindungen, neuer eutektischer Gemische aufgelöst und in die Schmelze überführt werden. Neben dieser auflösenden Wirkung führen die polyeutektischen Schmelzen auch zu wesentlichen Beschleunigungen des Reaktionsverlaufes zwischen den festen Stoffen unter sich.

Zu den Vorgängen der Schmelzung kommen noch die Zersetzungen der einzelnen Rohstoffe. Kristallwasserhaltige Körper wie Borax verlieren schon bei niederer Temperatur einen Teil ihres Kristallwassers. Karbonate wie Soda, Kalziumkarbonat dissoziieren in die freien Oxyde und Kohlensäure. Der Grad der Zersetzung hängt ab von dem Partialdruck der letzteren in den über der Schmelze hinwegstreichenden Rauchgasen. Bei einem Gehalt derselben von 13% Kohlensäure liegt die Zersetzungstemperatur des Kalziumkarbonates bei etwa 750°, während Soda in einer solchen Atmosphäre erst oberhalb 1300° merklich zu dissoziieren beginnt. Im Gemenge wird aber der Dissoziationsgrad der Karbonate stark verändert, und zwar einerseits vermindert durch gegenseitige Lösung und Doppelsalzbildung, andererseits erhöht durch chemische Reaktionen, die von der Kieselsäure veranlaßt sind. Mit Kalziumkarbonat bildet Soda nach Niggli²⁸⁷ das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, das unzersetzt bei 813° schmilzt und mit Soda ein eutektisches Gemisch vom Schmelzpunkt 780° bildet. Mit steigender Temperatur scheiden sich aus der Schmelze Na_2O und CaO aus. Diese sich ausscheidenden Stoffe sind selbstverständlich besonders reaktionsfähig und greifen vorhandene Kieselsäure unter Bildung von Silikaten energisch an. Solche Verhältnisse treten z. B. bei Emails auf, die wie Schmelzen von Puder für Badewannen gleichzeitig Soda und Kalziumkarbonat enthalten. Die intermediäre Bildung freier Oxyde der Alkalien und Erdalkalien ist für die Schmelzung der Versätze deshalb wichtig, weil nach Untersuchungen von Hedval freier Quarz verhältnismäßig langsam und erst bei 1400° merklich zu reagieren beginnt. Die Einwirkung der Kieselsäure auf die Karbonate führt zu Gleichgewichtsreaktionen, die eine stärkere Zersetzung der Karbonate unter Abspaltung von Kohlensäure bedingen. Einige dieser heterogenen Gleichgewichte hat Niggli untersucht. Schon bei 900° findet eine ziemlich weitgehende Zersetzung der Alkalikarbonate statt. Mit wachsendem Kieselsäure-

gehalt der Schmelze entweicht die Kohlensäure immer mehr, und bei stark kieselsäurehaltigen Versätzen entweicht sie fast vollständig, vorausgesetzt, daß die nötige Zeit zur völligen Umsetzung vorhanden ist. Über die Vorgänge, die zwischen gebildeten Boraten und Silikaten sich abspielen, sind wir durch exakte Versuche nicht unterrichtet. Von Wichtigkeit für den Aufschlußprozeß ist nach Turner und Parkin²⁸⁸ der Feuchtigkeitsgehalt insbesondere des Sandes. Derselbe führt die Soda in eine gesättigte Lösung über, die in die Poren des Quarzes eindringt und von hier aus einen intensiven Aufschluß besorgt. Bei

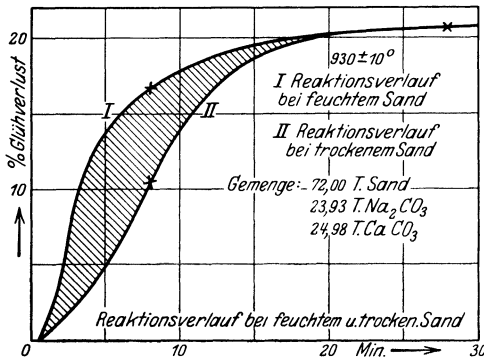


Abb. 19.

Beobachtung, daß bei feuchter Mischung der Sand bei 1200° restlos in der Schmelze gelöst ist, während bei trockener Mischung häufig noch unaufgeschlossene Quarzteilchen vorhanden sind.

Ist die Menge der durch die oben angeführten Reaktionen entstehenden dünnflüssigen Schmelzen groß, so kommt es zum Aussickern derselben aus dem Schmelzgemisch. Es bleibt ein besonders quarzreicher Rest, der sich nur langsam und bei höherer Temperatur in den Schmelzen auflöst. Die Erscheinung des Aussickerns ist wohl auch der Grund zu der früher üblichen Deutung des Schmelzvorganges, die in der Annahme bestand, daß die leichtschmelzenden Satzanteile als solche zuerst schmelzen. Gelegentlich treten durch solches Aussickern auch Fehler in der Mischung auf. Schauer²⁸⁹ hat z. B. die Beobachtung gemacht, daß bei gewissen Versätzen Trennung in eine sich am Boden ansammelnde Schmelze eintritt, auf welcher gleichsam als plastische Decke ein aluminiumreiches Material schwimmt, das sich trotz wiederholter Durchrührung mit der Schmelze nicht vermischt. In der Praxis wird der Nachteil des Aussickerns von Teilschmelzen mit niedrigem Schmelzpunkt dadurch herabgemindert, daß man im Wannenofen die Schmelze umkrückt oder das Schmelzen im rotierenden Ofen vornimmt.

einem Feuchtigkeitsgehalt des Quarzes von 5% ist nach Jepsen - Marwedel^{288a} die Reaktion des Quarzes mit der gelöst eingedrungenen Soda so groß, als ob die Korngröße auf die Hälfte gesunken wäre. Einen Vergleich der Geschwindigkeit des Aufschlusses von feuchtem und trockenem Sand ist aus nebenstehender Abb. 19 zu sehen. Wichtig ist auch die

Oxydationsmittel geben meist schon bei niederer Temperatur ihren Sauerstoff ab. Bei 550° übersteigt der Sauerstoffdruck der Mennige den Partialdruck des Sauerstoffs der Luft. Die Gasentwicklung tritt also schon zu Beginn des Schmelzens ein und ist in der Regel vollendet, ehe die eigentliche Verglasung einsetzt. Der entwickelte Sauerstoff bleibt aber teilweise in den Hohlräumen des Schmelzgemisches sitzen und bewirkt daselbst die Verbrennung der organischen Substanzen, ehe sie reduzierbaren Bestandteilen des Satzes gefährlich werden können. Auch der Salpeter gibt einen Teil seines Sauerstoffes unmittelbar oberhalb seines Schmelzpunktes ab. Die Zersetzung des gebildeten Nitrits erfolgt aber erst bei viel höherer Temperatur unter Entwicklung von Stickstoff und Sauerstoff, von denen der letztere bei der hohen Temperatur sehr stark oxydierende Wirkungen entfaltet.

Die Summe aller flüchtigen Bestandteile, die aus dem Schmelzgemisch entweichen, bezeichnet man als „Abbrand“. Die Höhe desselben ist je nach der Zusammensetzung des Versatzes ganz verschieden. Bei den gewöhnlichen Emails für Eisenblech oder Guß liegt seine Höhe meist zwischen 15 und 25% des Versatzgewichtes. Sie stimmt mit der Summe der aus den einzelnen Stoffen berechneten flüchtigen Bestandteilen meist gut überein, da bei gut durchgemischtem Emailversätzen eine fast völlige Umsetzung der Karbonate, Nitrate usw. unter Bildung von Silikaten eintritt.

Neben diesen stöchiometrisch erfaßbaren Abbrand treten als unsichere Brennverluste die, welche durch Verflüchtigung der Alkalioxyde, der Borsäure sowie in der Hauptsache durch Zersetzung der Fluoride und Silikofluoride entstehen. Die Verluste durch Verflüchtigung von Alkalioxyden, Bleioxyd und Borsäure sind bisweilen nicht zu vernachlässigen. Sie können nach den Angaben von Leonhardt und Zschimmer²⁹⁰ bei B_2O_3 bis 12%, bei PbO bis 15% und bei Na_2O bis 7% der eingebrachten Anteile betragen. Man kann den unsicheren Brennverlust aber doch in der Hauptsache auf die Zersetzung und Sublimation der Fluoride zurückführen und bezeichnet ihn in der Praxis auch kurzweg als „Fluorabbrand“. Über das Zustandekommen dieses Fluorabbrandes und seine zahlenmäßige Größe haben wir bereits bei der Besprechung der Fluoride berichtet. Die Summe der zuletzt genannten Verluste durch Verdampfung von Oxyden und Abgang an Fluor ist gewissermaßen eine Hüttenkonstante und beträgt zusammen mit den unvermeidbaren Verlusten durch Verstauben, mechanisches Mitreißen feiner Gemengteile durch den Rauchgasstrom ungefähr 3—4% des Versatzgewichtes.

Im Anschluß an die Beschreibung des regulären Schmelzvorganges sei noch der Sulfate gedacht, die meist als unerwünschte Bestandteile in die Schmelze kommen. Manchmal sind natürliche Rohmaterialien, wie z. B. Flußspat, stark gips- oder schwerspathaltig. Es kam auch besonders während und nach der

Kriegszeit vor, daß Soda mit Natriumsulfat verfälscht war. Die Zersetzung dieses Sulfates mit Kieselsäure vollzieht sich ebenfalls bis zu einem Gleichgewicht, das durch die Tension des SO_3 resp. SO_2 und O_2 über den festen Phasen $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{SiO}_3$ definiert ist. Im Gegensatz zu den Reaktionen zwischen Karbonaten und Kieselsäure wird aber die Umsetzung zwischen Sulfat und Kieselsäure nach Cobb erst oberhalb 1120° merklich. Da der Gleichgewichtsdruck des SO_2 ein sehr geringer ist, schreitet die Reaktion auch nur sehr langsam fort, trotzdem die sonstigen aus der Schmelze entweichenden Gase dauernd eine Wegführung von SO_2 bewirken. In der Glasindustrie setzt man deshalb dem Gemengesatz Kohle oder andere Reduktionsmittel zu, die eine Reduktion zu dem sehr viel leichter zersetzlichen Sulfit durchführen. Die Emailindustrie kann dagegen reduzierende Substanzen in ihrem Schmelzgemisch nicht brauchen. Infolge dieses Umstandes und der im allgemeinen viel kürzeren Schmelzdauer passiert auch Natriumsulfat den Emailschnelzofen meist völlig unzersetzt. Es besteht zwar eine beschränkte Löslichkeit der Sulfate in den Gläsern und Emails²⁹¹, die von der Azidität derselben sehr stark abhängt und um so kleiner wird, je höher dieselbe ansteigt. Die Hauptmenge des Natriumsulfats scheidet sich daher bei höheren Anteilen desselben als Galle auf dem Fluß ab. Wird ein solcher Fluß nach dem Schmelzen in Wasser abgelassen, so kommt es zu heftigen Explosionen, wie sie z. B. Baumann²⁹² beschrieben hat. Bei 880° geht Natriumsulfat unter starker Wärmeentwicklung aus der Schmelze in den kristallisierten Zustand über. Bei 240° zeigen die Kristalle des Natriumsulfats einen Umwandlungspunkt, bei dem das monokline Salz sich in die trikline Modifikation²⁹³ verwandelt. Mit dieser Umwandlung ist das Auftreten einer positiven Wärmetönung verbunden, die das 1,7fache der Schmelzwärme beträgt. Beim Ablassen in Wasser erscheinen Schmelzwärme und Umwandlungswärme unmittelbar hintereinander und die plötzliche Entwicklung dieser Wärmemengen auf engem Raum bewirkt die heftigen Explosionen unter völligem Zerstäuben des Natriumsulfates. Ähnlich wie Natriumsulfat verhalten sich in der Schmelze auch Kalziumsulfat und Kochsalz, soweit letzteres bei der Temperatur der Emailschnelze nicht verdampft.

b) Der Vorgang des Schmelzens in der Praxis.

Der Vorgang des Schmelzens vollzieht sich im Emailierwerk folgendermaßen: Durch das Fülloch des Schmelzofens wird der Versatz in den Ofen eingelegt. Die Einführung erfolgt zumeist unter Abstellen des Feuers, um Mitreißen der leichteren Anteile des Versatzgemisches zu vermeiden. Bei den üblichen Wannenöfen entspricht die eingeführte Versatzmenge ungefähr 200 kg fertigem Email. Der nach dem Ablassen der vorangehenden Schmelze auf der Ofensohle verbleibende Rest derselben, der durch Aufnahme von Schamottmaterial meistens sehr zähflüssig ist, schützt die Ofensohle vor dem Angriff der im ersten Moment noch nicht umgesetzten Karbonate und Nitrate. Gleiches gilt natürlich auch beim Schmelzen in Tiegeln, wobei die Verglasung der Wände die Schutzwirkung ausübt. Die eingeführte Masse bildet zunächst einen pulverigen Haufen, der von kleinen Hohlräumen durchsetzt ist, die stark wärmeisolierend auf das Innere wirken. Der Fortschritt der Temperatur von außen nach innen erfolgt parallel zur Oberfläche desselben und ist proportional zu deren Größe. Man sucht deshalb in diesem ersten

Stadium des Schmelzens diese Oberfläche durch Ausbreitung des Gemengesatzes möglichst zu vergrößern. Es kommt dann, wie schon oben erwähnt, zur teilweisen Schmelzung der ganz leicht schmelzenden Stoffe, wie z. B. Borax, der sich in seinem eigenen Kristallwasser löst, und Salpeter und in deren Gefolge zur Bildung leicht schmelzender Eutektika von Mehrstoffsystemen. Die an der Oberfläche dieser Schmelzen sich bildende Gasschicht verursacht das Leidenfrostsche Phänomen und läßt die dünnen Schmelzanteile wie Wasser vom Versatz ablaufen. Die Trennung des Schmelzgemisches in leichter und schwerer schmelzbare Anteile²⁹⁴, die auf diese Weise zustande kommt und die durch verschiedenes spezifisches Gewicht derselben noch begünstigt wird, muß natürlich nach Möglichkeit verhindert werden. Es geschieht dies beim Wannenofen durch Umrühren mit der Krücke oder beim rotierenden Ofen durch Rotierenlassen desselben. Mit dem Fortschreiten des Schmelzprozesses verschwindet der Unterschied in der Konsistenz, die Schmelze wird gleichmäßig und je nach der Höhe der Temperatur mehr oder minder dünnflüssig. Die Entwicklung von Gasen läßt nach, die Schmelze fließt ruhig. Ist aller Quarz und Feldspat mit den anderen Versatzanteilen verschmolzen, so stellt das Ganze eine gleichmäßige Masse dar. Ein mit einem Eisenstab herausgezogener Faden ist frei von Knoten und besitzt mehr oder minder hohen Glanz, die Schmelze ist zum Ablassen fertig. Ein längeres Liegenbleiben auf dem Ofen ist zu vermeiden, da der stetig fortschreitende Verglasungsprozeß schließlich zu einem völlig klaren Email führt und namentlich bei Weißemails zu hohen Verlust an Fluor bedingt. Auch hat man an der durch glasiges Verschmelzen herbeigeführten Entfernung der eingelagerten Gasbläschen kein Interesse, da diese bei der späteren Verarbeitung des Emails zur Erhöhung der Trübung beitragen. Das gleiche gilt natürlich auch von dem Umsatz der Karbonate und Nitrate, den restlos durchzuführen man auch kein Interesse hat. Es ist vielfach zweckmäßig, noch geringe Reste unzersetzt bestehen zu lassen resp. höhere Oxydationsstufen einzelner Elemente, wie beispielsweise des Mangans, nicht restlos in die niederen Stufen überzuführen. Versätze, bei denen die Trübungsmittel zugeschmolzen sind, erleiden durch die bei zu langem Schmelzen eintretende Verglasung starke Verluste in ihrer Opazität. Außerdem erfahren die Emails Umwandlungen, die zur Änderung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in unerwünschtem und ungünstigem Sinne führen können.

Andererseits bedarf aber auch der Schmelzvorgang einer gewissen Zeit. Das Schmelzen stellt einen Aufschluß insbesondere des schwer-schmelzenden Quarzes und Feldspates dar, und es ist bekannt, daß gerade Quarz die am trägsten reagierende Modifikation der Kieselsäure ist. Wird also die Emailschmelze auch bei hoher Temperatur in zu

kurzer Zeit durchgeführt, so ist es leicht möglich, daß in dem gebildeten Glas Quarz und Feldspat nur mechanisch eingelagert sind. Das Email stellt in solchen Fällen ein geschmolzenes Gemisch leicht schmelzbarer Anteile mit mechanischer Beimengung schwer schmelzbarer Substanzen dar. Dieser Umstand muß zu Fehlerscheinungen bei der Weiterverarbeitung oder am fertigen Email führen (mangelnde Auftragsfähigkeit, zu großer Ausdehnungskoeffizient, zu geringe Säurefestigkeit usw.). Es ist daher auch zwecklos, durch eine übermäßige Steigerung der Schmelztemperaturen den Schmelzprozeß beschleunigen zu wollen. Wirtschaftliche Vorteile sind in der Mehrzahl der Fälle mit einer solchen Beschleunigung des Schmelzens nicht verbunden. Nach einer Angabe der Literatur²⁹⁵ ist der Brennstoffverbrauch bei solch verkürzter Schmelzdauer so hoch, daß er gewöhnlich die Ersparnis an Arbeitslohn übersteigt.

Wichtig für die Behandlung und die Verarbeitung der Schmelzen ist deren Zähigkeit. Wenn diese Eigenschaft auch nicht die gleiche Rolle spielt wie bei den Gläsern, so ist sie doch für die innige Mischbarkeit der Schmelze und das Ausfließen der Emails aus dem Ofen von Bedeutung. Ihren Einfluß auf die Trübung haben wir bereits früher gewürdigt. Nach den Messungen von English^{295a} steigern insbesondere Zusätze von Kalziumoxyd, Magnesiumoxyd und Aluminiumoxyd die Viskosität einfacher Gläser ganz erheblich, während der Einfluß der Borsäure bis zu Zusätzen von 15% eine Erhöhung und darüber hinaus ein starkes Absinken der Zähflüssigkeit bewirkt. Bei den Emails liegen die Verhältnisse ähnlich, werden wohl aber durch die größere Anzahl der Komponenten etwas komplizierter.

c) Schmelzöfen und Wärmewirtschaft.

Die Beschreibung der Schmelzöfen wird am besten im Rahmen einer Betrachtung über die gesamte Wärmeerzeugung und Wärmeverwendung in der Emailindustrie gegeben. Denn sowohl das Schmelzen des Emails, das Glühen der Rohware vor dem Emaillieren, das Trocknen der aufgetragenen Gegenstände und das Fertigbrennen derselben stellen nur Teiloperationen dar in der gesamten Wärmewirtschaft des Emaillierwerkes. Die Betrachtung jeder einzelnen Operation für sich zerreißt daher den Zusammenhang und hat verhältnismäßig wenig Wert, da dem Leser die Verflechtung der wärmewirtschaftlichen Gesichtspunkte verlorenggeht. Es soll also daher im folgenden eine kurze Darstellung der Wärmeerzeugung und der Wirtschaftlichkeit ihrer Verwendung gegeben werden, so daß sich später die Betrachtung der einzelnen Öfen auf deren besondere Eigentümlichkeiten beschränken kann.

Als Wärmequellen kommen für die Emailindustrie in Betracht:

1. Feste Brennstoffe, und zwar Kohle in Form von Steinkohle, Braunkohlenbriketts, seltener Rohbraunkohle.

2. Flüssige Brennstoffe: Erdöl, Schweröle aus der Teerdestillation und der Braunkohlenverschmelzung.

3. Gasförmige Brennstoffe: Leuchtgas, Erdgas, Generatorgas und Mischgas, evtl. auch Gischtagas.

Jeder Brennstoff, sei er fest, flüssig oder gasförmig, wird wissenschaftlich nach seinem Heizwert beurteilt, d. h. nach der Anzahl der bei seiner Verbrennung erzielbaren Kalorien. Wärmetechnisch wichtig ist aber auch der sog. pyrometrische Effekt, d. h. der Quotient aus der im Ofen tatsächlich erzielbaren Temperaturhöhe und der aus der Verbrennungswärme und den spezifischen Wärmen der Verbrennungsprodukte errechenbaren theoretischen Höchsttemperatur.

An festen Brennstoffen kommen fast ausschließlich Steinkohle und Braunkohlenbriketts in Frage, Rohbraunkohle nur insofern, als sie evtl. in Generatoren vergast wird.

Als Steinkohlen wählt man für den Betrieb der Halbgasfeuerungen oder zur Vergasung in den Generatoren die langflämmigen Gaskohlen. Als passendste Größe gilt die Syndikatsmarke Nuß I oder Nuß II, doch sind die Generatoren neuerer Konstruktion auch imstande, geringwertige Sorten zu vergasen. Erwünscht ist in allen Fällen niedriger Aschengehalt, insbesondere bei Halbgasfeuerung, wo das Gas nicht imstande ist, mitgeführte Schlackenbestandteile abzusetzen, sondern dieselben an das schmelzende Email als Verunreinigung abgibt oder aber durch mitgeführte Schlackenteile das Mauerwerk der Öfen stark angreift. Manche Kohlen verbrennen auch unter direkter Verspritzung leicht schmelzender Schlacken. Solche Sorten sind natürlich von dem Gebrauch bei Halbgasfeuerungen gänzlich auszuschließen und meist auch für die Vergasung im Generator schlecht geeignet. Der Schwefelgehalt aller Kohlen bringt manchmal Störungen mit sich, insbesondere dann, wenn er ziemlich hoch ist. Die schwefeldioxydhaltigen Gase erzeugen durch chemische Einwirkung Sulfate, die das Email unter Umständen matt machen.

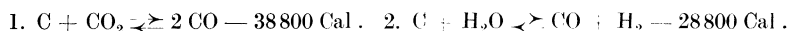
Rohbraunkohlen werden zur direkten Feuerung im Emailierwerk nur sehr selten benutzt, erheblich höher ist die Bedeutung der Braunkohlenbriketts, die sich in der Emailindustrie großer Beliebtheit erfreuen. Schlecht und unbrauchbar sind sie meist nur für die mit den Schmelzöfen zusammengebauten Halbgasfeuerungen, da ihr Aschengehalt oft eine unerträgliche Verschmutzung der Schmelzen herbeiführt. Braunkohlenbriketts sollen ruhig abbrennen ohne zu zerfallen. Es ist dadurch der Verlust durch unverbrannte Teile im Aschenfall auf ein Minimum beschränkt und der Gasweg im Generator oder Halbgasgenerator bleibt frei. Im Feuer zerfallende Briketts bringen stets Schwierigkeiten mit sich.

Als flüssige Brennstoffe verwendet man in der Emailindustrie Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte. Die Destillationsprodukte des natürlichen Rohöls sind meist in den amerikanischen Emailierwerken Brennstoff und werden an Stelle von Kohlen vielfach verwendet. In Deutschland sind die Steinkohlen- oder Braunkohlenteeröle das bevorzugte Brennmaterial für die Ölfeuerungen. Man verwendet die billigen Produkte, also entweder Rohöl oder Rohteer als solchen oder von deren Verarbeitungsprodukten diejenigen, die für andere Zwecke nur wenig geeignet sind. Von besonderer Bedeutung sind in letzter Zeit die Braunkohlenteeröle geworden. Manche Emailierwerke verwenden auch den bei ihrem Generatorbetrieb abfallenden Teer als Brennstoff, wobei sie denselben bei zu hoher Zähigkeit mit Teerölen verschneiden. Der Heizwert verschiedener Öle schwankt verhältnismäßig wenig. Erdölzerzeugnisse besitzen ungefähr 10000 WE, Braun-

kohlenteeröle 9800 WE und Steinkohlenteeröle 9000 WE/kg. Von Wichtigkeit ist bei allen Heizölen der Zündpunkt sowie die Beständigkeit gegen Hitze. Öle, die sich in der Wärme unter Abscheidung fester Stoffe zersetzen, verstopfen die Röhren und Brenndüsen und sind daher ungeeignet.

Als gasförmige Brennstoffe, sog. Brenngase, verwendet die Emailindustrie, namentlich in den kleineren Laboratoriumstiegelöfen und Muffelöfen, das Leuchtgas. Sein Hauptanwendungsgebiet ist die Industrie des Schmuckemails, die zahlreiche Kleinschmelzen und Kleinbrände durchführt. Der durchschnittliche Heizwert des Leuchtgases beträgt etwa 4000—5000 Cal/m³. In amerikanischen Emailierwerken wird manchmal auch Erdgas als Brennstoff verwendet. Es besitzt einen Heizwert von 8400 Cal/m³.

Das bevorzugte Brenngas in der Emailindustrie ist aber das Generatorgas oder das Mischgas. Generatorgas stellt ein Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff dar. Es bildet sich, wenn Kohlenstoff in hoher Schicht unvollständig verbrennt, und besteht theoretisch aus 34,7 % CO und 65,3 % N₂. Die technischen Gase weichen je nach der Art des zur Vergasung gelangenden Brennstoffes von dieser Zusammensetzung mehr oder weniger weit ab. Zur Vergasung kommen entweder Steinkohlen oder Braunkohlen, letztere meist in Form von Briketts. Der Gaserzeuger ist ein feuerfest ausgekleideter Schacht, in dem der Brennstoff in hoher Schicht aufgestapelt ist und mittels durchgeblasener Luft, teilweise unter Zusatz von Dampf, in Brenngas umgewandelt wird. Durch die eintretende Luft findet in den tiefsten Schichten des Brennstoffes Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlensäure statt, welche in den höheren Schichten zu Kohlenoxyd reduziert wird. Gleichzeitig wird auch eingeblasener Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxyd zerlegt. Im Generator spielt sich also eine Gruppe von Reaktionen ab, von denen die für die Vergasung wichtigsten folgende sind:



Die Vereinigung beider Gleichungen ergibt die Bildungsgleichung des technischen Wassergases: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O} - 10000 \text{ Cal}$. Da sich dieses sog. Wassergasgleichgewicht bei jeder Vergasung von Kohlen in Gegenwart von Feuchtigkeit einstellt, finden wir im technischen Generatorgas stets verschiedene Mengen von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die jeweiligen Konzentrationen der einzelnen Gase sind abhängig von der Höhe der Vergasungstemperatur und miteinander verknüpft durch die Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion. Die Wasserdampfzersetzung in den Generatoren ist bei niedriger Temperatur nur eine sehr geringe, unterhalb 1000° bleiben stets erhebliche Mengen von Wasserdampf unzersetzt. Da dieser nicht nur die Wärmebilanz des Generators verschlechtert, sondern auch an den Verbrennungsstellen des Gases dessen Flammentemperatur heruntersetzt, darf der Zusatz von Wasserdampf zur Vergasungsluft nur ein geringer sein, so daß die Reaktion 1 stets die Oberhand hat. Auch wärmetechnisch bringt der Zusatz von Wasserdampf zur Verbrennungsluft keinen nennenswerten Vorteil. Die Versuche von Wendt²⁹⁶ und Neumann²⁹⁷ haben z. B. für einen Mischgasbetrieb mit Zusatz von 0,65 kg Dampf pro Kilogramm Kohle ergeben, daß der Unterschied im Wirkungsgrad, auf reines kaltes Gas bezogen, nur 3,4 % zugunsten des Dampfzusatzes beträgt. In der Praxis muß man aber immer einen kleinen Zusatz von Dampf geben, um durch Erniedrigung der Temperatur in der Verbrennungszone des Generators Verschlackung und Zerstörung des Rostes und der Schachtwände hintanzuhalten. Im Betriebe ist stets die Verwendung trockenen oder überhitzten Dampfes dem Einblasen von nassem Dampf vorzuziehen. Die oberste Grenze des Dampfzusatzes beträgt ungefähr 0,5 kg Dampf/kg Kohle.

Über die Wärmebilanz eines Generators liegt die grundlegende Untersuchung von Maurach²⁹⁸ vor. Untersuchungen neueren Datums²⁹⁹ haben nur unwesentliche Abweichungen gebracht. Das nachstehende Wärmestrombild (Sankey-Diagramm) läßt die Wärmeverteilung bei einem mit Briketts betriebenen Generator klar erkennen.

Der für den Generatorbetrieb günstigste Druck liegt bei 30—50 mm WS. Höhere Drucke sind nachteilig, da sie die Bildung von Kanälen im Brenngut fördern, durch die der Luftstrom unzerstört hindurchbraust. Auf einzelne Typen der Gaserzeuger soll hier nicht näher eingegangen werden. Man findet vom einfachen Schachtgenerator bis zum modernen Drehrostgenerator alle Übergänge³⁰⁰. Die großen Emailierwerke mit zentraler Gasversorgung für ihre Schmelz- und Brennöfen sind heute durchweg mit Drehrostgeneratoren ausgerüstet. Moderne Anlagen sind auch von dem veralteten Sauggassystem abgegangen und haben das Druckgassystem angewendet. Die Durchsatzziffern verschiedener Generatortypen betragen nach Friedmann³⁰¹ pro Quadratmeter Querschnitt und Stunde für alte Siemens-Generatoren 50—70 kg Briketts bzw. 30—50 kg Steinkohle, für Drehrostgeneratoren 120—160 kg Briketts bzw. 90—120 kg Steinkohle.

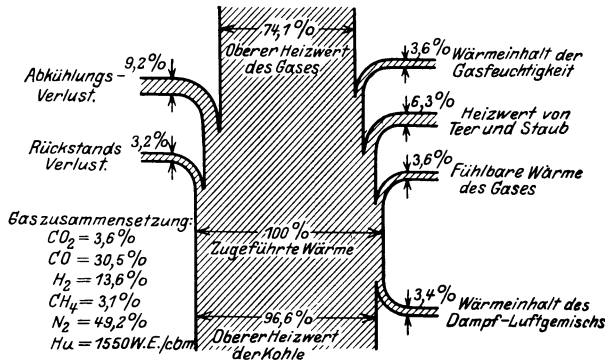


Abb. 20. Wärmestrombild eines mit Braunkohlenbriketts betriebenen Generators nach Maurach.

Die Fortleitung des Generatorgases erfolgt entweder durch gemauerte Kanäle unter der Erde oder durch ausgemauerte Blechröhren über Flur. Gemauerte Kanäle haben als schwerwiegendste Nachteile ihre Gasdurchlässigkeit und schwerere Reinigungsmöglichkeit aufzuweisen. Die Verluste an Brenngas, das durch die Fugen des Mauerwerks entweicht, sind durchaus nicht zu vernachlässigen und betragen etwa 5—10% der Gesamtgasmengen. Bei Generatorgas aus Rohbraunkohle, das bis zu 25% Feuchtigkeit enthält, ist künstliche Kühlung angebracht, da dieselbe eine Trocknung des Gases und damit eine Erhöhung seines Heizwertes und der Verbrennungstemperatur bedingt. Nach Faber³⁰² setzt ein Feuchtigkeitsgehalt von 100 g/m³ Heizgas die Verbrennungstemperatur desselben um 60—70° herunter. Bei Generatorgas aus Steinkohle, dessen fühlbare Wärme nach Möglichkeit erhalten bleiben soll, sind Kühlung und lange Leitungswege natürlich zu vermeiden. Die Abscheidung von mitgeführtem Flugstaub erfolgt bei stark feuchtem Gas gleichzeitig mit der Kühlung durch nasses Waschen. In den meisten Fällen wird aber die Absetzung des Staubes durch Richtungsänderung und Verlangsamung des Gasstromes bewirkt. Ist die Beseitigung von Teer notwendig, so läßt sich diese Reinigung bei einfachen Anlagen durch Gruben oder Teersäcke durchführen³⁰³. Wertvoll ist besonders der bei Braunkohlen-

und Brikettvergasung auftretende Tiefentemperaturteer, dessen Gewinn wohl meistens lohnend ist. Man entfernt diesen butter- oder vasinartig sich auscheidenden Teer durch Zentrifugalwäscher, von denen hier der Ströder-Wäscher³⁰⁴, der „Teerwolf“³⁰⁵ und der Theisenwäscher genannt sei. Die Auswaschung erfolgt durch feinverteilte Teeröle. In neuerer Zeit hat sich auch die elektrische Reinigung des Generatorgases von Teer und Flugstaub stärker in die Praxis eingeführt³⁰⁶. Die Gewinnung des Teers wird immer dann lohnend sein, wenn dasselbe für den Betrieb von rotierenden Emailschmelzöfen vorteilhaft verwendet werden kann.

Zum Ausgleich von Druckschwankungen in dem Gasleitungssystem baut man zweckmäßig Druckregler ein. Durch die Verwendung eines solchen läßt sich der Gasdruck auch an entfernt liegenden Öfen konstant halten, so daß es möglich ist, überall die Verbrennung mit dem geringsten Luftüberschuß durchzuführen. In der Emailindustrie ist, wie schon erwähnt, die zentrale Gasversorgung Privileg größerer Werke. Die kleineren Betriebe haben an ihren Schmelz- und Emailieröfen meistens die Halbgasfeuerung oder den angebauten Generator und lassen diesen durch das Schmelzer- bzw. Brennerpersonal mit bedienen.

Die Verbrennung der Heizstoffe. Als Verbrennung bezeichnet man die Vereinigung organischer Stoffe mit dem Sauerstoff der Luft unter hauptsächlichster Entstehung von Wasserdampf und Kohlensäure und unter Entwicklung mehr oder minder großer Wärmemengen. Die Höhe der erzielbaren Verbrennungstemperatur ist abhängig vom Heizwert der zum Verbrennen gelangenden Stoffe und der spezifischen Wärme der entstehenden Verbrennungsprodukte. Zur Berechnung der im Einzelfall auftretenden maximalen Verbrennungstemperatur kann die Formel von Schack³⁰⁷ dienen, die auch dem Einfluß der Vorwärmung von Luft und Gas Rechnung trägt. Die errechenbaren Verbrennungstemperaturen von Generatorgas schwanken je nach der Zusammensetzung desselben, dem Grad der Vorwärmung und dem Überschuß an Verbrennungsluft zwischen 1600 und 2000°. Das Verhältnis der wirklich erreichten Ofentemperatur und dieser theoretisch erreichbaren Höchsttemperatur nennt man den pyrometrischen Wirkungsgrad des Ofens. Derselbe schwankt bei metallurgischen Öfen zwischen 65 und 80%. Auch bei Emailieröfen ist mit einem durchschnittlichen Wirkungsgrad von etwa 70% zu rechnen.

Außer der wirtschaftlichen Erzeugung der Wärme, die nach dem Vorstehenden in der Hauptsache von rationeller Gaserzeugung und Verbrennung mit dem geringsten Luftüberschuß abhängig ist, ist nach Steger³⁰⁸ aber auch gute Wärmeübertragung für die Wirtschaftlichkeit eines Ofens maßgebend. Diese Wärmeübertragung von den Feuergasen auf das Schmelzgut oder auf eine zum Brennen dienende Muffel erfolgt entweder durch Konvektion oder durch Strahlung. Der erste Vorgang beruht darauf, daß dauernd neue Gasteilchen auf das zu erhaltende Gut auftreffen, ihre Wärme abgeben und abgekühlt weiterziehen. Der Vor-

gang der Strahlung beruht dagegen auf der Fähigkeit fester, flüssiger oder gasförmiger Körper bei höherer Temperatur strahlende Energie in sichtbarer oder unsichtbarer Form an den umgebenden Raum abzugeben. Wie groß im Einzelfall die Anteile der beiden Vorgänge an der Gesamtwärmeübertragung sind, ist meist unbekannt und hängt von der Bauart des Ofens, der Feuerung, der Zusammensetzung der Rauchgase und vor allem von der Höhe der Verbrennungstemperatur ab.

Für den Wärmeübergang durch Konvektion in Röhren gilt nach Schulze³⁰⁹ die Formel:

$$\alpha = \frac{2,9 \cdot W_0^{0,8}}{\sqrt[3]{d}} \text{ Cal/m}^2\text{st } ^\circ\text{C},$$

wobei W_0 die Strömungsgeschwindigkeit, d der Durchmesser der Röhren bedeutet. Sie gilt innerhalb bestimmter Grenzen für Gasgeschwindigkeiten, Gastemperaturen, Temperaturunterschiede Gas/Wand und für glatte Röhre. Strömt das Gas in einem Rohr unterhalb der „kritischen Geschwindigkeit“ in parallelen Fäden, so ist die Strömungsgeschwindigkeit ohne Einfluß auf die Größe des Wärmeübergangs. Oberhalb einer bestimmten kritischen Geschwindigkeit entsteht dagegen eine Wirbelströmung, die Zahl α steigt, und zwar mit der 0,8 Potenz der Strömungsgeschwindigkeit. Sind die Wände nicht glatt, so entstehen grobe Wirbel, die die Wärmeübergangszahl je nach Rauigkeit der Wände um 20—50 % gegenüber glatten Wänden erhöht.

Besonders hervorzuheben ist, daß der Wärmeübergang durch Konvektion nicht mit der Temperatur zunimmt. Auch der Temperaturunterschied zwischen Feuergasen und Brenngut übt keinen Einfluß aus. Von größerer Bedeutung für die industrielle Wärmeübertragung ist die Wärmestrahlung. Neben der Strahlung durch feste Körper, z. B. erhitztes Mauerwerk, kommt der Strahlung heißer Gase, besonders CO_2 und Wasserdampf große Bedeutung zu. Bei unseren gewöhnlichen Wärme- und Lichtquellen liegt das Schwergewicht der Strahlung im Gebiet großer Wellenlängen, also im Gebiet der Wärmestrahlung. Die Strahlungsfähigkeit eines Körpers ist gekennzeichnet durch die Strahlungskonstante, die beim „absolut schwarzen Körper“ 4,96 beträgt, und die Größe der Strahlung wächst mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Nebestehende Abbildung 21 läßt ihre Temperaturabhängigkeit deutlich erkennen: Insbesondere bei hohen Temperaturen reichen schon geringe Temperaturerhöhungen aus, um ganz außerordentliche Steigerungen der Wärmeübertragung durch Strahlung hervorzurufen. Die erhebliche Steigerung des pyrometrischen Wirkungsgrades mit steigender Tem-

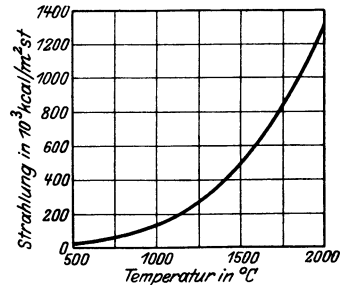


Abb. 21. Strahlung des absolut schwarzen Körpers.

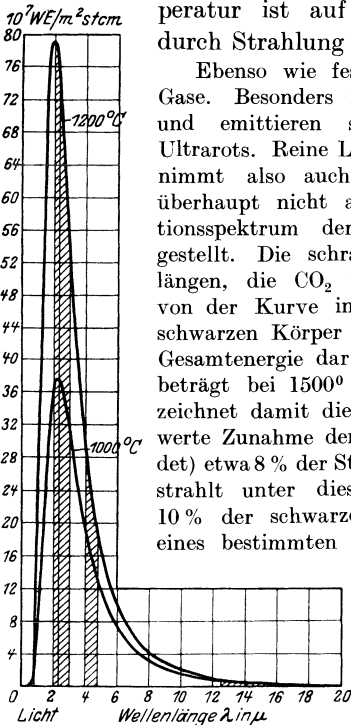


Abb. 22.

| | | | |
|----------|-----------------------------|-------|---------------------------------------|
| bei 800° | 9000 Cal/m ² st | = 14 | % der Strahlung des schwarzen Körpers |
| „ 1000° | 13000 Cal/m ² st | = 10 | % |
| „ 1400° | 29000 Cal/m ² st | = 8 | % |
| „ 1600° | 39000 Cal/m ² st | = 6,5 | % |

Schon bei mittleren Temperaturen erreicht der Wärmeübergang durch Gasstrahlung Werte, die weit über den Wärmeübergangszahlen durch Konvektion liegen. Oberhalb 800° erfolgt in den industriellen Feuerungen fast der ganze nutzbare Wärmeübergang durch Strahlung.

Im Gegensatz zur Wärmeübertragung durch Konvektion hat die Geschwindigkeit des Gaststroms auf den Wärmeübergang durch Strahlung keinen Einfluß. Ein gewisses Verweilen der heißen Gase im Brennraum ist sogar von Vorteil, um den Gasen Zeit zu lassen, ihre Wärme abzugeben.

Die Steigerung des Wirkungsgrades der Öfen kann nach den vorstehenden Ausführungen vorzugsweise durch Steigerung der Strahlung geschehen, denn der Erhöhung des Wärmeübergangs durch Konvektion ist praktisch dadurch eine Grenze gesetzt, daß zu hohe Gasgeschwindigkeit die Abgasverluste über das erträgliche Maß steigern kann und daß außerdem der Anteil der Konvektion an der Wärmeübertragung mit steigender Temperatur immer geringer wird. Bei der Erhöhung der Wärmeübertragung durch Strahlung der Feuergase ist in erster Linie für genügende Schichtdicke derselben Sorge zu tragen. Genügende Höhe der Gewölbe über der Schmelzwanne begünstigt bekanntlich den Wärmeeffekt

peratur ist auf diese Erhöhung des Wärmeüberganges durch Strahlung zurückzuführen.

Ebenso wie feste Körper strahlen auch Flüssigkeiten und Gase. Besonders Kohlensäure und Wasserdampf absorbieren und emittieren sehr stark in bestimmten Gebieten des Ultrarots. Reine Luft strahlt dagegen so gut wie gar nicht, nimmt also auch andererseits Wärmestrahlung so gut wie überhaupt nicht auf. In Abb. 22 ist das ultrarote Absorptionsspektrum der Kohlensäure bei 1000 und 1200° dargestellt. Die schraffierten Teile sind die Gebiete der Wellenlängen, die CO₂ vorzugsweise absorbiert und emittiert. Die von der Kurve insgesamt umschlossene Fläche stellt die vom schwarzen Körper bei der betreffenden Temperatur emittierte Gesamtenergie dar. Die Größe der Strahlung der Kohlensäure beträgt bei 1500° und „unendlich starker Schicht“ (man bezeichnet damit die Schichtdicke, oberhalb deren eine nennenswerte Zunahme der Absorption und Emission nicht mehr stattfindet) etwa 8 % der Strahlung des schwarzen Körpers. Wasserdampf strahlt unter diesen Bedingungen noch etwas stärker, gleich 10 % der schwarzen Strahlung. Die Zunahme der Strahlung eines bestimmten Gasvolumens mit steigender Temperatur ist

aber nicht allein von dieser, sondern auch von der Schichtdicke und von der Zusammensetzung der Gase abhängig. Der Einfluß der Schichtdicke ist um so größer, je höher die Temperatur der strahlenden Feuergase liegt. Bei einer Schichtdicke von 0,5 m strahlt ein Gasgemisch von 15 % CO₂ und 6 % Wasserdampf

eines Ofens. Ferner wäre bei Muffelöfen für genügende Weite der Feuerzüge zu sorgen. Bei ausreichender Schichtdicke steigt die Wärmestrahlung der Gase mit steigendem Gehalt an CO_2 und Wasserdampf. Es wäre also von diesem Standpunkt aus die Steigerung des Wasserdampfanteils erwünscht. Dabei ist es aber zu bedenken, daß gerade Wasserdampf infolge seiner hohen spezifischen Wärme die Flammentemperatur herabsetzt, seine eigene Wärmestrahlung gewissermaßen abbremst und andererseits infolge dieser hohen spezifischen Wärme sehr viel Wärmeenergie aus dem Ofen hinausträgt. Die Aufenthaltsdauer der Gase im Ofen darf aber andererseits nicht übermäßig lange ausgedehnt werden, da die Abkühlungsverluste sonst zu hoch werden. Es muß unter Berücksichtigung des zulässigen Abfalls der Flammentemperatur die optimale Aufenthaltsdauer der Feuergase ausprobiert werden.

Bestimmend für die Wärmewirtschaft eines Ofens ist in zweiter Linie die Wärmeaufnahme des Ofenmaterials. Als Maß für die Geschwindigkeit dieser Wärmeaufnahme gilt die Temperaturleitzahl:

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma} \text{ m}^2/\text{st}.$$

Darin bedeuten λ die Wärmeleitzahl, d. h. die pro Stunde durch einen Würfel von 1 m^3 fließende Wärmemenge, c die spezifische Wärme und γ das spezifische Gewicht des Stoffes. Die Wärmeaufnahme ist also in ihrer Geschwindigkeit in erster Linie durch die Wärmeleitzahl λ des zu beheizenden Materials oder der zu beheizenden Wand bestimmt, daneben ist die spezifische Wärme für die Aufnahme maßgebend. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß der Übergang der Wärme aus dem Rauchgas auf einen festen Körper nicht stetig erfolgt, sondern sich direkt an der Grenzfläche des Körpers mit einer deutlichen Unstetigkeit vollzieht, die sich äußerlich in einem plötzlichen Temperatursturz zwischen heißem Gas und zu erhitzender Wand dokumentiert. Dieser Temperatursprung ist verschieden groß je nach Art des Gases, das mit dem festen Körper in Berührung ist. Die Temperaturunstetigkeit ist erheblich größer an der Trennungswand Luft/fester Körper als an der Trennungswand Feuergas/fester Körper. Der Temperatursprung hat besondere Bedeutung für die Wärmeübertragung auf Muffelwände sowie die Vorwärmung der Verbrennungsluft im Rekuperator. Worauf diese Erscheinung zurückgeführt werden muß, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Man könnte annehmen, daß eine adhärerende Gashaut den Wärmeübergang durch Konvektion stark behindert. Andererseits könnte der Temperatursprung auch in einem Nichtübereinstimmen der Wellenabsorptionsgebiete von festem Körper und strahlender Gasschicht beruhen.

Die Übertragung der Wärme in den festen Körpern erfolgt vorzugsweise durch Wärmeleitung. Bei porösen Körpern ist anzunehmen, daß neben dem Übergang der Wärme durch Leitung auch ein Teil der Wärme in den Poren durch Strahlung übergeht. Insbesondere bei höherer Temperatur wird dieser Anteil stark wachsen und sich in einer beträchtlichen Erhöhung der Wärmeleitzahl mit der Temperatur auswirken. Besteht zwischen den Außenflächen einer festen Wand eine Temperaturdifferenz von $t_a - t_i$, so beträgt die durch die Wand fließende Wärmemenge

$$Q = \frac{F \cdot \lambda (t_a - t_i)}{\vartheta} \text{ Cal/st},$$

dabei bedeutet F die Fläche, λ die Wärmeleitzahl in Kilogrammkalorien pro m^2 und Stunde, und ϑ die Wanddicke. Der Wärmestrom ist also der Temperaturdifferenz und der Wärmeleitzahl proportional. Für keramische Stoffe (Schamotte,

Silikamaterial) ist λ verhältnismäßig klein. Es beträgt nach den Messungen von van Rinsum³¹⁰

| | bei 200° | 600° | 1000° |
|----------------------|----------|------|----------------------------|
| für Silikamaterial = | 0,56 | 0,86 | 1,19 Cal/m ² st |
| „ Schamotte = | 0,51 | 0,66 | 0,82 Cal/m ² st |

Zum Vergleich seien die Zahlen von einigen Metallen angegeben: Kupfer 328, Aluminium 173, Zink 94, Stahl 30. Eine etwa sechs- bis zehnmal größere Wärmeleitzahl als die üblichen feuerfesten Materialien besitzt Karborundum, das neuerdings in Amerika für Muffeln anscheinend mit Vorliebe angewendet wird. Man kann damit nicht nur hohe Wärmeübergangszahlen von Gas auf das feuerfeste Material erzielen, sondern ist auch imstande, die aufgenommene Wärme rasch fortzuleiten und auf das Brenngut zu übertragen. Allerdings bleiben nach den Angaben von Hartmann und Westmont³¹¹ die Temperatursprünge Rauchgas/fester Körper/Luft in unterschiedlicher Größe bestehen.

Neben der rationellen Ausnutzung der Wärme im Ofen selbst kommt naturgemäß der möglichsten Rückgewinnung der Wärme aus den Abgasen

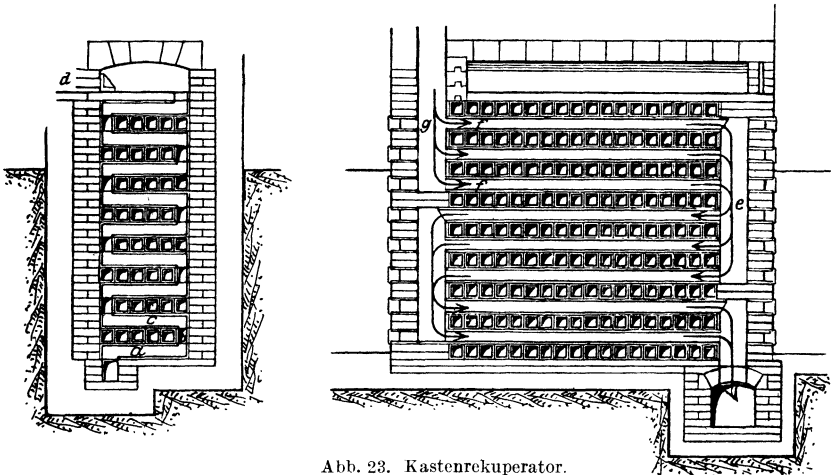


Abb. 23. Kastenrekuperator.

hohe Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Verbrennungsvorgangs zu. Die Vorrichtungen für diese Rückgewinnung der Wärme der Abgase können zweierlei Art sein, und zwar Regeneratoren und Rekuperatoren³¹². Bei den Schmelzöfen und den Emailiermuffelöfen ist nach Kenntnis des Verfassers fast ausschließlich das Rekuperativsystem eingeführt. Es beruht darauf, daß ein kontinuierlicher Übergang der Wärme vom Abgas zur Verbrennungsluft in nebeneinanderliegenden Kanälen erfolgt. Die durch den Rekuperator erzielbare Ausnutzung der Wärme der Abgase und die Übertragung derselben auf die Verbrennungsluft gibt die Möglichkeit, auch mit Brenngasen von geringerem Heizwert hohe Temperaturen und guten pyrometrischen Wirkungsgrad des Ofens zu erzielen. Die Rückgewinnung der Abwärme hat eigentlich erst die Erreichung der zum Schmelzen moderner Gläser und Emails erforderlichen hohen Temperaturen möglich gemacht.

Man unterscheidet drei Hauptformen des Rekuperators, und zwar 1. den Kastenrekuperator, 2. den Kanalrekuperator, 3. den Plattenrekuperator³¹³. Die vorstehende Abbildung 23 zeigt einen Kastenreku-

perator, wie er vielfach bei Muffelöfen in Gebrauch ist. Er besteht aus Röhren, welche für die Abgase einen lichten Querschnitt von etwa 150/150 mm, für die vorzuwärmende Luft einen solchen von etwa 90/120 mm bei einer Wandstärke der Röhren von 20 mm besitzen. Die Strömungsrichtung von Rauchgas und Luft sind aus der Abbildung deutlich zu ersehen. Bei anderen Ausführungsformen dieses Rekuperators sind die Luftkanäle nur in vertikaler Richtung zwischen den Abgaskanälen angeordnet, doch ist diese Anordnung infolge des kürzeren Weges der Luft weniger vorteilhaft. Der Vorzug des viel angewendeten Kastenreku-

perators ist die Unterbringung einer großen Heizfläche pro Kubikmeter Rekuperatorraum. Verbreitet ist in der Emailindustrie auch der Kanalrekuperator, speziell in der Ausführung nach Hermansen³¹⁴, Abb. 24. Bei diesem erfolgt die Übertragung der Wärme in einem aus Formsteinen gemauerten dichten und haltbaren System nebeneinanderlie-

gender Kanäle. Der Plattenrekuperator (Abb. 25) unterscheidet sich von diesem System dadurch, daß die Luftkanäle sich in den Trennungswänden zwischen den Rauchkanälen befinden, wo die Sekundärluft in sehr

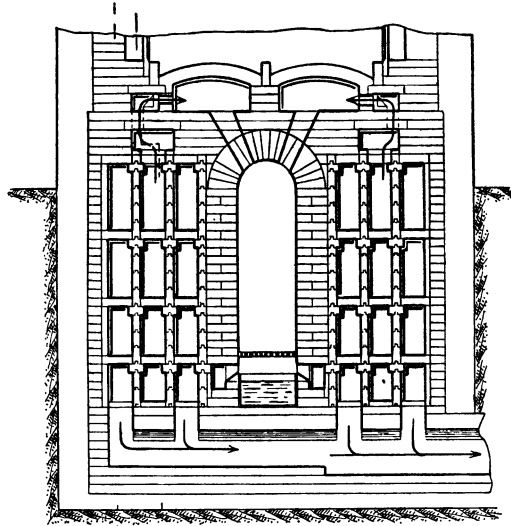


Abb. 24. Kanalrekuperator nach Hermansen.

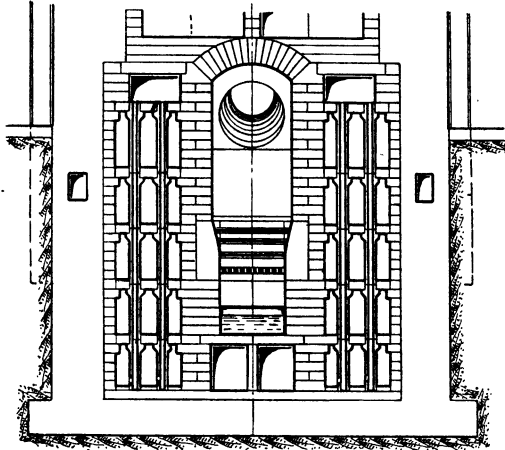


Abb. 25. Plattenrekuperator.

dünnere Schicht vorgewärmt wird. Dieser Rekuperator hat bei Anwendung großer Platten den Nachteil, daß leicht Undichtigkeiten und Überströmungen von Verbrennungsluft zu Abgas eintreten.

Die im Rekuperator sich abspielenden Vorgänge bestehen in einem Wärmeaustausch zwischen den heißen Abgasen einerseits und der kalten Sekundärluft durch die Wände des Rekuperators. Die Höhe dieses Wärmeübergangs beruht auf Konvektion und Strahlung und richtet sich nach den Gesetzen, die wir oben für den Wärmeübergang in den Öfen eingehend erörtert haben. Es soll speziell darauf hingewiesen werden, daß bei den niederen Temperaturen, die im Rekuperator herrschen, der Übergang der Wärme wohl mehr durch Konvektion und Wärmeleitung als durch Strahlung erfolgt.

Die Querschnitte für Abgas- und Luftkanäle sollen sich im allgemeinen verhalten wie 5 : 8, besser noch wie 1 : 2. Die für einen Muffelofen von $1,25 \cdot 2,6 \cdot 0,8$ m lichten Maßen und einer Leistung von 2000 kg Ware in 24 Stunden benötigte Rekuperatorfläche ergibt sich nach einer Rechnung von Jaeschke bei einem Wirkungsgrad des Rekuperators von 75 % und einer Vorwärmung der Sekundärluft auf 815° zu rund 50 m^2 . Obwohl es möglich ist, bei einzelnen Rekuperativsystemen Vorwärmungstemperaturen zu erhalten, die über 800° hinausgehen, so wird doch eine solche hohe Vorwärmung der Sekundärluft in den technischen Öfen nur relativ selten durchgeführt. Meist begnügt man sich mit einer Vorwärmung auf $600\text{--}700^{\circ}$. Dabei gehen aber ganz erhebliche Teile der Abgaswärme durch die Esse verloren. Der Rekuperator ist also in diesen Fällen imstande, nicht nur die Verbrennungsluft, sondern auch das Brenngas vorzuwärmen. Wird auf letztere Vorwärmung verzichtet, so bleibt verfügbare Wärme in größerer Menge übrig, die im Emailierwerk anderweitig, z. B. zum Trocknen der aufgetragenen Geschirre oder aber zur Dampfbereitung mittels Abhitzeessel verwendet werden kann.

Der Nachteil der Rekuperatoren aller Systeme ist der, daß sie mit der Zeit durch mitgerissenen Ruß oder Flugstaub, bei Schmelzöfen auch durch mitgerissene Versatzteile, verlegt werden. Dadurch entstehen Ungleichmäßigkeiten der Wärmeübertragung. Da solche Verlegungen der Gaswege mitunter schwer zu beseitigen sind, muß mit dem Nachlassen des Wirkungsgrades des Rekuperators gerechnet werden. Unangenehm ist auch, daß solche teilweise Verlegung der Gaswege eine Zunahme des Widerstands bedeutet, die sich besonders bei wechselndem Kaminzug bemerkbar macht. Verwickelte Konstruktionen mit häufigem Richtungswechsel des Gasweges fördern den Absatz von Flugstaub und vermehren die damit verbundenen Nachteile. Als weiterer Nachteil der Rekuperatoren kommt hinzu, daß jedes Ofenmaterial im Betriebe mehr oder minder arbeitet, und zwar je nach der in den verschiedenen Teilen des Rekuperators herrschenden Temperatur in verschiedenem Grade. Es besteht daher bei jedem Rekuperator die Gefahr des Undichtwerdens, die den Wirkungsgrad weit mehr zurückdrückt als ein weniger gut leitendes Schamotte-material oder eine mangelnde Isolation des Rekuperators. Aber nicht nur grobe Undichtigkeiten durch Risse und Sprünge bedingen eine Verschlechterung des Wirkungsgrades, auch die Rekuperatorplatten und Steine zeigen meist eine erhebliche Gasdurch-

lässigkeit. Dieselbe ist abhängig von der Druckdifferenz der Gase an den Innen- und Außenseiten der Platten, schwankt aber auch andererseits sehr stark mit der Dichtigkeit und dem Sinterungsgrad der feuerfesten Übergangswände, ohne daß man genaue Beziehungen zwischen beiden Größen kennt.

Der Vorteil des Rekuperativsystems liegt darin, daß es sich besonders für kleine Einheiten eignet, wie sie in der Emailindustrie gang und gäbe sind und gegenüber dem Regenerativsystem keiner besonderen Bedienung benötigt. Dagegen bedarf es, um dauernd rationell zu arbeiten, fortlaufender Betriebsüberwachung und gelegentlicher Überprüfung in wärmewirtschaftlicher Beziehung. Seine Vorzüge kommen besonders dann zur Geltung, wenn ein hochwertiger Brennstoff verarbeitet und die Anlage möglichst dauernd im Betriebe gehalten wird.

Ein Vergleich zwischen dem Kohlenverbrauch von Emailieröfen mit und ohne Rekuperation ergibt für letzteren eine vielfach höhere Zahl als für ersteren. Der hohe Brennstoffaufwand kommt daher, daß infolge zu niedriger Verbrennungstemperatur der pyrometrische Wirkungsgrad des Ofens ein zu geringer ist. Öfen ohne Rekuperation sind für moderne Emails überhaupt unbrauchbar und können also strenggenommen mit Rekuperativöfen nicht verglichen werden. Der Vorsprung des letzteren beruht darauf, daß er durch die Erhöhung der Verbrennungstemperatur die wirtschaftliche Ausnutzung der Wärme überhaupt erst möglich macht.

Die letzte Rückgewinnung der Abwärme, soweit sie nicht für andere Zwecke der Emailfabrikation nutzbar gemacht wird, kann durch Abhitzeessel erfolgen, die entweder als Wasserrohrkessel oder als Rauchrohrkessel ausgebildet sind. Der Wasserrohrkessel wird dort angewendet, wo mit natürlichem Zug gearbeitet wird. Meist sind die Kessel als Steilrohr- oder Schrägrohrkessel konstruiert, von denen der letztere in der Regel die geeignetere Bauart ist. Nachstehende Abbildung 26 zeigt einen solchen Wasserrohrkessel³¹⁶. Die Wirkungsweise desselben ist ohne weiteres ersichtlich. Bei Anwendung künstlichen Zuges ist der Rauchrohrkessel vorzuziehen. Er gebraucht weniger Raum, die Reinigung kann leichter vorgenommen und auf Ummauerung des Kessels gänzlich verzichtet werden. Der Kessel kann stehend oder liegend angeordnet sein³¹⁷. Nach den Angaben von Jaeschke ist es möglich, mit solchem Kessel bei Glaswannenöfen etwa 23 % der Abwärme zurückzugewinnen, so daß insgesamt nur ein Abwärmeverlust von ca. 10 % zu verzeichnen wäre. Die gewinnbare Dampfmenge beträgt etwa 2 kg/kg vergaste Kohle. Mit einem Wasserrohrkessel konnten bei einem Unterfeuerungsverbrauch von 7000 kg Steinkohlen und einem Heizwert derselben von ca. 7000 WE aus den Abgasen von 480° pro Stunde 365 kg Dampf von 7 Atm. Spannung erzeugt werden.

An diese allgemeinen feuerungstechnischen Ausführungen soll sich eine kurze Besprechung der in den Öfen der Emailindustrie gebräuchlichen feuerfesten Materialien anschließen. In den Schmelzöfen kommen Temperaturen bis zu 1400° vor, bei Muffelöfen herrschen an den Außenseiten der Muffeln ebenfalls Temperaturen von ca. 1400°. Die Emailindustrie bedarf daher in immerhin beachtlicher Menge der sog. feuer-

festen Stoffe. Als feuerfest bezeichnet man einen Stoff dann, wenn er oberhalb von Segerkegel 26 (ca. 1580°) schmilzt. Als solche feuerfeste Materialien kommen in Frage: 1. Quarzitsteine, 2. Schamottegut, 3. Karborundum. Unter den Quarzitsteinen unterscheidet man:

- a) kalkgebundene: Kalkquarzitsteine (Silikasteine):
- b) tongebundene: Tonquarzitsteine.

Kalkgebundene Quarzitsteine haben einen Kieselsäuregehalt von mindestens 94%, meist sogar von ca. 96%, tongebundene Quarzitsteine kommen nicht über 92—94% Kieselsäure hinaus.

Schamottegut ist in seiner Zusammensetzung meist sehr wechselnd und je nach der relativen Menge von Ton und Quarz schwankend. Nach

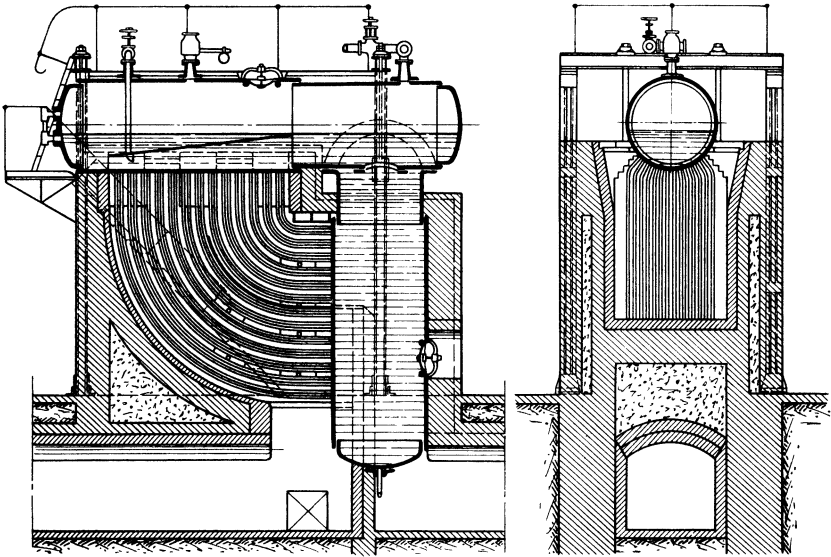


Abb. 26. Abhitzekessel nach Jaeschke.

dem Verhältnis, in dem sich saure und basische Oxyde in dem Schamottegut vorfinden, unterscheidet man das Material in basisches, halbsaures und saures Schamottegut. Unter basischem Material faßt man alles Schamottegut zusammen, dessen Zusammensetzung sich der reinen Tonsubstanz annähert. Es ist dies die Schamotte im engeren Sinn, deren Zusammensetzung in der Praxis zwischen den Grenzen schwankt: 52—60% SiO_2 , 37—45% Al_2O_3 . Es entspricht dies einem Gehalt der Massen an freiem Quarz von etwa 25%. Bei den halbsauren Massen übersteigt der Quarzgehalt 30%, die Ware wird darum auch häufig Quarzschamotte genannt. Das in der Emailindustrie hauptsächlich verwendete Schamottmaterial, insbesondere die Bodenplatten der Schmelzöfen, die Ausfütterungen rotierender Emailschmelzöfen gehört in der

Hauptsache zu dieser Kategorie. Die Zusammensetzung der feuerfesten Materialien vom Typus der Schamotte sowie die dazugehörigen Schmelztemperaturen sind aus der später zu besprechenden Abb. 29 zu ersehen. Basische Steine, wie beispielsweise Magnesit- oder Dolomitsteine, werden in der Emailindustrie nicht verwendet.

Als jüngstes feuerfestes Material ist in die Emailindustrie, speziell für Muffelöfen, das Karborundum³¹⁸ eingetreten. Chemisch stellt es das Karbid des Siliziums dar und wird erhalten durch elektrische Erhitzung von Kohle und Sand im Widerstandsofen. Zur Verwendung als feuerfestes Material kommen meist nur die minderwertigeren Sorten. Sie werden unter Zuhilfenahme von Teer, Wasserglas oder Ton geformt und gebrannt. Karborundum leitet, wie schon erwähnt, die Wärme etwa sechs- bis achtmal so gut³¹⁹ als das bis jetzt für feuerfeste Massen gebräuchliche Schamottmaterial. Der Widerstand gegen Temperaturschwankungen ist ebenfalls erheblich größer als bei anderen feuerfesten Materialien (Ausdehnungskoeffizient = $47 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten), seine Lebensdauer daher meist wesentlich größer als die der Schamottmuffeln. Die anfänglich ungünstigen Erfahrungen mit Karborundum waren auf übermäßige Beanspruchung desselben, insbesondere bei zu engen Verbrennungsräumen zurückzuführen³²⁰. Karborundum ist unschmelzbar. Bei richtiger Konstruktion der Öfen und genügender Entwicklungsmöglichkeit der Flamme wird es auch bei den in der Emailindustrie üblichen Ofentemperaturen kaum verändert. Allerdings fängt es bei 1300—1400° an, mit dem Wasserdampf der Feuergase zu reagieren, so daß diese Temperaturen doch als die höchstzuertragenden anzusehen sind. Auch Gemische von Siliziumkarbid und Silizium werden hergestellt und unter dem Namen Silit, insbesondere als Halter für elektrische Widerstände bei Elektroemallieröfen, verwendet. Hinderlich ist der Einführung des Karborundums der hohe Preis desselben. Immerhin wird es, besonders in amerikanischen Emallierwerken, wo die Stundenleistung der Öfen der hohen Arbeitslöhne wegen ganz anders ins Gewicht fällt als bei uns, in ziemlich ausgedehntem Maße angewendet. Ob es auch schon in Deutschland in nennenswertem Umfang im Gebrauch ist, entzieht sich meiner Kenntnis.

Die die Haltbarkeit der feuerfesten Stoffe hauptsächlich bestimmenden Faktoren sind nach Endell³²¹ die chemische Zusammensetzung des Schmelzgutes, die Höhe der Temperatur, die Art des Feuers und der Feuerführung, die Strömungen in der Schmelze und die Art der Ausmauerung. Aber außer diesen ist auch die Art der Steine selbst von bestimmendem Einfluß auf die Haltbarkeit. Besonders die Porosität ist nach den Untersuchungen von Gehlhoff³²² und seinen Mitarbeitern ein die Angreifbarkeit durch Flugasche und basischen Staub stark begünstigendes Moment. Sie beeinflußt die Angreifbarkeit der Steine sogar wesentlich mehr als es die Zusammensetzung derselben vermag. So werden z. B. poröse basische Steine von Sodastaub mehr angegriffen als stark gesinterte saure Steine.

Die schmelzenden Emails tragen meist sauren Charakter, wenn auch derselbe nicht in dem Maße ausgeprägt ist, wie bei den Gläsern. Es wäre also denkbar, daß als geeignetstes Material für Schmelzöfen und Schmelztiegel saure Silikasteine vorzugsweise verwendbar sind. Aber das Ofen- und Tiegelmaterial kommt außer mit der fertigen Schmelze mindestens zeitweilig in innige Berührung mit primär aus dem Gemenge sich bildenden basischen Verbindungen, unter Umständen sogar mit schmelzenden Bestandteilen des Versatzes. Besonders schmelzende Alkalikarbonate, Nitrate und Fluoride sowie Borax greifen nach Angaben von Turner und Turner³²³ schon bei 800° die Ofensteine stark an. Bei höherer Temperatur ist die angreifende Wirkung noch erheblich stärker. Durch gutes Mischen des Versatzes kann man zwar die Wirkungen der basischen Anteile abschwächen, aber niemals ganz beseitigen. Die Böden der Schmelzwannen sind zumeist durch eine nach dem Ablassen noch verbleibende dünne Schicht einer zähflüssigen Glasur vor direkten Angriffswirkungen geschützt. Aber an den Seitenwänden tritt ein solcher Schutz durch Verglasung nicht ein, so daß an diesen Stellen der Angriff voll zur Wirkung kommt. Besonders bei bleihaltigen Glasuren findet nach Angaben von Berdel³²⁴ bei Anwesenheit größerer Gehalte an CaO oft ein stürmisches Verdampfen von PbO statt, das mit den glühenden Steinen reagiert und als leicht schmelzendes Bleiglas in die Wanne tropft. Nach Gehlhoff übertrifft die zerstörende Wirkung des Bleioxydes auf feuerfestes Material sogar die der Alkalien ganz erheblich. Der Angriff basischer Materialien aus dem Versatz schließt demgemäß die Verwendung saurer Steine weitgehend aus. Als bestes Material hat sich nach den Arbeiten von Watts³²⁵ Schamotte bewährt. Auch Firth, Turner und Hodkin³²⁶ bezeichnen ein Material mit etwa 40 % Aluminiumoxyd und 60 % Kieselsäure als das brauchbarste. Nach Insley³²⁷ ist hochtonerdehaltiges Material das geeignetste. Die Art der Ausmauerung der Öfen ist ebenfalls für die Haltbarkeit von Bedeutung. Engfugiges Mauerwerk, das der Emailschmelze wenig Gelegenheit gibt, von den Fugen aus zerstörende Wirkungen auszuüben, ist stets vorteilhaft. Nicht zu vernachlässigen ist auch der Einfluß der Flugasche. Nach Versuchen von Mellor³²⁸ sowie von Schmitz³²⁹ kann dieselbe auch bei gut feuerfester Schamotte bei 1200° außerordentlich starke Fließwirkungen hervorbringen, die dann besonders groß sind, wenn bei hohem

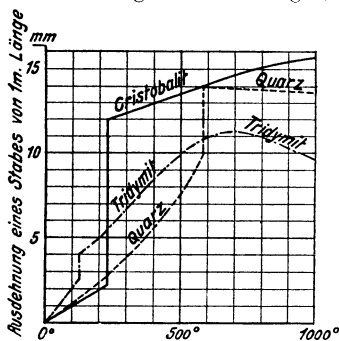


Abb. 27. Volumänderung des Quarzes bei erhöhter Temperatur.

Eisenoxydgehalt der Steine oder der Flugasche im Ofen reduzierende Atmosphäre herrscht. Die entstehenden Eisenoxydulsilikate zeichnen sich durch niedrigere Schmelztemperaturen aus. Erhebliche Zerstörung bringt auch der Kohlenstoff hervor, der bei reduzierender Atmosphäre durch thermischen Zerfall des CO ($2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C} - 38800 \text{ Cal}$), welcher durch Eisenverbindungen katalysiert wird, entsteht. Kohlenstoff kommt in den Steinen zur Ablagerung und bewirkt nach Osann³³⁰ meist rasche Zerstörung derselben.

Bei Anwendung von Silikamaterial in Emailieröfen sind insbesondere die Erscheinungen zu beachten, die aus der Einwirkung hoher Temperaturen auf die Kieselsäure fließen. Das Haupterfordernis, das an feuerfeste Steine, insbesondere an Gewölbesteine, zu stellen ist, ist die Forderung nach Volumbeständigkeit und Druckfestigkeit. Gehen bei höheren Temperaturen Umwandlungen unter Volumvermehrung vor sich, so sind stets Störungen zu erwarten. Oberhalb 870° wandelt sich α -Quarz in α -Tridymit und bei 1470° in Cristobalit um. Beide Umwandlungen vollziehen sich unter starker Volumvermehrung (Abb. 27),

indem das spezifische Gewicht des Quarzes von 2,60 auf 2,27 und schließlich 2,23 sinkt. Diese Umwandlungen müssen also schon vor der Einmauerung der Steine vollzogen sein. Bei tiefen Temperaturen vollzieht sich die Rückverwandlung von Cristobalit und Tridymit in α - bzw. β -Quarz. Ebenso wie die bei hoher Temperatur stattfindenden Verwandlungen vollzieht sich auch diese nur verhältnismäßig langsam. Hinzukommt aber, daß die bei hohen Temperaturen beständigen Modifikationen der Kieselsäure stark unterkühlbar sind (Abb. 28), alle, auch den bei 575° liegenden reversiblen Umwandlungspunkt von α - in β -Quarz überstehen, und sogar im metastabilen Gebiet eigene Umwandlungspunkte zeigen (s. a. Abb. 27). Ein durch starkes Glühen in Tridymit bzw. Cristobalit umgewandelter

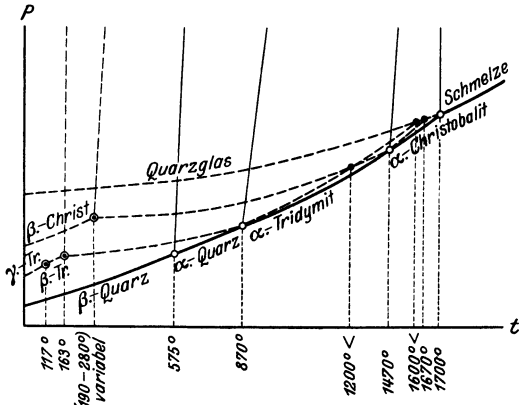


Abb. 28. Zustandsdiagramm d. SiO_2 .

Quarz ist also ein sehr volumbeständiger Stein. Seine Festigkeit beruht auf der Ausbildung eines sehr dichten Netzes von Tridymit in der Steinmasse. Dieses Netz wird besonders unter Mitwirkung der in den Steinen entstehenden Schmelzen gebildet, in denen sich ein Teil des Quarzes löst und als Tridymit wieder ausscheidet. Steine, welche keine vollständige Umwandlung erfahren haben, bringen Störungen des Ofenbetriebes mit sich. Die Umwandlung setzt dann im Ofen zonenweise ein, die nichtumgewandelten Quarzkörner wachsen und drängen Teile des Steines ab, die in die Emailschmelze fallen und dieselbe verunreinigen. Silikasteine vom spezifischen Gewicht bis 2,35 zeigen zwischen 600 und 1600° keine weitere Ausdehnung. Ein Stein vom spezifischen Gewicht 2,40 ist bis 1400° raumbeständig. Weniger umgewandelte Steine wachsen von 1250° an sehr stark³³¹.

Die feuerfesten Steine aus Tonsubstanz und Quarz, die man im allgemeinen als Schamottesteine bezeichnet, gehören dem binären System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ an, das zuletzt Bowen und Greig³³² untersucht haben. In diesem System kommen Umwandlungspunkte nach Art der bei Quarz vorliegenden nicht vor. Dagegen sind die Erscheinungen des Erweichens, auf denen im wesentlichen die Druckfestigkeit beruht, besonders ausgeprägt. Gemäß dem von Bowen und Greig aufgestellten Schmelzdiagramm Abb. 29 tritt vollständige Schmelzung gewöhnlicher Schamotte bei etwa 1750° ein. Das eutektische Gemisch des binären Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ schmilzt dagegen bei 1540°; es besteht also ein Schmelzintervall von rund 200°. Der Gehalt an eutektischem Gemisch beträgt gemäß graphischer Interpolation ungefähr 65—70%. Ein so erheblicher Anteil an leichtschmelzendem Eutektikum führt schon bei 1540° sehr merkliche Erweichung herbei, die sich noch mehr bemerkbar machen würde, wenn die Aluminiumoxyd-Kieselsäureschmelzen nicht eine so hohe Viskosität besäßen. Es besteht also schon weit unterhalb des Schmelzpunktes der Schamottematerialien eine starke Erweichung derselben, die sich noch verstärkt, wenn nicht das reine System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ vorliegt, sondern die Schamotte, wie gewöhnlich noch kleine Beimengungen von Alkalien und anderen Oxyden enthält. Die folgende Abbildung 30 gibt das Verhalten von Schamottematerialien bei höheren Temperaturen und Erweichungs-

drucken von 1—2 kg/cm² gegenüber dem Verhalten von Silikasteinen vergleichend wieder³³³. Wie ersichtlich, fängt das Nachgeben schon bei 1300⁰ an und führt bei 1500⁰ zu fast völligem Weichwerden. Nach den Untersuchungen von Gehlhoff³³⁴ läßt sich allerdings dieses vorzeitige Erweichen bei vielen Tönen dadurch beseitigen, daß man diese vor dem Erhitzen auf die Sinterungstemperatur

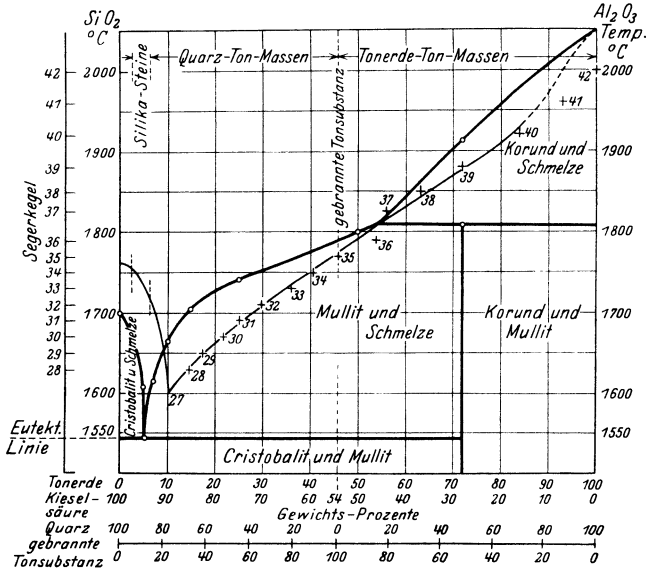


Abb. 29. Schmelzdiagramm des Systems Al₂O₃/SiO₂.

zunächst bei 1000⁰ vorbrennt. Bei 1500⁰ liegt aber für alles Schamottematerial die Grenze der Brauchbarkeit. Bei dieser Temperatur beginnt in den Öfen ein ständiges Abtropfen der Schamotte. Die Tropfen fallen in die Emailschmelze, und da sie sich in dieser nicht auflösen, werden sie in der Mühle mit vermahlen und erscheinen in Form ganzer Scharen schwarzer Punkte auf den emaillierten

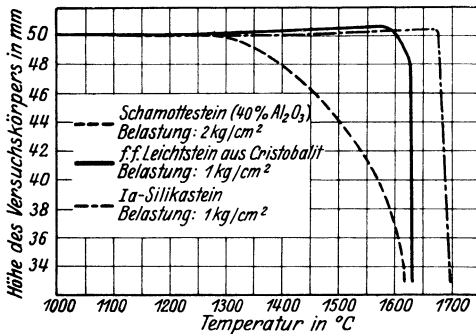


Abb. 30.

Gegenständen. Bei niederen Temperaturen ist Schamottematerial außerdem ein schlechter Wärmeleiter. Bei schnellem Anheizen kann es daher in Schamottemauerwerk zum Wärmestau und zu örtlicher Schmelzung kommen. Besonders groß ist die Gefahr bei Auftreten von Stichflammen, die örtliche Überhitzungen bewirken und oftmals einen förmlichen Tropfenregen von Schamotte in das Email niedergehen lassen. Ganz anders verhalten sich in bezug auf Erweichung Silikasteine bzw. Leichtsteine aus Silikamasse. Wie aus der Abb. 30 zu entnehmen ist, tritt ein Erweichen derselben erst später, und zwar bei 1600⁰, ein. Sie führt dann allerdings sehr schnell zur völligen Schmelzung. Wesentlich höher als bei

Schamotte liegen die Schmelztemperaturen der Mischungen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, die in ihrer Zusammensetzung derjenigen des Mullits nahekommen. Es sind dies die Mischungen aus etwa 70 % Aluminiumoxyd und 30 % Kieselsäure. Da bei diesen Zusammensetzungen auch das eutektale Gemisch fast vollständig fehlt, tritt keine erhebliche Erweichung vor dem Schmelzen ein. Die Gemische schmelzen bei ca. 1900°. Versuche über Verwendung solcher hochwertigen feuerfesten Stoffe in Emailieröfen hat Mahler³³⁵ beschrieben. Nach Angaben von Cousen, English und Turner³³⁶ stehen den geringen Nachteilen dieser Steine große Vorteile gegenüber, die vor allen Dingen in ihrer hohen Feuerfestigkeit und geringen Angreifbarkeit liegen.

Von Bedeutung für die wärmetechnische Ausnutzung der Brennstoffe ist, wie wir schon gesehen haben, auch die spezifische Wärme des Ofenmaterials. Nach Messungen von Heyn, Bauer und Wetzel³³⁷ schwankt dieselbe für Silikasteine im Temperaturbereich von 200—1200° zwischen dem Wert 0,220 und 0,267, für Schamottesteine zwischen 0,204 und 0,263.

Wenig verwendet werden Steine aus Zirkonoxyd. Sie sind zwar außerordentlich feuerfest, doch ist ihr Preis noch zu hoch. Gegen Temperaturwechsel sollen sie wenig empfindlich sein. Die Neubestimmung des Ausdehnungskoeffizienten durch Cohn hat allerdings dieser Meinung einen starken Stoß versetzt, jedenfalls ist die frühere Ansicht einer Nachprüfung bedürftig. Inwieweit die neuerdings von Ruff und Ebert^{337a} festgestellte reversible Umwandlung des Raumgitters zu Erscheinungen des Wachsens oder Schwindens der Zirkonsteine führt, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, aber immerhin wahrscheinlich. Zirkonoxyd zeichnet sich auch durch sehr geringe spezifische Wärme aus und ist auch aus diesem Grunde den gewöhnlichen feuerfesten Materialien überlegen. Nach neueren Messungen³³⁸ beträgt dieselbe bis 600°: 0,137, bis 1200°: 0,167 und bis 1400°: 0,175 Cal, doch werden auch Zahlen von 0,47—0,85 angegeben^{338a}. Vielfach macht man sich die außerordentlichen feuerfesten Eigenschaften des Zirkonoxides dadurch zunutze, daß man Schamotte- und Silikasteine mit Anstrichen aus feuerfestem Zirkonmaterial versieht³³⁹.

d) Wärmetechnische Messungen.

Die wärmetechnischen Messungen der Öfen und Heizanlagen stecken in den Emailierwerken meist noch in den allerersten Anfängen. Man begnügt sich mit der Messung der Temperaturen bei den Muffelöfen oder Schmelzöfen oder mit der Durchführung der Analyse der Heizgase oder Abgase. Wärmewirtschaftliche Untersuchungen auf neuzeitlicher wissenschaftlicher Basis, wie sie in der Glasindustrie sich eingebürgert haben, gibt es in der Emailindustrie noch nicht. Die emailtechnische Literatur gibt darum meist auch nur Einzelbeschreibungen von Meßverfahren oder Meßgeräten, ohne daß ein lückenloser Zusammenhang zwischen solchen Einzelmessungen zum Zweck eines wissenschaftlichen Systems mit praktisch-wirtschaftlicher Auswirkung hergestellt wäre.

Für die wärmewirtschaftliche Überwachung einer Ofenanlage kommen drei Arten von Messungen in Frage:

1. Die Messung der Temperaturen,
2. die Messungen von Druck und Zug,
3. die Prüfung der Zusammensetzung der Brenn- und Abgase.

Aus diesen Messungen lassen sich durch einfache Rechnungen die gesamten wärmewirtschaftlich nötigen Zahlen gewinnen. So können z. B. aus den Messungen der Druckdifferenzen in Gasleitungen die Mengen der durchströmenden Gase und aus den Zusammensetzungen der Brenn- und Abgase bei bekannter Analyse des Brennstoffs die jeweiligen Gasmengen errechnet werden¹.

Temperaturmessung. Die zur Messung der in der Emailindustrie auftretenden Temperaturen benutzten Meßgeräte lassen sich einteilen in:

1. Elektrische Thermo- und Pyrometer (Widerstandsthermometer und thermoelektrische Pyrometer),
2. optische Pyrometer,
3. Strahlungs-pyrometer.

Die elektrischen Widerstandsthermometer beruhen auf der Widerstandszunahme eines Metalldrahtes mit steigender Temperatur. Die Höhe der zu messenden Temperatur macht meist nur eine geringe Auswahl der verwendbaren Metalle möglich. In den meisten Fällen wird die Zunahme des Widerstands von Platin gemessen. Widerstandsthermometer verwendet man bis zu Temperaturen von etwas über 600°. Für höhere Wärmegrade bedient man sich der thermoelektrischen Pyrometer. Ihre Anwendung beruht auf der Messung der elektrischen Spannung, die in einem aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzten Element entsteht, wenn die Lötstellen sich auf verschiedener Temperaturhöhe befinden. Am häufigsten wird das Pyrometer nach Le Chatelier gebraucht, dessen Meßbereich bis zu etwa 1600° reicht.

Die optischen Pyrometer beruhen auf der Strahlung des sog. schwarzen Körpers, die nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur des Körpers wächst. Die Messung der Strahlung erfolgt nur im sichtbaren Bereich des Spektrums in Form eines Vergleichs mit der Lichtemission eines glühenden Metalldrahtes, dessen Temperatur durch Erhöhung des Heizstromes variiert wird.

Eine sehr einfache und rasch durchzuführende Messung von Temperaturen zwischen 900 und 2000° hat vor kurzem Naeser^{339a} beschrieben. Sie dürfte besonders in der Fabrikspraxis recht gut anwendbar sein. Ihr Prinzip beruht auf der Messung der Farbtemperatur des strahlenden Körpers, worunter man die Temperatur des (thermisch) schwarzen Körpers versteht, dessen Strahlung die gleiche Farbe besitzt, wie die des strahlenden Körpers. Die Messung erfolgt mittels des Verhältnisses zweier monochromatischer Intensitäten, z. B. der Farben Rot und Grün, die je nach der Temperaturhöhe in wechselndem Verhältnis von dem strahlenden Körper imittiert werden. Durch eine optische Kombination von zwei Farbkeilen mit verschieden starker Absorptionsfähigkeit

¹ Eine sehr übersichtliche Zusammenfassung aller Meßverfahren unter Verknüpfung derselben gibt Maurach in Dralle-Keppelers Handbuch „Die Glasfabrikation“ S. 300—389.

für Rot und Grün und einem Rot-Grün durchlässigen Filter wird der strahlende Körper anvisiert, und die Lage der Mischfarbe, in diesem Fall Weiß, bestimmt. Je nach der Höhe der Temperatur ändert sich die Intensität der farbigen Strahlung in bezug auf ihr Verhältnis und damit die Lage der Mischfarbzone. Durch Eichung mit einem schwarzen Strahler wird dieselbe für jede Temperatur festgelegt. Nach Angaben Naesers soll die Meßgenauigkeit zwischen 900 und $2000^{\circ} \pm 13^{\circ}$ betragen.

Bei den optischen Pyrometern wird nur der sichtbare Teil des Spektrums eines glühenden Körpers gemessen, bei den Strahlungs-pyrometern wird dagegen die gesamte Strahlung aufgefangen. Sie wird durch eine Sammellinse auf ein Thermo-element geworfen, das zur Erhöhung seiner Empfindlichkeit sich in einem mit Helium gefüllten Glasgefäß befindet. Die durch ein Millivoltmeter gemessene Thermokraft ist das Maß für die Größe der Strahlung und damit der Temperatur des Körpers.

Der Vorteil der auf Strahlungsmessung beruhenden Instrumente gegenüber den elektrischen Thermo- und Pyrometern beruht darauf, daß sie außerhalb der Meßstellen aufgestellt werden können und dadurch dem zerstörenden Einfluß hoher Temperaturen entzogen sind. Man mauert an den zu messenden Stellen des Ofens ein Glührohr aus feuerfester Masse ein, dessen Boden die Ofentemperatur annimmt und der Messung zugänglich macht.

Die Auswahl der Meßinstrumente, die Art der Messungen und die Wahl der Meßstellen erfordert eine Reihe wichtiger Überlegungen. Sie setzt die genaue Kenntnis der Ofenkonstruktionen, die Kenntnis der an den einzelnen Stellen verlaufenden Vorgänge wenigstens in großen Zügen voraus. Sie erfordert auch ungefähre Kenntnis der Höhe der für einzelne Vorgänge charakteristischen Temperaturen.

Druckmessung. Die Messung des Druckes bzw. Zuges ist notwendig bei den Luftzuführungsrohren zum Generator oder den Brennern des Ofens. Wichtig sind Zugmessungen am Abgaskanal des Ofens, den Rekuperatoren usw. Als Maß des Druckes oder Zuges werden Millimeter Wassersäule angegeben. Gewöhnlich mißt man den statischen Druck. Die Höhe desselben wechselt von einem Überdruck beim Eintritt der Primärluft in den Generator bis zu einem Unterdruck beim Eintritt der Rauchgase in den Fuchs.

Zur genauen Bestimmung der Mengen strömender Gase bedient man sich der Messung des Staudruckes, aus dessen Höhe sich die Stärke des Gasstromes leicht ableiten läßt³⁴⁰.

Als Druckmeßgeräte³⁴¹ verwendet man die einfachen Flüssigkeitsmanometer (U-Rohre), meist mit etwas angefärbtem Wasser gefüllt, oder für höhere Drucke die bekannten Federmanometer. Sehr geringe Druckunterschiede werden mittels Differentialzug- oder Druckmesser gemessen. Diese Instrumente beruhen darauf, daß zwei nicht mischbare Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewicht verwendet werden. Für einen Druckunterschied von 1 mm Wassersäule zeigt das Instrument bei einem spezifischen Gewicht von 1 resp. 0,8 der Flüssigkeiten,

eine Differenz von 5 mm, d. h. jede Druckdifferenz wird in fünfmal so großem Maßstab wiedergegeben. Die Druckmeßinstrumente können auch leicht zu registrierenden Apparaten umgebildet werden.

Analyse der Brenn- und Abgase. Als Maßstab für die Wirtschaftlichkeit der gesamten Ofenanlage dient die Zusammensetzung der Heiz- und Abgase. Je nach der Art der Vergasung läßt sich aus derselben Kohle, ja sogar im gleichen Generator, ganz verschieden zusammengesetztes Brenngas erzeugen. Schütthöhe, Art der Beschickung und Entschlackung, Winddruck und Dampfzusatz unter dem Generatorrost üben großen Einfluß auf die Zusammensetzung und damit auf den Heizwert des Generatorgases aus. Das Gas ist um so wertvoller, je mehr brennbare Anteile es enthält. Größere Mengen Kohlensäure bedeuten Verluste bei der Vergasung, denn ein Teil des ursprünglich gebildeten Brenngases ist bereits im Generator infolge Durchtritts von Luft bei zu niedriger Schütthöhe verbrannt oder aber der Generator geht zu kalt, so daß die an höhere Temperaturen gebundene Reduktion der Kohlensäure sich nur unvollkommen vollzieht. Ein 7% übersteigender Kohlensäuregehalt des Generatorgases aus Steinkohlen oder Briketts läßt darauf schließen, daß im Gange des Generators Störungen vorliegen. Höhere Gehalte als 13—15% Wasserstoff sind meist ein Hinweis auf zu hohen Dampfzusatz. Mit höherem Wasserstoffgehalt ist infolge zu kalten Ganges des Generators eine hohe Gasfeuchtigkeit sowie hoher Kohlensäuregehalt verknüpft. Die Zusammensetzung des Generatorgases gibt also schon ein Bild der Wirtschaftlichkeit der ganzen Gaserzeugungsanlage und ihres mehr oder minder rationellen Arbeitens. Bei Rekuperatoröfen, bei denen eine Vorwärmung auch des Brenngases durchgeführt wird, bedarf es auch gelegentlicher Untersuchungen desselben kurz vor dem Brenner des Ofens, da bei solchen Gasen, insbesondere wenn sie Teerdämpfe enthalten, durch Vercrackung derselben Änderungen des Heizwertes eintreten. Andererseits kann es auch durch vorzeitige Verbrennung im Rekuperator zu bedeutenden Einbußen an Heizwert kommen.

Die Analyse der Abgase gibt ein Bild von der Wirtschaftlichkeit der Verbrennung und läßt gleichzeitig Schlüsse ziehen über die Art derselben. Die Höhe der Anfangstemperatur ist abhängig von der Menge der zwecks Verbrennung des Gases zugeführten Luft. Sie ist am höchsten bei Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge und fällt um so weiter, je mehr überschüssige Luft man als Ballast in den Verbrennungsvorgang einführt. Neben der Temperaturhöhe wird auch der Charakter der gebildeten Flamme und die Art der Verbrennung durch einen Luftüberschuß beeinflusst. Die Flamme wird oxydierend. Bei Emailschmelzöfen ist es wohl durchweg nötig, mit solch oxydierender Flamme zu arbeiten. Luftüberschuß drückt die Flammenentwicklung

aber auch auf sehr engen Raum zusammen, die Flamme wird kurz, farblos und heißer. Es kommt zur Stichflammenbildung mit all ihren nachteiligen Wirkungen. Bei den Emails treten Übersmelzungen und damit Rückgang der Trübung ein. Deshalb muß der Luftüberschuß in mäßigen Grenzen (15—25 %) gehalten werden. Geht die Verbrennung unter Luftmangel vor sich, so vollzieht sich der Verbrennungsvorgang langsam und schleichend mit langer, rötlich gefärbter Flamme. Die Flamme wirkt reduzierend, was sich besonders bei bleihaltigen Emails außerordentlich störend bemerkbar macht. Meist scheidet sich noch Kohlenstoff ab, der die Schmelze „verraucht“, sich in das Schamotte-mauerwerk einlagert und zu dessen vorzeitiger Zerstörung führt. Bei Abscheidung größerer Mengen Kohlenstoff kommt es zur Verrußung der Feuerzüge und zur Verlegung der Gaswege. Selbstverständlich geht ein Teil des Heizwertes der Brenngase ungenutzt verloren. Die durch den Luftmangel verursachte unvollständige Verbrennung bewirkt ein Sinken der Ofentemperatur, das oft genug durch vermehrten Gas-zufluß auszugleichen versucht wird.

Die wirtschaftlichste Art der Verbrennung ist die mit geringstem Luftüberschuß. Derselbe läßt den Vorgang sich auf langem Raum vollziehen, so daß das Auftreten von Stichflammen vermieden wird und verhindert andererseits unvollständige Verbrennung. Der erzielbare Höchstgehalt an Kohlensäure ist bei verschiedenen Brennstoffen verschieden. Er beträgt z. B. nach Bunte³⁴² für Leuchtgas 12 %, für Mineralöl 15 %, für Steinkohle, je nach Zusammensetzung, ca. 18 %, für reinen Kohlenstoff 21 %. Ein niedriger Gehalt an Kohlensäure bei hohem Sauerstoffgehalt deutet auf Luftüberschuß und unwirtschaftliche Verbrennung hin. Andererseits gibt auch ein hoher Gehalt an Kohlensäure keinen zuverlässigen Maßstab für die Wirtschaftlichkeit der Verbrennung, da in solchen Fällen die Rauchgase verbrennliche Anteile enthalten können. Sauerstoffgehalt neben brennbaren Bestandteilen im Rauchgas deutet meist auf Undichtigkeiten im Ofenmauerwerk oder im Rekuperator und Abgaskanal hin. Die Durchführung der Untersuchungen von Heiz- und Rauchgasen erfordert die Beachtung wichtiger Gesichtspunkte bei der Entnahme der Gasproben. Nicht richtig gewählte Gasentnahmestellen können zu falschen Schlüssen und zu ganz verkehrten Maßnahmen führen. Die zur Gasanalyse notwendigen Apparate und die der Analyse zugrunde liegenden Vorgänge sind allgemein bekannt und brauchen hier nicht beschrieben zu werden³⁴³. Zwischen der Zusammensetzung eines Brennstoffes und der Analyse der aus ihm entstehenden Heiz- resp. Rauchgase herrschen bestimmte mathematische Beziehungen, die Neumann³⁴⁴ aufgestellt hat. Sie empfehlen sich besonders zur Kontrolle, ob die bei der Analyse gefundenen Werte in einem praktisch möglichen Verhältnis zueinander stehen.

Zur dauernden Betriebsüberwachung hat die Technik eine Reihe automatischer Rauchgasprüfer hervorgebracht, die bei guter Instandhaltung recht wertvolle Dienste leisten. Sie geben ein laufendes Bild von der Zusammensetzung der Gase und lassen Störungen des Ofenbetriebes schnell erkennen. Gelegentliche Nachprüfungen ihrer Angaben sind aber nicht zu umgehen. Insbesondere bei Aufstellung von Wärmebilanzen dürfen nur auf direkter Beobachtung beruhende Resultate Verwendung finden. Die automatischen Gasprüfer messen meist nur die durch Absorption der Kohlensäure entstehende Volumverminderung und registrieren dieselbe selbsttätig. Die bekanntesten Apparate dieser Art sind die Kohlensäureprüfer „Ados“, „Gefko“ und „Mono“. Auf physikalischen Grundlagen beruhen eine Reihe von Gasprüfern. So basiert der Apparat „Renarex“ auf der verschiedenen Dichte von Rauchgas und Luft, ein anderer auf verschiedener Zähigkeit von Kohlensäure und Luft³⁴⁵, während der Rauchgasprüfer von Siemens & Halske auf der geringeren Wärmeleitfähigkeit der Kohlensäure gegenüber Luft beruht. Brenngase werden vielfach auch auf Feuchtigkeit geprüft. Die ungünstige Wirkung des Wasserdampfes auf die Höhe der Flammentemperatur haben wir schon erwähnt. Aber auch ungünstige Einflüsse auf die Haltbarkeit des Ofenmauerwerks werden dem Wasserdampf zugeschrieben (vgl. aber auch den Einfluß des Wasserdampfes auf die Gasstrahlung).

Nach Angabe der emailtechnischen Literatur³⁴⁶ beträgt der Kostenanteil des Brennstoffes am Preis der fertigen Ware im besten Falle 3%. Den weitaus größeren Anteil nehmen die Löhne und Materialien ein. Man hat daher in den Emaillierwerken ganz berechtigterweise in erster Linie den lohnsparenden Maschinen, billigen Emailsätzen und Trübungsmitteln mehr Interesse entgegengebracht als den Bestrebungen auf Ersparnis an Brennmaterial. Aber nicht nur die Volkswirtschaft im allgemeinen, sondern auch die Emaillierwerke selbst sind an einer Brennstoffersparnis weit mehr interessiert, als es auf den ersten Blick scheint. Die Möglichkeit einer geringeren Lagerhaltung an Brennstoff macht einen Teil des Betriebskapitals für andere Zwecke frei und spart Zinsen. Der Transport geringerer Massen Heizmaterial erspart Transportlöhne und erfordert für Generatoren und Öfen weniger Bedienung. Die Steigerung des Wirkungsgrades der Öfen durch bessere Wärmeausnutzung bedingt ebenfalls ein Sinken der Lohnquote am fertigen Produkt; so wirkt sich die Rationalisierung der Wärmewirtschaft des Emaillierwerkes fast noch mehr indirekt als direkt aus. Nach meiner Schätzung wird der Anteil des Brennstoffes inklusive der zu seiner Beförderung aufzuwendenden Arbeitslöhne ca. 8—10% der Gestehungskosten des fertigen Produktes ausmachen. Er ist naturgemäß bei größeren Stücken, deren Herstellung verhältnismäßig wenig Arbeitslohn kostet, wie z. B. bei gußeisernen Poterie oder Badewannen, erheblich höher als bei Blechsortiment, das viel Handarbeit erfordert. Jedenfalls wird sich auch die im Gang befindliche wärmewirtschaftliche Rationalisierung im Gestehungspreis des Fabrikates merkbar auswirken.

Wärmebilanzen von Schmelzöfen oder Muffelöfen auf experimentell gewonnenen Daten beruhend, sind in der Literatur nicht zu finden.

Dagegen existieren auf dem Gebiet des Glasschmelzens die fundamentalen Arbeiten von Maurach und anderen Forschern. Sie dürften auch in hohem Grade für die Emailindustrie Geltung besitzen. So wird das im folgenden wiedergegebene Wärmestrombild eines Glaswannenofens (Abb. 31) auch in großen Zügen die Verteilung der Wärme im Emailschmelzofen ähnlicher Konstruktion darstellen, wenn auch anzunehmen ist, daß die Ausnutzung der Wärme in den Emailschmelzöfen infolge mangelhafterer Rückgewinnung der Abwärme gegenüber dem Glasschmelzofen zurückbleibt und wahrscheinlich nur etwa 8—10% gegenüber rund 13% beim Glaswannenofen beträgt.

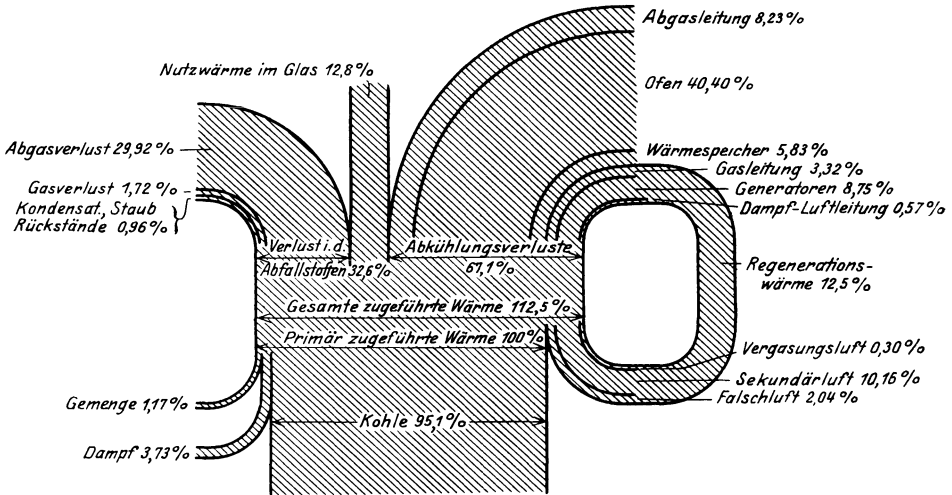


Abb. 31. Wärmestrombild eines Wannenschmelzofens für Tafelglas nach Maurach.

Bemerkenswert ist die außerordentlich geringe Ausnutzung der Wärme überhaupt, von der für die Schmelzung und den Wärmeinhalt des erzeugten Glases nur etwa $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{12}$ der insgesamt zugeführten Energie verbraucht wird. Die größte Verlustquelle ist die Strahlung des Ofens, durch die fast die Hälfte der gesamten erzeugten Wärme verloren geht. Man kann zwar diesen Strahlungsverlust durch Isolation stark herabdrücken und insbesondere in Amerika arbeitet man fast überwiegend mit isolierten Öfen. Als Isolationsmaterial kann Diatomeenerde oder Kieselgur verwendet werden. Die Isolation wird gewöhnlich zwischen dem feuerfesten und dem umgebenden Mauerwerk eingebaut. Die Wirkung solcher Isolierung zeigt sich nach Green³⁴⁷ darin, daß z. B. bei einer Ofentemperatur von 1350° ohne Isolation an der Außenseite des feuerfesten Mauerwerks eine Temperatur von 650° gemessen wurde, während mit Isolation an der gleichen Stelle eine Temperatur von 1030° herrschte. Nach einer Beobachtung von Killing und

Theis^{347a} läßt sich durch Isolation der Wärmeverlust durch Strahlung auf zwei Drittel seines Wertes ohne Isolation herabdrücken, so daß die Kosten der Isolierung schon innerhalb eines Jahres erspart sind. Andererseits ist man aber an der vollen Ausnutzung der Isolierung dadurch behindert, daß ein übermäßiger Wärmestau in der feuerfesten Auskleidung des Ofens, der insbesondere bei gewöhnlicher Schamotte zu Schmelzerscheinungen führt, vermieden werden muß. Es ist deshalb für isolierte Öfen stets besonders hochfeuerfestes Material, dessen Zusammensetzung in der Nähe der Mullitgrenze liegt, zu verwenden. Der Wärmeverlust durch die Abgase beträgt ungefähr 30% der gesamten Wärmemenge. Nach Dralle-Keppeler: Die Glasfabrikation, S. 382, verbraucht man für das Schmelzen von 1 kg Glasmenge, je nach Art des Glases, 0,6—0,9 kg Steinkohle. Bei einer Glasausbeute von 85% berechnet sich daraus auf 1 kg Glas ein Brennstoffbedarf von 0,7—1 kg Kohle. Es ist dies ungefähr die gleiche Zahl, mit der man bei den Wannensäulen der Emailierwerke vielfach auch noch rechnet. Bedenkt man aber, daß die Erhitzungstemperatur in den Emailschmelzöfen ziemlich weit unter den in der Glasindustrie üblichen bleibt, daß auch die Dauer der Schmelzung nicht an die Erhitzungsdauer eines Gemengesatzes in der Glasindustrie heranreicht, so müßten folgerichtig die Emailschmelzöfen einen erheblich geringeren Brennstoffbedarf aufweisen. Neuere Schmelzöfen, wie sie später beschrieben werden, haben auch beträchtlich geringeren Kohlenverbrauch, lassen also auf bessere Ausnutzungszahlen der Wärme schließen.

Beschreibung der Schmelzöfentypen. Die in der Emailindustrie gebräuchlichen Schmelzöfen lassen sich in drei verschiedene Gruppen einteilen:

1. Tiegelschmelzöfen, 2. Wannenschmelzöfen, 3. rotierende Schmelzöfen.

Tiegelöfen. Das Anwendungsgebiet des Tiegelofens ist vorzugsweise die Fabrikation der empfindlichen bleihaltigen Emails, die eine direkte Berührung mit Flammgasen nicht vertragen und insbesondere gegen Reduktion geschützt werden müssen. Auch die in geringen Mengen herzustellenden Schmuckemails und künstlerischen Emails werden ausschließlich in Tiegeln erschmolzen. Die Konstruktion dieser Öfen darf im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden. Die Beheizung erfolgt mittels Gas, und zwar bei kleineren Öfen mit Leuchtgas, bei größeren Einheiten mit Generatorgas. Die Tiegel sind mit einer Bohrung im Boden versehen, so daß das schmelzende Email dauernd abtropft. Bei Schmelzungen im Tiegel bedarf es einer intensiveren Durchmischung des Versatzes als beim Schmelzen in der Wanne, da ja beim Tiegel jede Möglichkeit des Durchmischens während des Schmelzprozesses fehlt. In den meisten Fällen muß auch das Durchschmelzen zweimal vor-

genommen werden. Bekannt und in der Praxis bewährt sind die Tiegelöfen der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, die in den verschiedensten Bauarten im Handel sind.

Den Wirkungsgrad eines Tiegelschmelzofens in bezug auf Wärmeausnutzung hat Otremba³⁴⁸ gelegentlich der Berechnung eines solchen Ofens mit 7% angenommen. Die Umrechnung der Verbrauchszahlen an Brennstoff ergibt einen Bedarf von ungefähr 50 kg Steinkohle pro 100 kg Email. Auf Grund der Rechnung wird folgende Gegenüberstellung von Wärmeerzeugung und Wärmeabgabe gegeben: Eingebrachte Wärme: Durch Brennstoff 96,53%, aus Rekuperation 3,47%. Verbrauchte Wärme: End- und Vergasungswärme 4,40%, Aschenfall 1,50%, Strahlungsverlust 22,99%, Rekuperation 3,47%, Abgasverlust 60,03%, nutzbare Wärme 6,81%. Es ist zu bemerken, daß dies nur auf Grund bestimmter Annahmen errechnete Zahlen sind. Ob sie auf der Basis eines exakten Versuches erwachsen sind, ist mehr als zweifelhaft. Jedenfalls ist der Strahlungsverlust viel zu niedrig, der Abgasverlust viel zu hoch angesetzt. Wahrscheinlicher dürfte für beide Verlustquellen ein Wert von etwa 40% der Gesamtwärme einzusetzen sein. Besonders auffällig ist auch der außerordentlich niedrige Wirkungsgrad der Rekuperation, der mit anderen Angaben der Literatur nicht in Einklang zu bringen ist.

Wannenöfen. Der Wannenofen bürgerte sich vor etwa 30 Jahren in der Emailindustrie ein. In seiner einfachsten Form besteht er aus einer rechteckigen Wanne aus feuerfestem Schamottmaterial, die in der Mitte eine Vertiefung und ein Abstichloch zum Ablassen des geschmolzenen Emails besitzt. Diese Grundform hat der Wannenofen bis auf den heutigen Tag beibehalten. Die Feuerung befindet sich an der Schmalseite, die Flammen schlagen über die Wanne und ziehen auf der gegenüberliegenden Seite ab. Der Ofen besitzt eine seitliche Arbeitsöffnung zum Durchkrücken der Schmelze. Das Einfüllen des Versatzes erfolgt durch eine in der Mitte der Decke angebrachte Einfüllöffnung. Die Gefahr der Verschmutzung des Emails ist bei Wannenöfen im allgemeinen höher als bei Tiegelöfen, doch ist die Leistung der Wannenöfen um ein Vielfaches größer als bei jenen. Bei hohem Zug des Ofens werden beim Einfüllen des Versatzes leicht Anteile mitgerissen und im Fuchs wieder abgelagert. Der Verbrauch an Kohle ist bei einfachen Öfen mit direkter Feuerung 2—4 kg Kohle pro Kilogramm Email. Die Halbgas- und Vollgasfeuerung mit Rekuperation hat aber bezüglich des Kohlenverbrauchs Wandel geschaffen. Immerhin finden sich noch Öfen, die pro Kilogramm Email etwa 1 kg Kohle verbrauchen. Die Gefahr der Verschmutzung der Emailschmelze durch Flugstaub und Ruß ist bei Halb- und Vollgasfeuerungen erheblich geringer geworden. Auch Reduktionen durch rauchiges Feuer gehören heute zu den Selten-

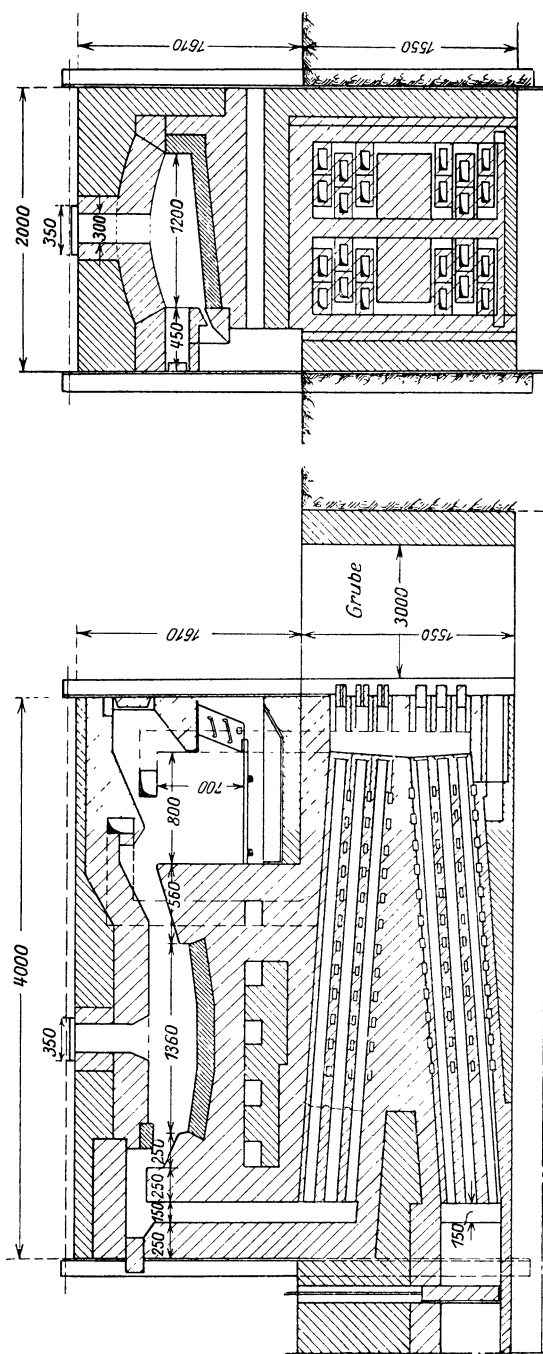


Abb. 32. Wannenschmelzofen mit Schrägrekuperation nach Gröner.

heiten. Es ist daher auch möglich, in modernen Wannenschmelzöfen ohne Gefahr Bleiemails zu schmelzen. Die Bauart eines Wannenschmelzofens neuerer Konstruktion ist aus nebenstehender Abb. 32 zu ersehen³⁴⁹. Der Kohlenverbrauch dieses Ofens soll 36 kg je 100 kg Email betragen. Es ist in der Veröffentlichung leider nicht gesagt, ob der günstige Brennstoffverbrauch nicht nur bei einem Leistungsverbrauch, sondern auch im laufenden Betriebe besteht. Allerdings werden auch in einigen amerikanischen Veröffentlichungen Kohlenverbräuche gleicher Größenordnung angegeben. Die Anordnung der Wannenschmelzöfen kann auch in Form von Doppelöfen³⁵⁰ geschehen, bei denen man die Möglichkeit besitzt, sowohl Grundals auch Weißemails gleichzeitig zu erschmelzen. Statt der Kohlenfeuerung, bei der immerhin noch gelegentlich Verunreinigungen der Email-

schmelze vorkommen können, verwendet man in neuerer Zeit in Amerika sehr ausgedehnt die Ölfeuerung. Sie hat den Vorteil einfacherer Bedienung und wesentlich geringeren Brennstoffverbrauches. Über Leistungen und Lebensdauer solcher Öfen macht Burt³⁵¹ einige Angaben. Ein Schmelzofen von 130/200 cm Wannenbodenfläche leistet pro Stunde ca. 150 kg fertiges Blechemail. Seine Lebensdauer schwankt je nach der Art des Emails zwischen 1000 und 2800 Schmelzen zu etwa 400 kg Gewicht pro Schmelze. Wannenöfen werden in neuerer Zeit mehr und mehr durch den

Rotierenden Emailschmelzofen ersetzt. Die ersten Öfen dieser Art erschienen in Amerika³⁵². Sie stellen liegende Revolver dar, die während des Schmelzens rotieren und anfänglich auch kippbar eingerichtet waren, doch hat sich diese komplizierte und kostspielige Konstruktion nicht durchzusetzen vermocht, zumal auch die Betriebskosten sehr hohe waren (70 kg Öl/100 kg Email). Erst seitdem die Firma Dr. Schmitz & Co., Barmen, ein Modell auf den Markt brachte, das in bezug auf Anschaffungspreis und Wirtschaftlichkeit des Schmelzens allen berechtigten Anforderungen genügt, findet der rotierende Ofen in steigendem Maße Eingang in die Emailindustrie. Abb. 33 (s. nächste Seite) gibt die Anlage eines solchen Ofens nach Zeichnungen der Firma Dr. Schmitz & Co. wieder. Er stellt im wesentlichen einen liegenden Zylinder dar, an dessen Vorderseite die Ölfeuerung eingebaut ist und aus dessen Rückseite die Rauchgase entweichen. In der Mitte des Mantels liegt die Einfüllöffnung für die Mischung und die Auslaßöffnung für das geschmolzene Email. Der Antrieb des Ofens erfolgt durch Elektromotor. Die Ölfeuerung wird mit Preßluft betrieben, so daß das Öl vollständig verbrennt. Die Ausfütterung des Ofens erfolgt entweder durch feuerfestes Mauerwerk aus Spezialsteinen oder bei den neueren Ausführungen mit kieselsäurereicher Stampfmasse. Der Vorgang des Schmelzens spielt sich folgendermaßen ab: Zunächst backt bei dem Einfüllen die Masse an den glühenden Ofenwänden fest, man dreht den Ofen etwas (60°), wodurch die Masse an der Seite zum Hängen kommt, die noch losen Teile fallen ab und rollen auf die tiefste Stelle des Ofens. Durch weiteres Drehen werden erst die leichter schmelzenden, später auch die schwerer schmelzenden Teile von dem Klumpen abgeschmolzen. In der Halbzeit des Schmelzens ist das Ganze eine zähe Masse, die von den oberen Teilen des jetzt regelmäßig rotierenden Ofens stalaktitenähnlich herabhängt. Durch das Gewirr dieser mehr oder minder starken Fäden schlägt die Flamme und bringt alles schnell zum Schmelzen. Ist die ganze Masse auf dem Boden angesammelt, so bewirkt ein noch ca. 10—20 Minuten dauerndes weiteres Rotieren sehr schnell die vollständige Durchmischung der Schmelze. Die Schmelzdauer für etwa 200 kg gewöhnliches Blechemail (ca. 250 kg Versatz) beträgt bei einem rotierenden

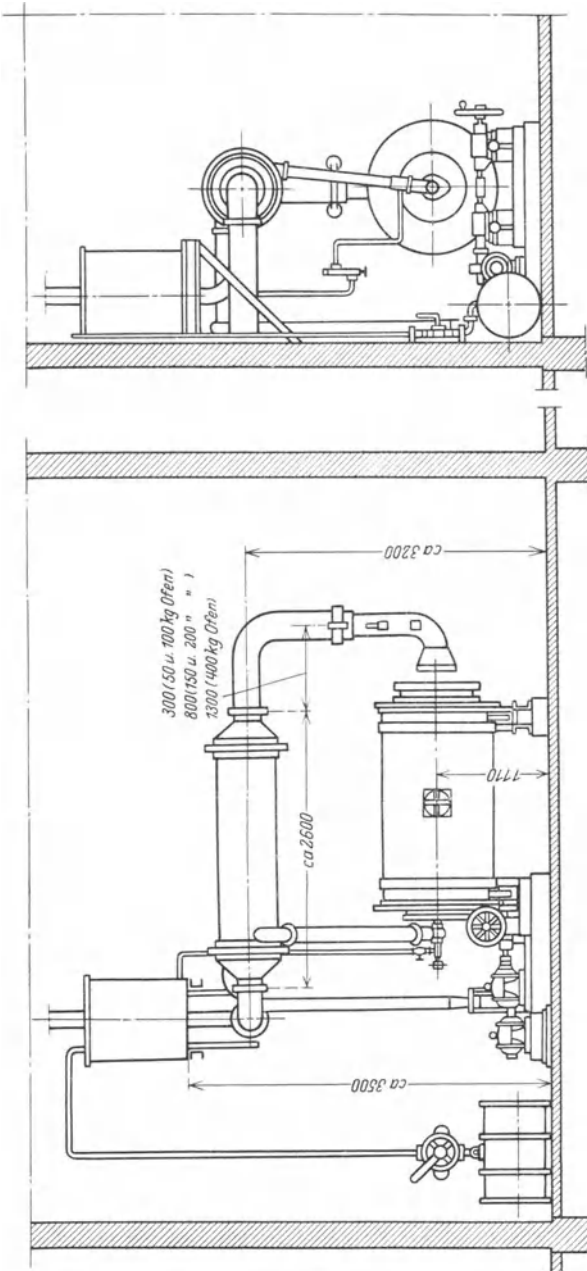


Abb. 33. Rotierender Emailschmelzofen System Dr. Schmitz & Co.

Ofen. System Dr. Schmitz & Co. ca. 60—80 Minuten. Der Verbrauch an Öl beträgt für 100 kg Email ca. 16—20 kg, je nach der Schmelzbarkeit des Versatzes. Eine amerikanische Veröffentlichung gibt allerdings etwas höhere Verbräuche für verschiedene Emails an. Nach vergleichenden Versuchen, die Vielhaber³⁵³ über die Wirtschaftlichkeit rotierender Schmelzöfen bei verschiedenen Schmelzgeschwindigkeiten angestellt hat, besitzt jene ein Optimum bei mittlerer Schmelzgeschwindigkeit, während allzu forciertes Schmelzen stets einen die Ersparnis an Lohn übersteigenden höheren Brennstoffaufwand erfordert. Auch bleihaltige Emails können in solchen rotierenden Öfen gefahrlos erschmolzen werden. Der Ölverbrauch für solche

Emails ist etwas niedriger und beträgt ungefähr 12—16 kg/100 kg Email.

Die mit dem rotierenden Ofen erschmolzenen Emails sind von vollständiger Reinheit, frei von Schamotte oder Eisenzunder, da sie mit

Eisen überhaupt nicht in Berührung kommen. Die Anheizdauer eines rotierenden Ofens ist sehr kurz und beträgt etwa $1-1\frac{1}{2}$ Stunden. Zur Bedienung genügt ein Mann, der nebenbei sogar noch das Abwägen und Mischen des Versatzes besorgen kann. Es ist selbstverständlich, daß man in größeren Werken für das Schmelzen von Grund- und Weißemail besondere Öfen verwendet. Ist man nur auf einen einzigen Schmelzofen angewiesen, so muß man denselben z. B. nach einer Grundschmelze mit einem Soda-Quarz-Gemisch ausschmelzen oder auf die Grundschmelze eine Schmelze für Grauemail folgen lassen. Im Grundschmelzofen können auch andere dunkle Emails, wie beispielsweise Schwarzemails, erschmolzen werden.

Das fertiggeschmolzene Email wird aus allen Öfen meist in Wasser abgelassen, granuliert. Das Verfahren erleichtert die spätere Zerkleinerung und ist fast allgemein üblich. Nur Schmuckemails und feine künstlerische Emails dürfen nicht in Wasser abgelassen werden. Das Abschrecken erfolgt in diesen Fällen durch Aufgießen auf gekühlte polierte Stahlplatten. Vielfach läßt man solche Emails aber auch direkt an der Luft erkalten. Hier und da ist es auch noch üblich, Puderemails ohne Granulation aus dem Ofen abzulassen. In diesen Fällen muß aber die sehr harte Schmelze vor dem Mahlen noch gekollert werden. Die Granalien werden zweckmäßig in Holzsilos aufbewahrt, wobei das anhängende Wasser abtropfen kann. Nur Pudergranalien werden vor der weiteren Verarbeitung getrocknet. Auf eine Mischung der aus den einzelnen Chargen des Schmelzofens stammenden Emails wird im allgemeinen verzichtet, trotzdem bekannt ist, daß diese einzelnen Chargen nicht ganz gleichmäßig ausfallen. Eine gute Mischung des Rohmaterials und insbesondere die Verarbeitung im rotierenden Ofen läßt aber diese geringen Ungleichmäßigkeiten nicht in Erscheinung treten. Die anschließende Mahlung beseitigt sie dann ziemlich restlos, so daß es einer Mischung der Granalien als solcher nicht bedarf.

Statt der Abkühlung durch Wasser, der ein ungünstiger Einfluß auf verschiedene Eigenschaften des Emails zugeschrieben wird (vgl. S. 61), haben Malinowski³⁵⁴ und Wiester³⁵⁵ Luftkühlung vorgeschlagen. Das Verfahren soll in verschiedenen amerikanischen Werken in Anwendung sein. Es besteht darin, daß man die aus dem Ofen ausfließenden Emailschmelzen beim Herabfallen aus der Abfallrinne von einem Preßluftstrom erfassen läßt, der die Schmelze in feine Schuppen und Fäden zerreißt und diese sofort in Vorratssilos hineinbläst. Man erspart bei diesem Verfahren z. B. bei den Puderemails die Kosten für nachheriges Trocknen. Aber auch sonst soll die Luftkühlung der Wasserkühlung überlegen sein. Luftgekühlte Emails sollen elastischer und widerstandsfähiger gegen Schlag und Stoß sein und auch dem Säureangriff in höherem Grade widerstehen. Die Mahldauer soll kürzer sein

bei geringerem Mühlenverschleiß. Außerdem sollen solche Emails weniger zur Blasenbildung neigen und Fischschuppen niemals bei ihnen aufgetreten sein. Die Angaben erscheinen durchaus glaubhaft, wenn man bedenkt, daß das langsamere Durchlaufen der bei allen Gläsern und Emails bestehenden Temperatur des Spannungsausgleichs eine Entspannung bewirkt und ganz andere Individuen im Glas entstehen läßt, als dies beim Abschrecken mit Wasser geschieht. Die entstandenen Gleichgewichte sind stabiler, die Assoziation der Moleküle hat sich im Glase wesentlich weiter vollzogen als es in der geschreckten Fritte möglich war. Ein Nachteil der Luftkühlung ist der große Raumbedarf des zerblasenen Emails. Um diesen Nachteil zu vermeiden, schlägt Athénstädt³⁵⁶ die sofortige weitere Zerkleinerung in einer Anordnung ähnlich der bei der Schlackenzerblasung nach dem Buderus-Verfahren³⁵⁷ üblichen vor.

4. Das Mahlen der Emails.

Das Mahlen erfolgt bei den im Naßverfahren aufzubringenden Emails stets unter Wasserzusatz, nur Puderemails werden trocken gemahlen. Bei der Naßmahlung gibt man zu den Emailgranalien einen Tonzusatz von 6—10%, bei den Grundemails außerdem noch Zusätze von Quarz und von 0,5—1% Soda und Borax. Die Zugabe letzterer Stoffe erfolgt angeblich, um das Rosten zu verhüten. Bei den Deckemails tritt zu dem Zusatz von Ton derjenige der Trübungsmittel resp. Farbkörper. Leider wird dem Vorgang des Mahlens, der in der Emailindustrie von außerordentlicher Bedeutung ist, häufig viel zu wenig Gewicht beigelegt. Man kümmert sich in manchen Werken weder um die Anzahl der Umdrehungen pro Minute noch um den Grad der Mühlenfüllung, noch um das Mühlenfutter und ähnliches. Und doch sollte es ganz allgemein bekannt sein, daß der Mahlvorgang auf die verschiedenen Eigenschaften des Emails, wie Elastizität, Auftragsfähigkeit und besonders auf die Trübung einen ganz wesentlichen Einfluß ausübt. Eine schlechte Trübung resp. geringe Ausgiebigkeit der Farbkörper wird häufig auf mangelnde Qualität derselben zurückgeführt, während das eigentliche Versagen nur in ungenügender Mahlung begründet ist. Auch die Verarbeitung des Emails hängt eng mit der Mahlung zusammen. Schlieren und andere Emailfehler haben nicht selten ihre Ursache in unrichtig durchgeführtem Mahlprozeß.

In den Anfängen der Emailindustrie wurden die Emails auf Steinmühlen, ähnlich denen in der Getreidemüllerei gebräuchlichen, gemahlen. Aber die einfachere Bedienung der Trommelmühlen, ihr geringerer Kraftbedarf und die niedrigen Unterhaltungskosten führten schnell zu einer völligen Verdrängung der alten Steinmühlen, die heute kaum

noch in irgendeinem Emaillierwerk zu finden sind, trotzdem die Mahlung auf diesen Mühlentypen besonders gut weiterzuverarbeitenden Emailschlicker hervorbringen soll.

Das Prinzip der Zerkleinerung des Mahlgutes auf der Trommelmühle besteht darin, daß das zu mahlende Gut auf der als Mahlbahn dienenden inneren Ausfütterung der Mühle entlanggleitet, wobei es von den ebenfalls auf dieser Bahn gleitenden Mahlkugeln zerkleinert wird. Die Ausfütterung der Mühlen besteht im allgemeinen aus Quarzitsteinen oder besser Hartporzellansteinen. Letztere sind vorteilhafter als Quarzit, weil sie dichter sind als dieser und regelmäßiger in der Form gehalten werden können. Gelegentlich werden auch noch andere keramische Massen als Mühlenfutter empfohlen. Als Mahlsteine sind meist 6—8 cm im Durchmesser messende Kugeln aus Hartporzellan im Gebrauch. Für gewöhnliche, insbesondere für Grundemails können auch Kugelflintsteine verwendet werden. Größere Steine als 8 cm zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da diese zu geringe Berührungsflächen gegeneinander zeigen und damit zu geringe Mahlwirkung haben. Zu große Steine greifen auch das Mühlenfutter stark an und bringen Teile desselben in das Email, wodurch dieses unter Umständen rau und matt wird. Die beste Mahlwirkung erzielt man, wenn Kugeln verschiedener Größe, deren Durchmesser zwischen 4 und 8 cm liegen, benutzt werden. Dadurch werden die Berührungsflächen zwischen den Steinen, die ja ebenfalls als Mahlf lächen dienen, größer und die Leistung der Mühlen wird erhöht. Es ist zweckmäßig, das Verhältnis der größeren zu den kleineren Steinen etwa wie 1:2 zu wählen³⁵⁸. Das Gewicht der Flintsteine resp. der Porzellankugeln soll das Gewicht des Mahlgutes bei kleineren Mühlen um mindestens 10%, bei größeren um 20%, übersteigen. Erhöhung des Steingewichtes bringt innerhalb gewisser Grenzen Erhöhung der Mühlenleistung, während eine zu geringe Steinmenge nicht nur erheblich längere Mahldauer, sondern auch gesteigerten Energieverbrauch bedingt. Die Abnutzung der Steine ist bei ununterbrochenem Betrieb der Mühlen recht beträchtlich. Nach Angaben aus der Praxis nimmt man ungefähr 1% des Gewichtes pro Woche an, und es ist daher von Zeit zu Zeit, spätestens am Ende jeden Monats, eine Nachkontrolle des Steingewichtes vorzunehmen, wobei das Manko durch Steine von 6 bis 7 cm Durchmesser auszugleichen ist. Bei dieser Gelegenheit sind auch alle zu klein gemahlene und zerschlagene Steine auszulesen. Die Abnutzung des Mühlenfutters ist bei richtiger Leitung des Mahlvorganges eine ganz gleichmäßige. Das Verlegen des Futters soll engfügig und mittels Zementmörtels erfolgen. Verkittung mit Wasserglas ist unbrauchbar, da dieses sich auswäscht und das Futter seinen Halt verliert. Vor der Neuingebrauchnahme einer Mühle ist dieselbe mit Abfallemail oder grobem Sand auszumahlen. Als Ausfütterung von Trommelmühlen,

an Stelle von Hartporzellan oder Quarzit, hat Dorst³⁵⁹ Gummi vorgeschlagen. Die Mahlung muß in diesem Fall im wesentlichen von der gegenseitigen Reibung der Mahlkugeln geleistet werden, deren Zahl, entsprechend der zu leistenden Mehrarbeit, erhöht werden muß. Erfahrungen mit solchem Gummifutter scheinen aber bis jetzt in der Praxis noch nicht vorzuliegen.

Die Leistung der Trommelmühlen ist je nach Größe und Umdrehungszahl verschieden. Sie hängt in erster Linie ab von dem Verhältnis des Mahlgutgewichtes zu der zur Verfügung stehenden Mahlfäche. Es ist klar, daß diese bei großen Mühlen ungünstiger ist als bei kleinen. Durch Vergrößerung des Gewichtes der Mahlsteine kann man zwar diesen Mangel zum Teil ausgleichen, aber trotzdem bleibt die Leistung der Mühlen relativ hinter derjenigen kleinerer Einheiten zurück.

Besondere Beachtung ist der Umdrehungszahl der Mühlen zu widmen. Bei zu großer Drehzahl kommt die Zentrifugalkraft gegenüber der Schwere zu stark zur Wirkung, das Mahlgut fliegt mit und gerät nicht zwischen Mahlbahn und Mahlsteine. Die Steine werden durch das Mahlgut bis zur höchsten Stelle mitgehoben und fallen dann auf die andere Seite der Mühle, wobei sie nicht nur selbst leicht zersplittern, sondern auch das Mühlenfutter beschädigen und abnutzen. Die Umdrehungszahl muß deshalb verhältnismäßig klein gehalten werden, und zwar ist sie um so kleiner zu wählen, je größer die Mühle ist. Auch der Füllungsgrad der Mühle ist auf Kraftverbrauch, Mahlwirkung und Abnutzung der Mühle von Einfluß³⁶⁰. Als Grundsatz für richtige Mühlenfällung gilt, daß die Mühle so weit gefüllt sein soll, daß oberhalb des Mahlgutes ein leerer Raum von 15—20 cm vorhanden sein muß. Zu vermeiden ist aber auch andererseits ein unvollständiges Füllen der Mühle. Die Steine schlagen in diesem Fall ohne Zwischenpolsterung durch das Mahlgut hart aufeinander, zersplittern und das Ergebnis ist meist ein mattes Email, das große Mengen abgemahlten Mühlenfutters und Steinsplitter enthält. Der Kraftverbrauch einer Mühle mit unvollständiger Füllung ist ein höherer als bei richtiger Füllung, da in letzterem Falle der Schwerpunkt mehr gegen die Mitte gelagert ist und es infolgedessen nicht der Überwindung zu großer Drehmomente bedarf. Die Menge des notwendigen Wassers differiert bei verschiedenen Emails etwas und beträgt durchschnittlich 35—40% des Gewichtes der Granalien. Das Mahlen in der Trommelmühle wird in Form des Dickmahls vorgenommen. Diese Art der Mahlung hat den Vorteil, daß das dicke Mahlgut besser an der Mahlbahn haftet, der Mahlwirkung der Steine also noch mehr ausgesetzt ist. Die erforderliche Kraft ist höher als bei Mahlungen mit mehr Wasser, doch ist die Mahldauer eine erheblich kürzere. Das Wasser darf bei Deck- und Farbemails nicht eisenhaltig sein. Es soll keine

größeren Mengen von Salzen, insbesondere Chloriden enthalten, da solche unter Umständen infolge ihrer Stellwirkung schädlich werden können.

Die folgende Tabelle enthält für einige gebräuchliche Mühlentypen die mahltechnisch wichtigen Daten.

Tabelle 22.

| | | | | |
|------------------------------------|-------|------|------|-------|
| Äußerer Durchmesser der Trommel mm | 650 | 1300 | 1600 | 1900 |
| Äußere Breite der Trommel mm . . . | 600 | 1000 | 1400 | 2000 |
| Umdrehungen/min | 45—55 | 25 | 19 | 13—18 |
| Kraftverbrauch PS | 0,25 | 0,5 | 2,5 | 4—5 |
| Leistung in 12 St. ca. kg. | 40 | 120 | 750 | 1400 |
| Trommelinhalt Ltr. | 90 | 180 | 1900 | 3600 |
| Steingewicht ca. kg | 50 | 130 | 900 | 1600 |

Die Vorschriften über die Mahldauer der einzelnen Emails lauten meist auf Einhaltung einer bestimmten Zeit. In amerikanischen Emailierwerken ist man teilweise von diesen Vorschriften abgegangen und schreibt die Anzahl der Mühlenumdrehungen vor, die man durch Zählwerke bestimmt³⁶¹.

Die Mahlfeinheit der Emails wird in den meisten Emailierwerken noch rein empirisch geprüft. Wenn der Emailschlicker beim Verreiben zwischen den Fingern unfühlbar ist, genügt die Feinheit. Diese Methode ist recht roh und läßt dem subjektiven Empfinden oft einen weiteren Spielraum als es im Interesse der Fabrikation richtig ist. Abschlämmprouben machen wohl bis zu einem gewissen Grade von diesem subjektiven Empfinden unabhängig, genügen aber zur Beurteilung der Mahlfeinheit auch nicht, da sie nur den nicht abschlämmbaren groben Rückstand zu bestimmen gestatten, über die Korngrößenverteilung im abgeschlämmtten Anteil aber keinerlei Aussagen machen. Aber gerade diese Verteilung der Korngrößen ist für manche Eigenschaften des Emails, z. B. für die Trübung, von größter Bedeutung. Geeigneter scheint die schon vor langer Zeit von deutscher Seite ³⁶² vorgeschlagene, in Amerika³⁶³ anscheinend weitgehend ausgebaute Prüfung der Emails durch die Siebanalyse zu sein. Das Prinzip derselben besteht darin, den Emailschlicker Siebe von verschiedener Maschenweite passieren zu lassen und die auf den einzelnen Sieben zurückbleibenden Anteile zu bestimmen. Meist genügt schon die Bestimmung mittels zweier Siebe, von denen das gröbere das Email restlos passieren läßt, während das feinere etwa 10% desselben zurückhält. Die Feinheit der Mahlung ist bei verschiedenen Emails ganz verschieden. Grundemails werden im allgemeinen gröber gemahlen, weil die Schmelzung sich bei diesen grob gemahlten Emails langsamer vollzieht, ihnen also gewissermaßen ein größeres Erweichungsintervall gibt. Nach Angaben der amerikanischen Literatur³⁶⁴ sollen sie auf einem Sieb von 600 Maschen pro Quadrat-

zentimeter bereits einen Rückstand ergeben. Bei Deckemails ist dagegen die Mahlfineinheit beträchtlich höher. Sie sollen ein 1600 Maschensieb noch restlos passieren und erst bei 2500 Maschen pro Quadratzentimeter einen Rückstand ergeben³⁶⁵. Bei diesen Emails fördert die feinere Mahlung die Schmelzbarkeit und erhöht den Glanz, außerdem die Elastizität. Auch Farbemails werden zur Erzielung gleichmäßiger und ausgiebiger Färbung recht fein gemahlen.

Nach D. R. P. 388902 kann die Mahlung bei Gegenwart von Dispersionsbeschleunigern bis fast zur völligen Kolloidalität der Massen getrieben werden. Nach den Angaben des Patentes sollen dadurch ganz außerordentliche Steigerungen des Deck- bzw. Färbevermögens hervorgebracht werden. Es ist aber andererseits auch bekannt, daß die Mahlung nicht übertrieben werden darf, weil sonst die Emails sich schlecht auftragen lassen und der Auftrag beim Trocknen leicht abblättert.

Die Form der Teilchen bei der Naßmahlung auf der Trommelmühle ist nach Shenton³⁶⁶ eine unregelmäßige und vieleckige. Angaben über die Form der Teilchen bei übermahlten Emails liegen leider nicht vor.

Der gemahlene Emailslicker stellt eine schwerflüssige Masse dar. Er wird meist durch ein Trichtersieb aus der Mühle ausgelassen, seltener durch Preßluft ausgedrückt.

5. Die Aufbewahrung und das „Altern“ des Emailslickers.

Der aus den Mühlen entnommene Schlicker läßt sich wohl direkt verarbeiten, wird aber in den meisten Werken erst etwa 48 Stunden oder noch länger ruhen gelassen. Grünwald³⁶⁷ empfiehlt sogar noch etwas längeres Ruhen, jedoch genügt im allgemeinen die vorher genannte Zeit vollständig. In der Ruheperiode gehen in der Emailmasse Veränderungen vor sich, die wir noch nicht genau kennen, die aber auf die Verarbeitbarkeit und die Eigenschaften des Emails günstig einwirken. Wolfram und Turk³⁶⁸ nehmen an, daß das Stehenlassen oder Altern der Emails eine Verkleinerung der Tonteilchen und damit eine Erhöhung der Quellung und Plastizität derselben unter dem Einfluß des Wassers bewirkt. Auch die Trübungsmittel sollen beim Stehen und Quellen Wasser aufnehmen. Wesentlich wichtiger erscheint aber doch der Einfluß der aus dem Email herausgelösten Elektrolyte zu sein. Nach den Arbeiten von Cook³⁶⁹ zeigen die Emails fast durchweg ganz beträchtliche Auslaugbarkeiten an Alkali und Borax, der nach den Angaben des genannten Autors bis zu Konzentrationen von 1,84% in der Lösung ansteigen kann. Auch aus den Untersuchungen anderer Autoren geht deutlich ein beträchtliches Steigen der Alkalität des Schlickers bei längerem Stehen hervor. Die Löslichkeit des Emails in bezug auf Alkali und Borax steigt mit wachsender Mahlfineinheit. Da mit dieser auch gewisse Verbesserungen der plastischen Eigenschaften

des Emailschlickers einhergehen, liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen gelöster Elektrolytmenge und Plastizität des Emails zu vermuten. In erster Linie ist an einen Einfluß der Elektrolyte auf das Tonkolloid zu denken.

Es ist aus den Arbeiten von Rohland³⁷⁰ bekannt, daß Alkali auf die kolloidalen Eigenschaften der Tone einen großen Einfluß ausübt, der sich in einer Verflüssigung derselben äußert. Diese Verflüssigung beruht auf verschiedenen Vorgängen, die nebeneinander her-, teilweise aber auch einander entgegenlaufen. Neben einer Verteilung, „Peptisierung“, der Tonteilchen infolge Aufladung mit OH' findet unter deren Einfluß eine Quellung statt. Die beiden Vorgänge bestimmen das schließliche Maß der Fließbarkeit und die Konsistenz des Schlickers. Im Gegensatz zum Vorgang der Peptisierung, die sich momentan vollzieht, ist der Vorgang der Quellung an eine gewisse Zeit gebunden. Auch der Auslagevorgang, der das für die Quellung notwendige Alkali schafft, bedarf nach früheren Ausführungen bei den Gläsern einer gewissen Zeit. Unter der Einwirkung des Alkalis verhältnismäßig geringer Konzentration wird der Emailschlicker beim Ruhen sahniger, leichter auftragbar und elastischer. Analog der Wirkung freien Alkalis ist auch diejenige der durch das Wasser aus dem Email gelösten Alkaliborate. Diese sind teilweise hydrolytisch gespalten, weisen also beträchtliche OH'-Konzentrationen auf. Sie wirken also auf Suspension und Quellung in dem bei Alkali beschriebenen Sinne. Es ist auch anzunehmen, daß Borax gewisse Neutralsalzwirkungen ausübt. Die OH' wirken außerdem suspendierend auf die Trübungsmittel, denn es ist z. B. bekannt, daß Zinnsäure durch Alkali leicht peptisierbar ist. Ebenso treten auch Quellungsvorgänge bei den Trübungsmitteln auf. Es ist daher vorauszusehen, daß auch die Trübung des Emails durch längeres Stehen des Schlickers günstig beeinflußt wird. Dies ist in der Tat auch der Fall. Allerdings bestehen auch noch andere Erklärungsmöglichkeiten für die Trübungszunahme durch längeres Ruhen des Schlickers.

Die Konsistenz des Emailschlickers wird in den meisten Werken nach rein subjektivem Gefühl bestimmt. Man erkennt an der Art des Abtropfens, ob die Masse für die Verarbeitung richtig ist oder ob sie zu sehr „steht“ oder ob sie „läuft“. In neuerer Zeit beginnt man die Konsistenz auch an Hand exakter physikalischer Messungen festzustellen. Besonders in Amerika machen sich solche Bestrebungen geltend und einzelne amerikanische Forscher haben auch recht beachtenswertes Material zu dieser Frage geliefert. Fusselbaugh und Sweely³⁷¹ haben das spezifische Gewicht des Schlickers als Kriterium für die gute Verarbeitbarkeit vorgeschlagen, indem sie gleichzeitig Siebanalysen desselben durchführen. Die Methode dürfte aber für den ins Auge gefaßten Zweck kaum brauchbar sein. Wichtiger sind die Methoden, die Auftragsfähigkeit durch Messung der Viskosität zu bestimmen. Zur Messung dieser Eigenschaft können verschiedene Methoden benutzt werden. Am geeignetsten scheint nach Angaben von Kohl³⁷² die Ausflußmethode zu sein. Die Methode der Messung von Ausflußgeschwindigkeiten durch Kapillaren^{372a} hat auch Cooke³⁷³ angewendet, der bis jetzt die einzig brauchbaren Resultate auf diesem Gebiete erzielt hat. Nach seinen Angaben ist die Fließgrenze sowohl als auch die Beweglichkeit des Schlickers

durch Wasser und Tonzusatz stark beeinflussbar. Erhöhte Temperatur läßt zwar die untere Grenze der Fließbarkeit unbeeinflusst, erhöht aber die Beweglichkeit des Schlickers. Die Methode der Ausflußgeschwindigkeit durch Kapillaren wäre nach Harrison³⁷⁴ bei geeigneter Durchbildung sicher auch imstande, als Betriebskontrollmethode zu dienen.

Wird ein Email mit zu viel Wasser angesetzt, so ist der entstehende Schlicker zu dünn, das Email „läuft“. Aber auch ohne zu großen Wasserzusatz kommt solches Laufen des Emails vor. Zu kurzes Mahlen führt häufig infolge zu geringer kolloidaler Eigenschaften des Tones zum „Laufen“. Noch größer ist der Einfluß des Schmelzens. Halbgeare Schmelzen stehen nach dem Mahlen infolge der vermehrten Löslichkeit der nicht verglasten Alkalioxyde meist sehr stark. Überschmolzene Massen, die nur sehr geringe Alkali- und Boraxlöslichkeiten zeigen, stehen meist schlecht. Ebenfalls schlecht stehen boraxarme und fluorarme Emails. Solche pflegen meist so zu laufen, daß sie kaum auftragfähig sind. Säurefeste Emails, die naturgemäß sehr geringe Wasserauslaugbarkeit zeigen, können vielfach überhaupt nicht im nassen Auftrag aufgelegt werden, sie sind nur nach dem Puderverfahren verarbeitbar. Aber auch im regelrechten Fabrikationsgang kommt es manchmal scheinbar ohne jede Ursache zum „Laufen“ der Emails. Die Art des Tons, die noch undurchsichtigen Vorgänge beim Schmelzen, können den Fehler herbeiführen. Um die Emails zum „Stehen“ zu bringen, greift man in solchen Fällen zu den sog. Stellmitteln³⁷⁵. Die Stellwirkung dieser Stoffe äußert sich in einer Verdickung des Emailslickers, die bei den verschiedenen Mitteln verschieden stark ist und unter Umständen so weit gehen kann, daß der gesamte Schlicker zu einer steifen, unbeweglichen Masse erstarrt.

Es ist noch nicht bekannt, auf welchen Vorgang diese Stellwirkung zurückzuführen ist. Man begnügte sich meist mit dem Hinweis auf physikalisch- resp. kolloidchemische Vorgänge³⁷⁶. Nach Ansicht einiger amerikanischer Forscher, die Poste³⁷⁷ wiedergibt, soll die Ansteifung durch eine Verminderung der OH' im Emailschlicker herbeigeführt werden. So glaubt z. B. Staley³⁷⁸, daß die Stellwirkung des Magnesiumsulfates darauf zurückzuführen sei, daß unlösliches Magnesiumhydroxyd ausfällt und damit die Alkalität des Schlickers herabgesetzt wird. Dieser Annahme verminderter Alkalität kann für das Stellen mit Magnesiumsulfat und Ammoniumchlorid die Berechtigung nicht abgesprochen werden. Magnesiumsulfat fällt eine seiner Konzentration entsprechende Menge OH' als Magnesiumhydroxyd aus, dessen Löslichkeit in dem alkalischen Schlicker ganz zu vernachlässigen ist. Beim Stellen mit Ammoniumchlorid wird die Menge der OH' bestimmt durch das Dissoziationsgleichgewicht: $(\text{NH}_4)\text{OH} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)^+ + \text{OH}'$, und die Rechnung ergibt, daß beim Stellen eines Schlickers, der in bezug auf OH' eine Normalität von 0,025 aufweist (entsprechend 1%₀₀ NaOH), mit 10 cm³ einer *n*/1-Ammoniumchloridlösung die Normalität an OH' auf 0,015 zurückgeht, da das obige Dissoziationsgleichgewicht bei nahezu 100% des undissoziierten Ammoniumhydroxydes liegt. Die Hypothese, daß das Stellen auf einer Verringerung der OH' beruht, hat zur Voraussetzung, daß die Kurve, welche den Einfluß der Peptisierung der Emalkolloide als Funktion der OH'-

Konzentration angibt, einen anderen Verlauf nimmt als die Kurve, welche den funktionellen Zusammenhang zwischen Quellung und OH'-Konzentration kennzeichnet. Liegen die beiden Kurven z. B. so, wie sie in der Abb. 34 angenommen sind, so ist ein Maximum der Zähigkeit bei niedriger OH'-Konzentration erklärbar und aus der Viskositätskurve ersichtlich. Es wird mit Bestimmtheit anzunehmen sein, daß die Beziehungen zwischen Peptisierung und OH'-Konzentrationen andere sein werden als diejenigen zwischen Quellung und OH'-Konzentration. Auch im zeitlichen Verlauf sind beide Vorgänge ganz verschieden. Man muß aber auch beim Emailschlicker in Betracht ziehen, daß eine einfache Übertragung der Verhältnisse vom Tonschlicker, wo sie von Neubert^{378a} eingehend untersucht wurden, nicht ohne weiteres angängig ist. Denn beim Emailschlicker liegen neben dem Tonkolloid noch andere kolloidale Körper, wie z. B. die Trübungsmittel und Kieselsäure, vor. Wenn auch anzunehmen ist, daß der Einfluß der Stellmittel auf das Tonkolloid überwiegend ist, so ist doch nach den Untersuchungen von Scripture³⁷⁹ und auch von Cook³⁸⁰ eine Stellwirkung auf die anderen Kolloide des Schlickers unzweifelhaft. Die Stellwirkung beim Emailschlicker muß also in einem Zusammenwirken der Einflüsse auf die verschiedensten Kolloide bestehen. Die Erscheinung, daß das Stellen einer gewissen, wenn auch kurzen, Zeit bedarf, erklärt sich dadurch, daß der Quellvorgang nach allen bisherigen Beobachtungen ein langsam verlaufender Prozeß ist, dessen Gleichgewichtseinstellung eine gewisse Zeit nötig hat. Auch die Tatsache, daß die stellende Wirkung nach einiger Zeit nachläßt, der Emailschlicker wieder in die alte dünnflüssige Konsistenz zurückfällt, ist durch die Zunahme der OH'-Konzentration infolge fortschreitender Auslaugung des Emails erklärbar. Schwieriger zu verstehen ist nach obiger Hypothese die Stellwirkung von Soda und Borax, außerdem die Tatsache, daß schlecht verschmolzene Fritten außerordentlich stark stehen. Es müßten, um dieser Tatsache gerecht zu werden, mindestens mehrere Zähigkeitsmaxima angenommen werden. Oftmals ist aber auch die Abnahme der OH'-Konzentration rechnermäßig so gering, daß man eine so hohe Zähigkeitsänderung damit nicht begründen kann. Zu denken wäre auch an eine katalytische Beschleunigung des Quellvorganges durch gewisse Neutralsalze oder bestimmte Ionen. Jedenfalls besteht das Stellen in einem Zusammenwirken verschiedenster kolloidchemischer Prozesse und kann auf Grund einer einzigen Hypothese kaum erklärt werden.

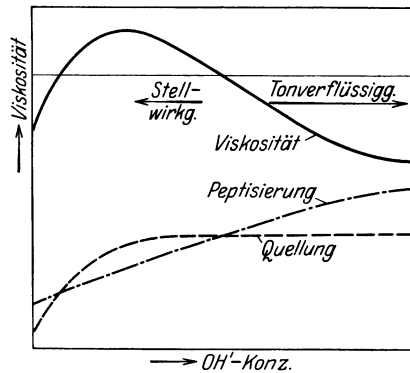


Abb. 34.

Als Stellmittel kommen ausschließlich Elektrolyte in Betracht, und zwar vorzugsweise Chloride und Sulfate des Magnesiums und Ammoniums, lösliche Karbonate, gelegentlich auch Nitrate und Borax. Auch das auf S. 80 erwähnte Kalziumborat übt nach neueren Untersuchungen kräftige Stellwirkungen aus. Die gebräuchlichsten Stellmittel sind Magnesiumsulfat und Ammoniumchlorid. Wie wir früher gesehen haben, kann das Einbringen von Sulfaten den Emails insofern gefährlich werden,

Als Stellmittel kommen ausschließlich Elektrolyte in Betracht, und zwar vorzugsweise Chloride und Sulfate des Magnesiums und Ammoniums, lösliche Karbonate, gelegentlich auch Nitrate und Borax. Auch das auf S. 80 erwähnte Kalziumborat übt nach neueren Untersuchungen kräftige Stellwirkungen aus. Die gebräuchlichsten Stellmittel sind Magnesiumsulfat und Ammoniumchlorid. Wie wir früher gesehen haben, kann das Einbringen von Sulfaten den Emails insofern gefährlich werden,

als sie durch Abscheidung auf der Oberfläche leicht zum Mattwerden führen. Allerdings ist der Verbrauch an Bittersalz der kräftigen Stellwirkung wegen so gering, daß ein nachteiliger Einfluß auf den Glanz nur in den seltensten Fällen zu befürchten ist. Magnesiumsulfat wird in erster Linie zum Stellen von Deckemails benutzt. Man wendet es meistens in 5 proz. Lösung an. Ebenso wie bei Magnesiumsulfat besitzt auch das Ammoniumchlorid schon bei Zusatz geringer Mengen außerordentlich kräftige Stellwirkung. Es hat außerdem den Vorteil leichter Verflüchtigung schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Seine Hauptanwendung findet es ebenfalls beim Stellen der Deckemails. Soda und Borax können sowohl zum Stellen von Grundemails als auch zum Stellen von Deckemails dienen. Beide üben eine ziemlich kräftige Wirkung aus, die allerdings an diejenige von Bittersalz und Salmiak nicht herankommt. Sie haben aber vor ersterem den Vorteil absoluter Unschädlichkeit. Außer den genannten Stellmitteln werden gelegentlich auch Natriumazetat, Natriumthiosulfat, sowie für Grundemails Kobaltnitrat benutzt. Nicht zu verwechseln mit dieser Stellwirkung ist die bei Anwendung von Magnesiumoxyd als Mühlenzusatz auftretende Verdickung des Emailschlickers. Dieselbe kommt dadurch zustande, daß das Magnesiumoxyd selbst kolloidbildend wirkt. Einen Vergleich der Stellwirkung verschiedener Salze in quantitativer Hinsicht hat Otremba³⁸¹ versucht. Der Zusatz von Stellmitteln wurde von ihm bei verschiedenen Emails so lange gesteigert, bis die untere Fließbarkeitsgrenze erreicht war. Von Bittersalz und Salmiak bedurfte es zum genügenden Stellen geringer Zusätze, die im allgemeinen zwischen 0,4 und 0,6% lagen. Die Stellwirkungen sind also so stark, daß es bei Anwendung dieser Stellmittel besonderer Vorsicht und Übung bedarf. Für Soda liegt der wirksame Zusatz bei 2,5%, für Borax bei 5%. Zwischen der Wirkung von Soda und Borax liegt diejenige von Natriumsulfat und Natriumchlorid. Man muß sich bei der Betrachtung der Resultate darüber klar sein, daß es sich um Bestimmungen mit einem und demselben Ton handelt und auch die Emails nicht allzu verschieden waren. Die Beeinflussung anderer Tone und anderer Emails kann auch eine andere Reihe in der Wirksamkeit der Stellmittel zeigen. So weisen beispielsweise Bestimmungen über die Verflüssigung von Kaolinen, die Pfaff und Krause³⁸² durchgeführt haben, für die Wirkung von Soda und Borax die umgekehrte Reihenfolge auf.

Noch nicht untersucht ist der Einfluß des Stellens auf die Trübung der Emails. Aus der Tatsache, daß gewisse Farben beim Stellen intensiver werden, also geringere Abmischungen nach Weiß zeigen, könnte geschlossen werden, daß auch die Trübung durch das Stellen eine Veränderung erfährt. Es ist auch nicht anzunehmen, daß der die Kolloide

so stark beeinflussende Vorgang des Stellens ohne jede Wirkung auf die Trübung bleiben sollte.

Das Stellen der Emails ist eine schwierige Aufgabe und sollte in Emailierwerken nur von dem Meister und nur in Notfällen vorgenommen werden. Ganz verfehlt ist es, das Stellen des Schlickers den Arbeitern zu überlassen. Oftmals kommt es vor, daß von Unerfahrenen zu stark gestellt und die Masse dann wieder mit Wasser verdünnt wird. In solchen Fällen werden zu geringe Mengen des Schlickers aufgetragen, was bei Deckemails meist einen Rückgang der Trübung bedeutet. Die Gegenstände erfordern einen nochmaligen Auftrag, also erheblichen Mehraufwand an Arbeit und Brennmaterial. Das falsche Stellen täuscht auch Fehler vor, die manchmal bei ganz anderen Operationen völlig ergebnislos gesucht werden und zu falschen Maßnahmen führen können. Bei richtigem Arbeitsgang bedürfen richtig zusammengesetzte Emails kaum des Stellens. Bei Farbemails, die oft nur geringe Zusätze von Ton erhalten, muß dagegen, um die Auftragsfähigkeit des Emails sicherzustellen, bisweilen zu Stellmitteln gegriffen werden. Nicht alle Emails vertragen die Anwendung von Stellmitteln, so sind beispielsweise manche Farben, wie Feuerrot, Eisenoxyd, sehr empfindlich gegen stellende Zusätze. Solche Emails werden durch Stellmittel oft mißfarbig. Andere Farben werden dagegen durch die Anwendung von Stellmitteln in ihrem Feuer wesentlich erhöht.

Das Mahlen der Granalien für Puderemails erfolgt nach dem Trocknen derselben ebenfalls auf Trommelmühlen. Selbstverständlich wird ein Wasserzusatz nicht gegeben. Für diesen Mahlvorgang gelten die gleichen Gesichtspunkte, die schon bei der Naßmahlung entwickelt wurden. Erfahrungsgemäß sind die für das trockene Mahlen aufzuwendenden Kräfte höher als bei nasser Mahlung. Entsprechend den Untersuchungen von Groß und Zimmerley^{382a} dürfte die für die Zerkleinerung aufzuwendende Gesamtenergie dem Gesetz von Rittinger folgen, nach welchem die Zerkleinerungsarbeit der Oberflächenzunahme des Mahlgutes proportional ist. Die Mahlung erfolgt so weitgehend, daß die Emails die Pudersiebe (ca. 400 Maschen/cm²) restlos passieren. Eine weitere Kontrolle der Mahlfeinheit findet meist nicht statt, wäre aber sicher erwünscht, da die Schmelzbarkeit auch im trockenen Zustand von der Mahlfeinheit beeinflußt wird. Nichtgranulierte Emails sind in der Regel außerordentlich hart und werden vor dem Feinhahlen auf dem Kollergang vorgebrochen. Die Trommelmühlen zur Pudermahlung sind mit einem Staubmantel umgeben, der die Belästigung der Umgebung durch Staub verhindert und Verluste an Email hintanhält.

III. Die Herstellung emaillierter Gegenstände.

Der Emaillierung unterliegen in erster Linie Gebrauchsgegenstände aus Eisenblech oder Gußeisen. Die Emaillierung kupferner Geschirre ist kaum mehr üblich. Die Verwendung des Emails bei anderen Metallen beschränkt sich außer auf die Darstellung von Zifferblättern im wesentlichen auf die Zwecke des Schmuckes. Die dazu benutzten Verfahren sollen im Anschluß an die Eisenemaillierung besprochen werden.

A. Blechemaillierung.

1. Rohmaterial.

Die Blechemaillierung nahm ihren Aufschwung, als es in den sechziger Jahren gelang, durch Erfindung des Siemens-Martin-Ofens ein schlackenfreies Flußeisen zu erhalten, das bereits so kohlenstoffarm war, daß die bei den älteren Schweißeisens stets auftretende Bläschenbildung unterblieb. Aber erst die im Jahre 1887 gemachte Erfindung des basischen Siemens-Martin-Prozesses gestattete das für die moderne Formgebung, insbesondere für das Tiefziehen notwendige weiche Flußeisen zu erzeugen. Als Beispiel für die Zusammensetzung eines geeigneten Stanzbleches in bezug auf Gehalt an fremden Beimengungen sei folgende gegeben^{382b}: C = 0,075%, Mn = 0,45%, P = 0,022%, Cu = 0,032%, Si = Spuren. Als Zusammensetzung eines englischen Stanzbleches gibt Kraze³⁸³ an: C = 0,075%, Mn = 0,45%, P = 0,016%, Cu, Si = Spuren. Das in den Emaillierwerken heute verarbeitete Blech ist ausschließlich Flußeisenblech. Amerikanische Abhandlungen sprechen dagegen meist von „Stahlblech“. Der Unterschied in der Bezeichnung liegt nur in verschiedener Bedeutung des Wortes „Stahl“, unter dem man in außerdeutschen Ländern jedes schmiedbare Eisen versteht, das beim Abkühlen das Martensitfeld durchläuft. Als Beispiel eines solchen „Stahlbleches“ sei die Zusammensetzung eines in Amerika³⁸⁴ vielfach verwendeten genannt: C < 0,1%, Si < 0,1%, Mn = 0,06—0,4%, P = 0,03—0,09%, S = 0,04—0,05%. Auch in Deutschland werden gelegentlich emaillierte „Stahlblech“waren angeboten, doch ist die Bezeichnung nach der bei uns üblichen Definition des Stahles unrichtig. Alles technische Eisen bis zu einem Gehalt von 0,95% C besteht im nicht gehärteten Zustand aus einem Gemisch von α -Eisen und Perlit, dem Eutektikum zwischen α -Eisen und Zementit (Eisenkarbid). Unsere Stahlsorten, die mehr als 5—7% Zementit enthalten, bedingen bei der Temperatur des Emaillierens bereits eine Reaktion des Zementits wahrscheinlich mit der Kieselsäure des Emails und als Folge derselben ein blasiges, nicht haftendes Grundemail. Die Emaillierung höher gekohlter Eisensorten ist nur dann durchzuführen,

wenn der Kohlenstoff nicht in Form von Zementit vorliegt, sondern wie z. B. in Gußeisen in elementarer Form eingelagert oder an andere Elemente, wie z. B. Silizium, gebunden ist. Das Haupterfordernis, das an ein für Emailierzwecke zu benutzendes Blech gestellt wird, ist ein hohes Maß von Zähigkeit. Kraze gibt als Zerreißfestigkeit in der Längsfaser 26,6 kg/mm², in der Quersfaser 22,5 kg an. Da die Bleche aus größeren Gublöcken in rotglühendem Zustand gewalzt werden, darf das Eisen nicht rotbrüchig sein, d. h. der Gehalt an Schwefel muß sehr nieder liegen. Noch weniger darf das Eisen zum Kaltbruch neigen, der durch zu hohen Phosphorgehalt bedingt wird. Die verlangte Zähigkeit wird durch niederen Kohlenstoffgehalt sowie durch Abwesenheit jeglicher Schlackeneinschlüsse gewährleistet.

Die Entfernung von Schwefel, Phosphor und Mangan erfolgt durch Verschlackung derselben durch basische Zuschläge. Hoher Kohlenstoffgehalt wird durch Oxydation auf den gewünschten Grad herabgesetzt. Dabei muß ein Überschuß von Sauerstoff vermieden werden, denn das durch Oxydation gebildete Eisenoxydul schiebt sich zwischen die Ferritkristalle und macht das Eisen faulbrüchig. Bleiben in den gegossenen Blöcken noch Gasblasen sitzen, so werden diese mit ausgewalzt, so daß das entstehende Blech von feinsten Poren durchsetzt ist. An den Grenzflächen der Poren finden sich vielfach die fremden Bestandteile des Eisens ausgesieigert. Solche Bleche sind zum Emaillieren ungeeignet. Es sind deshalb vor dem Auswalzen die blasenreichen Eingußstellen der Blöcke, die sog. Lunker, zu entfernen.

Die Herstellung der für das Emaillieren benötigten Bleche erfolgt derart³⁸⁵, daß die durch Vergießen des im Siemens-Martin-Ofen entkohlten Eisens erhaltenen Ingots zunächst zu Brammen und Platinen vorgewalzt werden. Diese sind das eigentliche Rohmaterial für die Herstellung der Feibleche. Die Brammen müssen eine glatte und unverzunderte Oberfläche besitzen, der Zunder muß also vor dem Verwalzen auf Blech durch Säurebeizung entfernt werden (Dekapieren). Das Auswalzen zu Blech erfolgt als Kalt- oder Warmwalzung. Bis zu Blechstärken von 1,5—3 mm wird kalt gewalzt, unter 1,5 mm werden die Bleche warm gewalzt. Beim Auswalzen zu dicken Blechen ist in der Regel nur ein einziger Durchgang, beim Auswalzen zu dünneren Blechen eine mehrmalige Passage der Walzenstraße mit dazwischenliegender Aufwärmung des Walzgutes erforderlich. Die Walzung dünner Feibleche erfolgt in mehrfachen Lagen unter zeitweiliger Wiederanwärmung der Bleche. Für die Zwecke der Emailindustrie werden die gewalzten Bleche nochmals einer besonderen Oberflächenreinigung zur Entfernung des Walzunders unterzogen, indem sie in einem auf 60—65° erhitzten Schwefelsäurebad gebeizt werden (doppelt dekapierte Bleche).

Durch das Walzen bei niederer Temperatur erleidet das Gefüge des Eisens durch Verschiebung der Eisenkristallite eine tiefgreifende Umgestaltung³⁸⁶. Die Einzelkristalle verschieben sich nach verschiedenen Richtungen längs ihrer Gleitflächen, wobei sie sich auch in verschiedener Weise drehen. Das Material wird dadurch härter und spröder, und diese Sprödigkeit muß durch Ausglühen wieder beseitigt werden. Alle Feibleche (unter 3 mm Stärke) werden ausgeglüht. Das Glühen erfolgt entweder im offenen (reduzierenden) Feuer oder in besonderen Glühkisten unter Luftabschluß. Die Glühtemperatur beträgt 850°, die Glühzeit muß so lange ausgedehnt werden, bis die Rekristallisation des Eisens sich restlos vollzogen hat. Das Glühen darf andererseits auch nicht bei zu hoher Temperatur

durchgeführt werden, da infolge Bildung zu grober Kristallite erneute Sprödigkeit des Eisens eintritt. Die Veränderungen, die durch ungleichmäßiges Glühen auf das Gefüge und die Korngröße der Ferritkristalle ausgeübt werden und die zu Rissen im Blech führen können, sollen durch Glühen in flacher Packung³⁸⁷ beseitigt werden.

Die geglühten und doppelt dekapierten Bleche stellen das hauptsächlichste Rohmaterial für die Emailindustrie dar. Nach dem Glühen werden sie nochmals kalt gewalzt, „dressiert“. In neuerer Zeit werden, besonders in Amerika, solche Bleche aus sehr reinem Siemens-Martin-Eisen hergestellt, das als „Armco-Ingot-Iron“ bezeichnet wird. Es ist nicht bekannt, ob die Heißbrüchigkeit dieser sehr reinen Eisensorten sich nicht störend bemerkbar macht. Die Stanz- und Falzbleche der verschiedenen Walzwerke sind in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften meistens etwas verschieden. Die Eignungsprüfung erfolgt gewöhnlich mittels der Biegeprobe: Aus der Anzahl der Biegungen, die das Blech ohne Zerreißen aushält, wird auf die Zähigkeit geschlossen. Daneben erfolgt noch die Prüfung auf Ziehtiefe, die für Emaillierwerke besonders wichtig ist. Sie geschieht durch Messung der Eindringtiefe einer Kugel bis zum Reißen des Bleches.

Eine ganze Reihe von Fabrikationsschwierigkeiten und Emailfehlern hat ihre Ursache bereits im Blech. Überglühen, d. h. Erhitzen bei zu hoher Temperatur, ruft Sprödigkeit und Bruch bei der Verarbeitung der Bleche hervor. Zu hohe Gehalte an Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff bedingen Seigerungserscheinungen, die Elemente sammeln sich in der Mitte der Blöcke und bilden spröde Stellen, die das Blech bei der späteren Verarbeitung reißen lassen. Einschlüsse von Schlacken sowie von Eisenoxyd bewirken ebenfalls lokale Sprödigkeit und Zerreißen beim späteren Verarbeiten der Bleche. Oberflächliche Schlackeneinschlüsse können zwar durch Abschleifen entfernt werden, doch wird dadurch die Blechstärke beeinträchtigt und das Blech bricht an diesen Stellen beim Ziehen durch. Aber nicht nur auf die Formgebung der Bleche, auch auf die später aufzulegenden Emails wirken sich Schlackeneinschlüsse störend aus. Sie reagieren mit dem Grundemail, haben Blasenbildung im Gefolge, machen das Grundemail leichter schmelzbar und bewirken Verbrennen desselben. Eisenoxydeinschlüsse wirken in der gleichen Richtung. Sie sind vielfach in Form langer Strähnen ausgewalzt und verursachen Blasenbildung längs dieser Linien³⁸⁸. Oberflächlich nicht sichtbare Schlacken- und Oxydeinschlüsse werden in der späteren Beize teilweise bloßgelegt und wirken beim Emaillieren fehlererzeugend. Auch Poren im Blech können zu Blasen Veranlassung geben. Sie saugen sich beim Beizen mit Lösung voll, die sich beim Einbrennen unter Blasenbildung zersetzt. Auch vollständig geschlossene Poren, wie sie bei jedem Blech vorkommen, können dasselbe für das Emaillieren unbrauchbar machen.

Der Verbrauch der deutschen Emaillierwerke an Blech betrug vor dem Kriege 75000—80000 Tonnen. Der heutige Verbrauch dürfte allerdings geringer und mit 60000—70000 Tonnen zu beziffern sein. Die Stärke der in der Emailindustrie verwendeten Bleche ist sehr unter-

schiedlich. Als dünnstes Blech kommt für Exportware (Teller usw.) eine Stärke von 0,3 mm in Frage. Mit steigender Größe der Geschirre nimmt auch die Blechstärke zu. Die stärksten Bleche werden in der Schilder- und Herdfabrikation verarbeitet, wo man bis zu Dicken von 1,5 mm geht. Noch höhere Blechstärken werden natürlich für emaillierte Tanks verwendet. Ganz allgemein ist man nach dem Kriege zur Verarbeitung von Blechen geringerer Stärke übergegangen, nicht immer zum Vorteil der emaillierten Geschirre. Die Verwendung zu dünnen Bleches bringt vielfach nicht nur keine wirtschaftlichen Vorteile, sondern sogar Nachteile, da sie erhebliche Mehrarbeit beim Ausbeulen nach dem Beizen und beim Richten nach dem Brennen mit sich bringt³⁸⁹.

2. Formgebung.

Die Formgebung der zu emaillierenden Ware vollzog sich anfangs in der Weise, daß die für das Geschirr erforderlichen Blechstücke, die sog. Rondens, mit der Blechschere ausgeschnitten und die zugehörigen Wände und Rümpfe angefalzt wurden. Seit den siebziger Jahren machte aber die Entwicklung der Blechbearbeitungsmaschinen, der Stanzen, Blechziehmaschinen und der Planierbänke der manuellen Bearbeitung und Formgebung ein Ende. Der Gebrauch dieser Maschinen erfordert die Anwendung der dekapierten Bleche, da der den gewöhnlichen Blechen anhaftende Walzzunder beim Ziehen abspringt, in die Maschinen gerät und die Schneid- und Ziehwerkzeuge stark abnutzt. Auch die Verbindung der einzelnen Teile eines emaillierten Geschirres wird kaum noch durch Falzen bewirkt, in den meisten Fällen erfolgt sie durch elektrische Widerstandsschweißung. Die Schweißstücke werden in einen Niederspannungsstromkreis eingeschaltet, wobei die Übergangswiderstände starkes Erhitzen bis zum Weichwerden des Eisens und Verschweißung desselben bewirken. Anfangs kannte man nur die Punktschweißung, die heute vorzugsweise der Befestigung von Henkeln an Töpfen an Stelle der früher üblichen Vernietung dient. Zu dieser Punktschweißung ist später das durch Rollenkontakte bewirkte elektrische Rund- und Längsnahtschweißen hinzugekommen. Dieses Verfahren hat in neuerer Zeit zum Teil sogar das Tiefziehen durch die Presse ersetzt, indem es gestattet, die zu emaillierenden Gegenstände aus einzelnen Teilen herzustellen, die durch elektrische Nahtschweißung verbunden werden. Man vermeidet bei dieser Art der Herstellung emaillierter Gefäße übermäßige Beanspruchung des Bleches, der nur sehr reine und teure Bleche gewachsen sind. Das Tiefziehen kommt heute nur noch für Teller, flache Schüsseln, Reflektoren in Frage, während emaillierte Wannen und andere Gegenstände, auch tiefe emaillierte Töpfe rund geschweißt werden. Gut emailliertes, geschweißtes Blechgeschirr ist von gezogener emaillierter Ware kaum noch zu unterscheiden.

Unrichtige Schweißung kann ebenfalls zu einer Fehlerquelle werden, die sich im fertig emaillierten Geschirr auswirkt und Ausschuß verursacht. Ist der Schweißstrom zu hoch, so kommt es an den Schweißstellen nicht nur zur Erweichung des Eisens, sondern zur völligen Schmelzung und Oxydation desselben. Es bilden sich Lunker und Oxydeinschlüsse, die sich später in der Aufzehrung des Grundemails und Blasenbildung äußern. Eine Abhilfe gegen solche Fehlerquellen besteht darin, daß man die Schweißgeschwindigkeit derart erhöht, daß die Erhitzung der Bleche nur bis zur gelben Anlauffarbe geht.

Die Verschweißung von Nähten bietet manchmal Schwierigkeiten, insbesondere dann, wenn dieselben zu weit überlappt sind, so daß sie von der Schweißrolle nicht in voller Breite erfaßt werden. Es bilden sich dann feine Nahtfugen, die sich in der Beize vollsaugen. Die eingeschlossene Flüssigkeit (Eisenchlorid- oder -sulfatlösung) zersetzt sich beim Einbrennen und treibt das Email längs der Fuge blasenförmig auf. Die Glättung elektrisch geschweißter Fugen und gezogener Ware erfolgt meist auf der Planierbank und in der Ausbeulerei. Eine ganze Reihe solcher Blechbearbeitungsmaschinen ist in der emailtechnischen Literatur³⁹⁰ ausführlich beschrieben.

Um dem Blech die beim Ziehprozeß durch Verlagerung der Eisenkristallite verlorengegangene Weichheit und Dehnbarkeit wiederzugeben, muß es ebenso wie nach dem Walzprozeß ausgeglüht werden. Das Ausglühen wird bei sehr tiefgezogenen Gegenständen mehrmals, und zwar zwischen den einzelnen Stadien des Ziehens, wiederholt. Am Schluß der Formgebung dient ein solches Ausglühen meist noch als Vorstufe zu dem folgenden Beizprozeß, in dem die für das Ziehen notwendigen Fettschichten auf der Eisenoberfläche zerstört werden, um der Beizflüssigkeit das Angreifen zu ermöglichen. Bei diesem Glühen sollen gewisse Temperaturgrenzen nicht überschritten werden. Je nach der Blechsorte bewegen sich die einzuhaltenden Temperaturen zwischen 700° und 800° (s. S. 201). Zahlreiche Emaillierwerke nehmen das Ausglühen noch in der Muffel vor. Erfolgt solches Ausglühen unter Luftzutritt, so ist eine Zunderbildung, die nicht nur an der Oberfläche stattfindet, sondern auch in die Tiefe geht, unausbleiblich. Die Ablösung des an der Oberfläche sitzenden Zunders durch die Beize verursacht einen erheblichen Blechverlust, das in die Tiefe gedrungene Oxyd verringert die Festigkeit und bewirkt andere Störungen. Das Glühen nach der Formgebung soll darum nur in einem Ofen erfolgen, der durch eine reduzierende Ofenatmosphäre eine Oxydation des Bleches ausschließt. Das Verbrennen des Fettes muß allerdings unter Sauerstoffzutritt geschehen, da dasselbe sonst nur verkohlt und der feine Kohlenstoff sich auf der Oberfläche des Gegenstandes ablagert. Schon die Ersparnis an Blech und Beizsäure machen eine besondere Glühanlage rentabel, die man zweckmäßig in Form eines kontinuierlichen Betriebes, z. B. als luftdicht-abschließbaren Kanalofen³⁹¹ ausführt. Bei nicht sorgfältig geglühten

und abgezunderten Gegenständen bleiben auf der Oberfläche oft kleine Flecken zurück, die nach dem Emaillieren zum Abspringen der Emailschicht führen und nicht selten zur Bildung sog. „Fischschuppen“ Veranlassung geben. Die Temperatur des letzten Ausglühens vor der Beize hält man zweckmäßig auf 600—700°; unterhalb derselben ist die Verbrennung des Fettes nicht vollständig, darüber die Gefahr übermäßigen Verzunders zu groß.

Staley³⁹² empfiehlt, die Gegenstände vor dem Erhitzen und Abzundern in ein Säurebad zu tauchen. Durch dieses Eintauchen sollen die Schmutzpartikelchen gelockert werden und die beim Erhitzen sich bildenden Oxyde sollen feinkörniger sein und sich leichter entfernen lassen.

3. Beizen.

Die aus dem Formprozeß stammenden, mehrfach geglühten Gegenstände tragen auf der Oberfläche eine Schicht von Eisenoxyduloxyd (Zunder), der vor dem Emaillieren entfernt werden muß. Die Entfernung kann auf verschiedenem Wege, durch Scheuern, durch Abblasen mit dem Sandstrahlgebläse oder durch Beizen mit Säure geschehen. Die einfache Reinigung durch Scheuern findet oft bei gefalzten oder gekanteten Blechen, wie sie z. B. für Herdteile erforderlich sind, statt. Auch die Reinigungsmöglichkeit mit dem Sandstrahlgebläse³⁹³ ist in diesem Falle gegeben. Auch in der Schilderfabrikation leistet Reinigung mit Sandstrahlgebläse oft wertvolle Dienste. Bei dünnen Blechen ist sie untauglich, da sie leicht zur Deformation der Bleche führt. Bleche, die nur geringe Verformung erfahren haben, z. B. schwach bombierte Schilder, bedürfen auch keines Glühprozesses und brauchen nur von dem ihnen anhaftenden Fett befreit zu werden.

Über dieses Entfernen von Fett finden sich ausführliche Angaben in der amerikanischen Literatur³⁹⁴. Es erfolgt entweder durch organische Fettlösungsmittel oder durch Seifenlösung oder auch durch Alkali. Auch die Elektrolyse entfernt einen großen Teil des Fettes³⁹⁵. Eigentlich wäre als Vorbereitung für das Emaillieren nur die Entfernung des Fettes von der Eisenoberfläche notwendig. Das auf derselben in sehr dünner Schicht sitzende Eisenoxyd ist für die Haftung wichtig, und es wäre zweckmäßig, wenn es erhalten bliebe. Da aber der mehrfache Glühprozeß diese Eisenoxydschicht mehrfach und in dicker, nicht zusammenhängender Lage erzeugt, so daß sie nicht mehr als Haftschrift brauchbar ist, muß der Vorbereitungsprozeß für das Emaillieren auch die Entfernung dieser zu dicken Schicht durchführen. Die Entfernung des Zunders von den zu emaillierenden Gegenständen erfolgt durch Einwirkung von Säuren. Es kann diese Einwirkung auf gewöhnlichem chemischen Wege oder aber durch Elektrolyse vor sich gehen. Nach einem Vorschlag von Reed³⁹⁶ wird diese so durchgeführt, daß man das zu beizende Material in ein Bad von Schwefelsäure als Kathode einhängt, wobei das Eisenoxyduloxyd als Depolarisator wirken soll. Grünwald hat allerdings schon das mechanische Absprengen der Eisenoxyduloxyd-schollen durch den sich abscheidenden Wasserstoff als die Ursache der Beizung festgestellt.

Das wichtigste und heute fast ausschließlich angewendete Reinigungsverfahren ist die Säurebeizung. Gewöhnlich verwendet man Salzsäure oder Schwefelsäure. In einzelnen Patenten ist auch die Anwendung von Flußsäure und Bisulfat geschützt. Schwefelsäure wird durchweg in Verdünnungen von 1:10 angewendet, für Salzsäurebeizung bedient man sich der käuflichen technisch reinen Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,17, die man auf das dreifache Volumen verdünnt. Es gibt aber auch Schnellbeizen mit Salzsäure, in denen die Gegenstände nur kurze Zeit verbleiben und die etwa 18—20% HCl enthalten. Das Beizen mit Salzsäure vollzieht sich in der Kälte. Schwefelsäurebeizen werden dagegen stets bei höherer Temperatur, und zwar bei 60—70° gebraucht.

Die Säuren müssen frei von Arsen sein, da dasselbe sich mit dem entstehenden Wasserstoff als Arsenwasserstoff verflüchtigt, der infolge seiner außerordentlichen Giftigkeit schwere Schädigung der Arbeiter hervorrufen kann. Der Arsengehalt bewirkt aber auch auf der Eisenoberfläche das Ausscheiden eines unlöslichen Niederschlags, der sowohl das Eisen als auch das Eisenoxyd umhüllt und der Einwirkung der Säure entzieht.

Die Beizwirkung von Salz- und Schwefelsäure ist im Endeffekt die gleiche. Die Wahl der einen oder anderen Säure kann je nach den Bedingungen des betreffenden Betriebes getroffen werden. Über den Beizvorgang als solchen gibt die ausgezeichnete Arbeit von Bablik³⁹⁷ die erschöpfendste Auskunft. Man hat sich die Beizung so vorzustellen, daß zunächst die Säure an einzelnen Stellen, die aus Eisenoxyduloxyd bestehende Zunderschicht durchfrißt und mit dem darunterliegenden Metall zu reagieren beginnt. Der aus dieser Reaktion stammende Wasserstoff bewirkt ein mechanisches Absprennen des lose anhaftenden Zunders, der zu Boden fällt und sich dann in der Säure nur noch wenig auflöst. Die Lösung des Zunders an sich scheint sich mit merkbarer Geschwindigkeit nur so lange zu vollziehen, als er noch mit dem Eisen in Berührung ist. Es ist dies so zu erklären, daß sich ein galvanisches Element: Fe/Säure — Fe₃O₄/H₂ bildet, dessen elektromotorische Kraft ungefähr 0,8 V beträgt. Gerade diese Elementbildung ist für die Geschwindigkeit des Beizvorganges von Wichtigkeit. Der auftretende Wasserstoff bewirkt neben dem mechanischen Absprennen auch die Reduktion des als Depolarisator dienenden Eisenoxyduloxyses und macht dasselbe durch Überführung in FeO leichter säurelöslich. Als wesentlicher Unterschied in der Beizwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure ist das Überwiegen der rein mechanischen Entfernung des Zunders bei der Schwefelsäurebeizung hervorzuheben, während bei der Beizung mit Salzsäure die chemische Auflösung des Zunders der mehr in den Vordergrund tretende Vorgang ist. Der Verbrauch an Schwefelsäure für die Beizung ist also ein geringerer. Dafür ist aber auch die Beizdauer bei ihrer Anwendung wesentlich länger. Folgende Tabelle 23

enthält die Beizdauer bei verschiedener Konzentration von Salzsäure und Schwefelsäure. Mit zunehmender Stärke an Salzsäure nimmt die

Tabelle 23.

| Konzentration d. HCl % | Beizdauer min | Konzentration d. H ₂ SO ₄ % | Beizdauer min |
|---------------------------|------------------|--|------------------|
| 5 | 55 | 5 | 135 |
| 10 | 18 | 10 | 120 |
| 15 | 15 | 15 | 90 |
| 20 | 10 | 20 | 80 |
| 25 | 9 | 30 | 75 |
| | | 40 | 95 |

Beizdauer durchweg ab, während die Beizgeschwindigkeit bei einer Konzentration von 25% Schwefelsäure ein Maximum besitzt. Die Beizgeschwindigkeit im Schwefelsäurebad ist nach obiger Tabelle bei gewöhnlicher Temperatur so gering, daß technisch nur in erwärmten Bädern gearbeitet werden kann. Der Einfluß der Erwärmung auf die Beizgeschwindigkeit macht sich bei Salzsäure in einer neun- bis elffachen Beschleunigung geltend, wenn man das Bad von 20° auf 60° erwärmt, bei Schwefelsäure tritt eine Beschleunigung bei Erwärmung auf die gleiche Temperatur um das Zehn- bis Zwölfwache der Anfangsgeschwindigkeit ein. Obwohl Schwefelsäure auch dann noch eine Beizgeschwindigkeit von nur ungefähr $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der Salzsäure aufweist, so genügt diese doch praktisch weitaus, während die Beizgeschwindigkeit der Salzsäure bei höherer Temperatur eine viel zu große wird. Anreicherung der gebildeten Eisensalze in der Beize setzt bei Schwefelsäurebeizung die Geschwindigkeit beträchtlich herab. So verlängert sich z. B. in einem Beizbad von 5prozentiger Schwefelsäure die Beizdauer bei Zusatz von 5% Eisensulfat auf das 1,4fache, bei 10% FeSO₄ auf das 2,6fache, bei 20% FeSO₄ auf das 3,4fache. Nach Angaben von Lindsey³⁹⁸ soll sich der Einfluß der gebildeten Eisensalze auf die Beizgeschwindigkeit der Salzsäure in umgekehrtem Sinne äußern.

Aus den Untersuchungen von Bablik geht unzweifelhaft hervor, daß das Beizen mit Salzsäure durch den Wegfall jeder Erhitzung das einfachere und bequemere Verfahren ist. Dagegen ist die Materialfrage für die Beizbottiche (S. 210) bei Salzsäure etwas schwieriger. Rein auf Säureverbrauch berechnet ist die Schwefelsäurebeizung ungefähr zwei- bis dreimal so billig als das Beizen mit Salzsäure.

Nach Mitteilungen von Staley³⁹⁹ läßt sich die Beizdauer von Schwefelsäure durch Zugabe von Kochsalz auf etwa das Fünffache beschleunigen, doch besagen Versuche von Hansen und Lindsey⁴⁰⁰ gerade das Gegenteil.

Der Einfluß des Glühens der zu beizenden Gegenstände äußert sich dahin, daß geglühte Gegenstände wesentlich geringere Angreifbarkeit im Beizbade zeigen. Es ist dies eine allgemein bekannte Erscheinung,

wonach metastabile Zustände, wie sie durch das Pressen und Ziehen hergestellt werden, höhere Löslichkeiten und Angreifbarkeiten zeigen.

Die beim Beizvorgang sich unter Wasserstoffentwicklung vollziehende Auflösung des Eisens hat eine ganze Reihe von Nachteilen zur Folge, die sich sowohl in bezug auf das Beizgut als auch auf den Beizvorgang als solchen äußern. Der Angriff der Säuren auf das Eisen schwächt die Stärke desselben und bedingt wirtschaftlich einen recht beträchtlichen Verlust. Die Höhe desselben hat z. B. Grünwald⁴⁰¹ vor dem Kriege auf etwa 3000 t Eisen pro Jahr geschätzt. Der am Eisen sich entwickelnde Wasserstoff wird von diesem in atomarer Form wohl unter Bildung von Hydriden aufgenommen, diffundiert in das Metall hinein und verursacht die sog. Beizbrüchigkeit desselben. Ist die Sättigung des Eisens an atomarem Wasserstoff erreicht, so tritt dieser an den nicht mit der Säure in Berührung befindlichen Flächen des Eisens entsprechend dem Gleichgewichtsdruck Eisenhydrid $\rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2$ in molekularer Form wieder aus. Ein solches Austreten von Wasserstoff findet überall an den im Innern des Metalls liegenden Poren und Hohlräumen statt, und es kommt dabei zu ganz erheblichen Drucksteigerungen in diesen Hohlräumen, die nach Körber⁴⁰² bis zu 70 Atm. steigen können. Diese unter Druck stehenden Gase bewirken beim Einbrennen des Emails Blasenbildung, die sog. Beizblasen. Solche Beizblasen sind also mit Bestimmtheit dann zu erwarten, wenn die Wasserstoffentwicklung so stark ist, daß derselbe durch das Eisen hindurch diffundiert und dabei auf Unterbrechungen des metallischen Gefügezusammenhanges im Innern trifft. Da solche Unterbrechung durch Porenbildung beim Eisenherstellungsprozeß niemals ganz zu vermeiden ist, so ist übermäßige Wasserstoffentwicklung durch zu heiße Beizen oder zu lange Beizdauer immer schädlich und kann zu erheblichen Störungen im Fabrikationsgange führen.

Der Beizvorgang läßt sich durch eine Reihe von Stoffen stark beeinflussen, und zwar im Sinne einer erheblichen Verminderung der Reaktion der Säuren auf das metallische Eisen⁴⁰³. Solche verzögernde Wirkung üben z. B. Phenole, Aldehyde, Naphtholsäuren, Zusätze von Pflanzenextrakten, Zucker- und Dextrinlösungen aus. Zusätze solcher Art sind als Sparbeizen unter verschiedenem Namen im Handel. Einzelne qualitative Untersuchungen unter Anwendung solcher Zusätze haben ergeben, daß die Zerstörung des Eisens selbst bei sieben bis zehnfach verlängerter Beizdauer nicht so weit geht als bei Beizen ohne Zusatz. Es wird durch diese Sparbeizen nur der unerwünschte Angriff der Säure auf das Eisen zurückgedrängt, während die ohne Gasentwicklung verlaufende Auflösung des Eisenoxyduloxydes nicht verändert wird. Die Wirkung dieser Zusätze beruht nach Bablik auf einer Änderung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen das Eisen, auf einer Schaum-

bildung nach Art der Seife, welche die am Eisen sich entwickelnden Wasserstoffbläschen nicht passieren läßt. Infolge zu hoher Wasserstoffkonzentration, hervorgerufen durch die Zurückhaltung des Gases, kommt der Vorgang der Auflösung des Eisens schnell zum Stillstand. Die Wirkung der Beizzusätze ist dort am günstigsten, wo sich die Wasserstoffentwicklung nicht zu stürmisch vollzieht, die schützende Haut also nicht mechanisch gesprengt wird. Es ist dies in dünnen Beizbädern der Fall. Die Beizzusätze gewinnen in der Emailindustrie von Jahr zu Jahr wachsende Bedeutung. Neben der Ersparnis an Eisen und Beizsäuren bringt die Anwendung der Zusätze noch den Vorteil, daß eine glattere Oberfläche erzeugt wird, an der Säure und Salzreste viel weniger stark haften als an der stark aufgerauhten Eisenfläche bei gewöhnlicher Beizung. Die viel mäßigere Entwicklung des Wasserstoffes zieht auch geringere Vernebelung der Räume und geringeres Zerstäuben der Beizsäuren nach sich unter Vermeidung der mit diesen Erscheinungen stets verbundenen Nachteile.

Die Auflösung des Eisens und der Eisenoxyde führt zu einer ständig fortschreitenden Verarmung des Beizbades an Wasserstoffionen und zu einer Anreicherung von Eisensalzen in der Beizlösung. Die Beizgeschwindigkeit wird infolgedessen dauernd geringer. Erschöpfte Beizbäder bergen die Gefahr der Ablagerung von Eisensalzen auf der Oberfläche der Geschirre in sich. Dieselben lösen sich nur schwer und führen dann zum „Durchschießen“ des Grundes. Außerdem wird die Beizgeschwindigkeit der Bäder mit zunehmender Erschöpfung immer geringer. Es muß deshalb von Zeit zu Zeit das Beizbad erneuert resp. durch Zugabe frischer Säure ergänzt werden. Der Gehalt an Säure soll durch chemische Kontrolle laufend ermittelt werden. Für Werke, die über ein chemisches Laboratorium verfügen, ist dies eigentlich eine Selbstverständlichkeit, aber auch solche, die eines Laboratoriums entbehren, können durch eine Schnellmethode, wie sie mehrfach in der Literatur vorgeschlagen wird, eine solche Kontrolle des Säuregehaltes durchführen.

Die ausgebrauchte Beize stellt für die Emaillierwerke meist ein recht lästiges Abfallprodukt dar. Das Versieden auf Eisenvitriol lohnt sich in den seltensten Fällen, da die gewinnbaren Sulfatmengen zu gering sind und die Abhitze wirtschaftlicher verwendet werden kann. Direktes Ablassen ausgebrauchter Beize in die Flußläufe führt zu schweren Beanstandungen und ist durchweg verboten. Die beste Art der Beseitigung der Abfallbeizen ist deren Neutralisation durch Kalkmilch und das Absitzenlassen in Klärbassins. Neben der Abstumpfung der freien Säure tritt auch die Fällung der Ferrosalze ein, die in den Wasserläufen dadurch schädlich werden, daß sie infolge ihrer Oxydation den Sauerstoffhaushalt des Wassers stören und das organische Leben beeinträchtigen oder gänzlich vernichten⁴⁰⁴. Der entstandene Niederschlag von basischem Ferrioxyd kann bei genügend reiner Nuance sogar als Farbkörper (Marsgelb) Verwendung finden. Die über dem Niederschlag stehende klare und neutrale Lösung kann nach evtl. Verdünnung unbedenklich in die Vorflut abgelassen werden.

Als Beizgefäße verwendet man Kästen von Hartholz, meistens Pitchpine, die mit einer Asphaltsschicht überzogen sind. Auch Ausführungen mit doppelten Wandungen und dazwischenliegender Asphalt-

schicht trifft man an. An Stelle dieser hölzernen Gefäße sind auch Beizbottiche aus Sandstein, aus einem Stück gehauen oder aus einzelnen Platten zusammengesetzt, im Gebrauch. Auch gemauerte, mit Solnhofener Schiefer ausgekleidete Bassins werden verwendet. Als besonders vorteilhaft wird auch die Anwendung von Schmelzbasalt empfohlen⁴⁰⁵, der in geschmolzenem Zustand in Platten gegossen und zur Beseitigung von Spannungen nochmals getempert wird. In neuerer Zeit hat sich das Steinzeug als Material für die Beizbottiche stark eingebürgert. Die Säuredurchlässigkeit dieser Steinzeuggefäße ist gleich Null, die Säurefestigkeit der Salzglasur eine sehr hohe. Auch die thermischen und mechanischen Eigenschaften moderner Steinzeugarten sind nach Singer⁴⁰⁶ derart vervollkommenet, daß das Steinzeug das ideale Baumaterial für Beizbottiche darstellt. Kleinere Beizbehälter bis zu Dimensionen von 2000 · 1000 · 1000 mm werden meistens in einem Stück ausgeführt und halten bei schonender Behandlung und guter Aufstellung jahrelang. Größere Behälter aus Steinzeug werden durch Aufbau aus Einzelelementen hergestellt. Der schwache Punkt aller Bauweisen aus Einzelstücken liegt im Vorhandensein vieler Fugen und der Notwendigkeit der Verwendung eines Mörtels, dessen Säurefestigkeit die Lebensdauer des ganzen Gefäßes bedingt. Man darf allerdings heute auch dieses Problem als gelöst betrachten. Neben der Herstellung geeigneter Mörtel wird die Abdichtung durch geeignete Konstruktion der Dichtungselemente, durch Schleifen, Polieren der Kanten, Versetzen der Fugen, Anwendung mehrerer hintereinanderliegender Schichten der Bausteine bewerkstelligt. Als formhaltendes Gefäß umschließt das säurefeste Steinzeug ein Aufbau aus Ziegelmauerwerk oder Beton. Meist wird letzterem der Vorzug gegeben, obwohl er gerade gegen Säuren recht empfindlich ist. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß es praktisch gelungen ist, die Bildung einer dichten Steinzeugauskleidung von langer Lebensdauer durchzuführen.

Der Fußbodenbelag der Beizräume besteht am besten aus Eisenklinkern, die in säurefestem Mörtel verlegt werden. Der Beizraum selbst stellte früher den am meist vernachlässigsten Teil des Betriebes dar. Mit der Erkenntnis der Wichtigkeit des Beizvorganges ist in dieser Hinsicht beträchtlicher Wandel eingetreten. Heute wird der Beizraum als luftiger heller Raum ausgebaut und mit Entlüftung⁴⁰⁷ versehen. Eine solche ist nicht nur im Hinblick auf die gesundheitsschädigenden Wirkungen der Säurenebel, sondern auch wegen der Gefahr der Bildung explosiver Wasserstoff-Luft-Gemische notwendig.

Der Einsatz der zu beizenden Gegenstände in die Beizbäder erfolgt mittels Einsatzkästen, die früher meist aus Holzlatten hergestellt waren. Die Anwendung von Sparbeizen mit ihrem erheblich geringeren Angriff auf Eisen hat den Gebrauch der länger haltbaren Eisenkörbe ermöglicht.

In neuerer Zeit kommen aber vorzugsweise die säurebeständigen Legierungen, wie z. B. Nikrotherm⁴⁰⁸ sowie Monelmetall (s. S. 230) in Aufnahme. Der Anwendung dieser säurebeständigen Legierungen steht im allgemeinen nur ihr hoher Preis hindernd im Wege. Erwähnt sei noch, daß besonders die Anwendung von Monelmetall nach den Untersuchungen von Hansen und Lindsey⁴⁰⁹ eine nicht unbeträchtliche Beschleunigung des Beizens nach sich zieht. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt im Auftreten eines galvanischen Elementes: Fe/Säure — Monelmetall/H₂, bei dem wahrscheinlich der Wasserstoff unter geringerer Überspannung am Monelmetall sich abscheidet.

Beim Beizen muß natürlich Sorge getragen werden, daß die Beizflüssigkeit überall hindringt, daß sich nicht Luftsäcke bilden, die das Benetzen der Oberflächen stellenweise verhindern. Als normale Beizdauer rechnet man etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde.

Die Beizprodukte, Eisensulfat oder Eisenchlorid, bleiben teilweise sehr fest auf der Oberfläche des zu beizenden Eisens haften, und zwar mit Erhöhung der Konzentration der Salze in ständig wachsendem Maße. Bablik hat z. B. bei einem bis zu einem Gehalt von 14% Eisensulfat angereicherten Bade auf 100 cm² Oberfläche des Eisens 0,07 g Eisensulfat festgestellt. Diese anhaftenden Salze müssen durch Waschen mit reinem Wasser entfernt werden, da sie sonst mit dem Grundemail reagieren, dasselbe leichter schmelzend machen, so daß es ausbrennt. Das Waschen erfolgt zuerst in kaltem Wasser. Vielfach wird nach der kalten Abspülung noch eine Waschung mit heißem Wasser vorgenommen. Das Spülwasser soll weich sein, da hartes Wasser, insbesondere in der Hitze zum Absetzen von Kalk und Gips neigt, der sich auf den Geschirren ansetzt und später zum Abspringen des Emails führt⁴¹⁰. Es ist selbstverständlich, daß die Anordnung aller dieser Arbeitsgänge auch in der Beizerei derart erfolgt, daß Rückläufigkeiten und gegenseitige Behinderung bei den Einzeloperationen ausgeschlossen sind.

In Amerika⁴¹¹ sind vielfach Geschirre im Gebrauch, die nur mit einer Schicht eines grauen Emails überzogen sind (geflecktes Email). Die gleichmäßig graue Schicht ist unterbrochen durch dunkle Flecken, die durch lokale Bildung von Eisenoxyd vor dem Brennen entstanden sind. Die Herstellung dieser Geschirre erfolgt derart, daß die gebeizten Gegenstände nur ganz kurz gewaschen werden, und zwar in einem Eisensalze enthaltenden Bad, so daß stets noch etwas Beizlösung an der Oberfläche der Rohware haften bleibt. Beim Auftragen des alkalischen Emails scheidet sich Eisenhydroxyd aus, das in Form von zuerst grünlichen, rasch bräunlich werdenden Flecken erscheint. Die Größe der Flecken wird durch die Geschwindigkeit des Trocknens bestimmt. Beim Brennen der Ware geht die Farbe zunächst in das dunkle Rot des Eisenoxydes über, das sich dann im Email auflöst. Die eisenhaltigen Partien bilden ein dunkelgefärbtes durchsichtiges Glas, das sich deutlich von dem opaken grauen Email abhebt. Die Menge der Flecken hängt vom Eisengehalt des an das Beizbad sich anschließenden Wasserbades ab.

Die Entfernung der letzten Spuren der Beize erfolgt meist durch ein kochendes Bad von 1proz. Sodalösung. Durch den Beizprozeß ist das Blech etwas aufgeraut und hält in den Vertiefungen geringe Mengen saurer Flüssigkeiten fest. Die heiße Sodalösung dringt in diese Vertiefungen ein und die entwickelte Kohlensäure bedingt ein sehr rasches Mischen von Säure und Lauge sowie schnelles Herausbefördern der letzten Säurespuren. Besonders Falzränder, Bördelungen sind Stellen, an denen sich solche Säurereste hartnäckig festsetzen. Ist die Entfernung der Beize nicht vollständig, so reagieren die Eisensalze mit dem Grundemail, es bilden sich rauhe Stellen, die mit Deckemail nicht zu überziehen sind oder dasselbe nach kurzer Zeit absprengen. Auch Entfernung der letzten Säurespuren durch Kalkmilch wird in der Literatur^{411a} angegeben. Abgesehen von der schwierigeren Herstellung klarer Kalziumhydroxydlösungen dürfte die Anwendung derselben den Nachteil haben, daß der gebildete schwerlösliche Gips sich auf dem Eisen ablagert und Absprengen des Grundemailis bewirkt. Allenfalls bei Salzsäurebeizung könnte das Waschen mit Kalkmilch angängig sein.

Die Trocknung der von den letzten Säurespuren befreiten Rohware geschieht entweder in besonderen Trockenstuben oder auf Regalen über den mit Eisenplatten abgedeckten Rauchgaskanälen. Sie erfolgt bei verschieden geformten Gegenständen in etwas verschiedener Aufstellung. Es ist darauf zu achten, daß Flüssigkeitsspuren aus den Hohlräumen herauslaufen und nicht durch Verlaufen über der Ware Roststreifen bilden.

Die getrocknete Rohware wird zunächst sortiert und nach der Ausbeulerei befördert, wo sie von den durch die verschiedenen Arbeitsprozesse erzeugten Deformationen befreit wird. Das Ausbeulen darf nur mit dem Holzhammer erfolgen, um Schädigungen der Gegenstände zu vermeiden. Die Ausbeulerei schließt sich in ihrer Lage direkt an die Trockenanlage für das gebeizte Geschirr an, um unnötige Transportkosten zu vermeiden. Mit dem Ausbeulen ist die Rohware für den Auftrag fertig.

Es ist für das Gelingen des Emaillierungsprozesses wichtig, stets gleichmäßige Rohware zu besitzen. Dazu bedarf es aber der stetigen Überwachung des Fabrikationsganges, insbesondere des Beizprozesses und der daran anschließenden Operationen des Waschens der Geschirre und der Neutralisation der letzten Säurespuren. Bei mangelhafter Durchführung stellt sich eine Reihe von Fehlern ein, die das fertige Geschirr meistens zum Ausschluß stempeln. Werden diese Fehler nicht schon vor dem Emaillierungsprozeß erkannt und die fehlerhaften Stücke aussortiert, so läßt sich wirkliche Qualitätsware nicht erzielen.

4. Das Auftragen der Emails.

Bei der Emaillierung von Blech ist in den allermeisten Fällen der nasse Auftrag üblich. Nur einzelne Zweige der Blechemaillierung, wie z. B. die Herd- und Schilderfabrikation, bedienen sich teilweise auch des Puderverfahrens; in den seltensten Fällen wird aber dieses für sich allein angewendet, meist umfaßt die Herstellung solcher Schilder und Herdplatten sowohl die eine als auch die andere Art des Emailauftrages. Das Grundemail wird bei Blech durchweg nach dem Naßverfahren aufgetragen. Bei gewöhnlichem Gebrauchsgeschirr werden auch die Deckemails in einer oder zwei Lagen nach dem Naßverfahren aufgelegt. Bei Schilder und Herdteilen kommen manchmal auf den naß aufgetragenen und eingebrannten Grund sowie gelegentlich auf eine nach dem Naßverfahren aufgelegte Weißdecke eine aufgesiebte Schicht Puderemail. Einzelne Patente haben auch eine Reihe von Auftragsverfahren vorgeschlagen, die auf eine Verdrängung des nassen Auftrages überhaupt hinauslaufen. Ihre Anwendung beschränkt sich aber nur auf größere Gegenstände, Eisenkonstruktionen, Tanks usw., wo sie später beschrieben werden sollen.

Das Auftragen des Emailschlickers erfolgt bei den üblichen Gebrauchsgegenständen meist von Hand nach dem Tauchverfahren. Vor dem Auftragen von Grundemail werden die Gegenstände durch einen Schwamm angefeuchtet und abgewischt, um ein besseres Haften des Emails zu erzielen und um Verunreinigungen, die vielleicht aus dem Waschwasser sich abgesetzt haben, zu beseitigen. Sie werden dann von dem Aufträger mit der Hand oder mit besonderen Auftragszangen in den Emailschlicker eingetaucht und durch Drehen in demselben allseitig benetzt. Die Form der Zangen und Bügel ist je nach den zu fertigenden Gegenständen außerordentlich verschieden.

Der eingetauchte und überall mit Emailschlicker bedeckte Gegenstand wird durch drehende und schleudernde Bewegungen von dem Überschuß an Emailmasse befreit, wobei der herumspritzende Schlicker durch einen Schirm aufgefangen und in die Auftraggefäße zurückgeleitet wird. Die an den Bördelungen der Geschirre sich bildenden größeren Ansammlungen von Emailschlicker werden mit einem spitzen Gegenstand ausgekratzt, damit die eingebrannte Emailsicht an diesen Stellen nicht infolge zu großer Dicke abspringt. Auch an den Rändern der Geschirre muß die Emailsicht dünn gehalten werden, da sich gerade dort die Druckkräfte, die durch die ungleiche thermische Ausdehnung von Eisen und Email in letzterem auftreten, am stärksten bemerkbar machen und Abspringen des Emails verursachen. Allgemein ist bekannt, daß der Auftrag des Emails in gleichmäßiger und möglichst dünner Schicht erfolgen soll⁴¹². Andererseits bedarf aber auch die Emailsicht zur Aufnahme der in ihr herrschenden Spannungen einer bestimmte Dicke, so daß der Auftrag je nach der Art der Emails etwas verschieden sein muß. Es müßte nach der Theorie für jedes Email eine günstigste Auftragstärke existieren, die sich aus den vorn entwickelten Formeln für die im Email auftretenden Spannungen berechnen läßt. Besonders bei den thermisch

stark beanspruchten Emails für Kochgeschirre ist der Stärke der Emailschiicht besondere Sorgfalt zuzuwenden.

Die Einstellung des Emailschlickers auf eine bestimmte Konsistenz muß von Fall zu Fall vorgenommen werden. Ein zu dünner Schlicker bedingt beim Wegstellen der Gefäße zur Trocknung ein Laufen des Emails nach den tiefsten Stellen, wodurch daselbst Ansammlungen gebildet und späteres Abspringen verursacht wird. Zu dick eingestellte Massen machen das Auftragen sehr schwierig und verringern die Leistungen der Aufträger. Die ungleichmäßige Verteilung erzeugt dünne Stellen, die durchbrennen und mit zu dick aufgetragenen Stellen wechseln. Das Email wird schlierig. Das Einstellen des Emailschlickers erfolgt heute noch durchweg rein empirisch nach dem subjektiven Empfinden der einzelnen Aufträger. Vielfach ist nur das Bestreben möglichst viel Akkordarbeit zu leisten, die Richtschnur für die Arbeitsweise. Daß dies nicht selten auf Kosten der Qualität geschieht, ist selbstverständlich. Bei der Besprechung des Alterns usw. haben wir bereits auf die physikalischen Methoden hingewiesen, die für die Einstellung der Schlicker auf bestimmte Konsistenz in Frage kommen. Es ist anzunehmen, daß dieselben bei der immer mehr geforderten Qualitätsarbeit in den Emailierwerken in wachsendem Maße Eingang finden. Das Auftragen von Grund- und Deckemail unterscheidet sich im Prinzip nicht voneinander. Kleine Unterschiede bestehen je nach der Art des Emails, des Zusatzes an Trübungsmitteln oder Farbkörpern, die durch Veränderungen der Konsistenz des Schlickers gelegentlich kleine Modifikationen im Auftrag bedingen.

Die Handarbeit gerade beim Auftragsprozeß bildet eine bedeutende Belastung des Lohnkontos eines Emailierwerkes und hat schon früh zum Bau von Maschinen für mechanischen Auftrag geführt. Der Gebrauch solcher Maschinen ist aber an die Einhaltung nur weniger Typen von emaillierten Gegenständen gebunden, für die man dann bestimmte Maschinen konstruieren kann. Der große Umfang des Sortiments, das heute jedes einzelne Werk herstellt, hat in der Praxis die Anwendung von Auftragsmaschinen so gut wie unmöglich gemacht.

Eine Art des mechanischen Auftrages hat sich aber schon lange in den Emailierwerken eingebürgert, insbesondere bei Gegenständen, die nur einseitig emailliert werden, wie z. B. Schilder und Herdteile. Diese werden wohl durchweg mittels des Aerographen gespritzt. Das Aufspritzen erfolgt durch Zerstäubung des Emailschlickers mittels Druckluft, wobei der Schlicker durch diese aus einem Behälter, der entweder auf den Apparat selbst aufgesetzt oder mit diesem durch einen Schlauch verbunden ist, angesaugt und durch eine Düse in Form eines feinen Nebels auf das zu emaillierende Stück aufgespritzt wird. Diese Art des Auftrages bewirkt eine große Gleichmäßigkeit der Emailschiicht, die bei keinem anderen Verfahren auch nur angenähert erreicht wird. Der Schlicker ist für das Spritzverfahren etwas dünner in seiner

Konsistenz zu halten als beim Tauchverfahren. Die Mahlfineheit ist natürlich in jedem Fall der Düsenöffnung anzupassen. Falls bei zu feiner Mahlung der Emailschlicker „läuft“, ist er durch Stellmittel auf die nötige Konsistenz zu bringen. Nach einer Veröffentlichung hat man in amerikanischen Ofenfabriken⁴¹³ das manuelle Spritzen ebenfalls abgeschafft und dasselbe durch Fließarbeit mit automatischem Bespritzen der zu emaillierenden Gegenstände ersetzt. Die ganze Anlage soll nur zwei Mann Bedienung erforderlich machen, von denen der eine das Auflegen der zu emaillierenden Gegenstände auf das Transportband, der andere die Abnahme derselben besorgt. Das Aufspritzen des Emailschlickers kann sowohl über den ganzen Gegenstand erfolgen, es kann sich aber auch, wie bei Schildern oder zu dekorierenden Waren, auf einzelne Partien beschränken, die als Schablonen ausgeschnitten sind. Es gibt in der Praxis eine ganze Reihe Systeme von Spritzapparaten. Wichtig ist eine gute und dauerhafte Konstruktion der Düse sowie leichte Reinigungsmöglichkeit derselben. Der beim Aufspritzen des Emailschlickers entstehende feine Nebel wird durch Ventilatoren abgezogen und der feine Emailstaub in besonderen Staubabscheidern abgeschieden.

Im Anschluß an diese allgemeine Besprechung des Auftrags der Emailgeschirre sollen noch einige spezielle Techniken desselben kurz erwähnt werden. Sie unterscheiden sich prinzipiell nicht von den allgemein üblichen Verfahren, erzielen aber durch Modifikationen des Auftrags besondere Wirkungen. Spritzt man auf eine Weißdecke mittels Bürsten ein graues oder braunes Email auf, so erzielt man ein granitartiges Aussehen des Emailüberzuges, der sich aber von der schon früher besprochenen amerikanischen Granitware durch die Art der Herstellung scharf unterscheidet. Das Spritzen erfolgt in der Regel maschinell durch rotierende Bürsten oder nach D. R. P. 308 718 mittels rotierender Scheiben. Netzmarmorierung auf Emailgegenständen wird dadurch erzeugt, daß man mit Hilfe von mit einzelnen Stahlstiften besetzten Bürsten Tupfen in regelmäßiger Anordnung auf weiß emaillierten Gegenständen erzeugt. Durch Schütteln und Klopfen nähern sich die farbigen Tupfen und ergeben schließlich an den Berührungsstellen feine Striche, die sich zu einem regelmäßigen Netzwerk zusammenfügen. Eine große Verbreitung hat in den letzten Jahren das gewolkte Geschirr erfahren. Es hat den Vorteil, daß auf das Grundemail meist nur ein dünner Grauauftrag aufgelegt wird. Die geringe Dicke desselben bedingt eine große thermische Widerstandsfähigkeit, so daß solche Geschirre sich besonders für Kochzwecke eignen. Auf den Grauauftrag wird ein grobgemahlenes Weißemail gegeben, das auf der Mühle keinen Tonzusatz erhielt. Dieser Weißemailschlicker läuft zu einzelnen Wolken zusammen, die je nach der Art des Schüttelns beim Auftragen in ihrer Form verschieden ausfallen. Das Schütteln muß so lange fortgesetzt werden, bis das Wasser verdunstet ist und die Wolken bestehen bleiben. Man benutzt für die Arbeit des Schüttelns Wolkiermaschinen⁴¹⁴, die durch Bewegungen nach verschiedenen Richtungen, durch Klopfen und Stoßen die Wolkierung hervorbringen.

5. Das Trocknen

der aufgetragenen Gegenstände erfolgt meistens auf Nagelbrettern in Trockengestellen oder Trockenschränken, die fast immer mit Abhitze betrieben werden. Auch Trockenkammern mit kontinuierlichem Durchlaufen des Gutes sind im Gebrauch. Die Trockenregale sind zumeist über den mit Eisenplatten abgedeckten Rauchgaskanälen errichtet⁴¹⁵. Sie sind fast immer in der Nähe der Stände der Aufträger aufgebaut, so daß sie von diesen bedient werden können. Die Beheizung der Trockenkammern wird in der Regel mit Warmluft durchgeführt. Reine und staubfreie Luft wird durch mit Abgas erhitzte Kalorifere oder Ökonominer gesaugt und in die Trockenkammern oder Trockenkanäle eingedrückt. Trockenregale haben den Vorteil, daß die aufgetragenen Gegenstände unmittelbar nach dem Auftrag nicht zu stark durch weite Transporte bewegt werden, wodurch die Gefahr des Abrutschens der Schicht und der Beschädigung derselben vermieden wird. Bei Trockenkammern läßt sich dagegen leichter auf Vorrat arbeiten, so daß man bei genügender Größe derselben imstande ist, die gesamte Quantität an aufzubrennender Ware in einer Tagesschicht auftragen zu lassen. Als Trockenzeit bei Trocknung auf Regalen kann man durchschnittlich ca. 8 Stunden rechnen. Der Trockenprozeß darf nicht übermäßig beschleunigt werden, da das Email sonst reißt und abblättert.

Die Trockengeschwindigkeit hängt in erster Linie von der durch die Temperatur definierten Dampftension des Wassers und dem Wasserdampfdruck der Trockenluft, also deren relativer Feuchtigkeit ab. Daneben spielt aber auch die Geschwindigkeit des Druckausgleiches zwischen der unmittelbar über der zu trocknenden Emailschiicht ruhenden, an Feuchtigkeit gesättigten Luft und der übrigen nur teilweise gesättigten Luft, eine entscheidende Rolle; denn dieser Ausgleich gibt erst dem im Schlicker befindlichen Wasser die Möglichkeit zu verdunsten. Wesentlichen Einfluß wird aber auch andererseits die Art der Bindung des Wassers im Emailschlicker selbst haben. Es ist anzunehmen, daß das Anwaschwasser vom Schlicker ganz verschieden stark festgehalten wird. Die Hauptmasse wird ähnlich wie bei feuchten Tonen als sogenanntes „Plastizitätswasser“ nur lose gebunden sein, während ein geringerer Teil durch Kapillar- und Oberflächenkräfte festgehalten wird. Das nur mechanisch beigemengte, oder der Quellung der Tonteilchen dienende Wasser wird beim Trocknen der Tone nach der Theorie unter einer Tension abgegeben, die nahezu derjenigen des reinen Wassers bei der betreffenden Temperatur entspricht. Ähnliches wird auch für das nur lose gebundene Wasser im Emailschlicker gelten. Die Geschwindigkeit der Abgabe dieses Wassers wird im wesentlichen von der Schnelligkeit abhängen, mit

der es aus dem Innern des Schlickers nach dessen Oberfläche diffundiert. Wie groß der Anteil des neben diesem Plastizitätswasser noch durch Kapillarwirkungen und Oberflächenkräfte gebundenen Wassers ist, ist nicht bekannt. Er wird je nach Art des verwendeten Tones und der übrigen Kolloide des Emails verschieden groß sein. Es ist auch nicht bekannt, ob und bis zu welchem Grade bei dem Trockenprozeß dieses so gebundene Wasser entfernt wird. Bei der Trocknung des Tons erfolgt das Abdunsten desselben unter erheblich geringerer Tension als der des Plastizitätswassers. Falls der gleiche Vorgang beim Emailslicker vor sich geht, wird er ebenfalls sehr viel langsamer verlaufen als die Abgabe der Hauptwassermenge. Insbesondere gegen Schluß der Trockenperiode wird er die Geschwindigkeit der Wasserabgabe ausschließlich bestimmen. Leider ist Genaueres über diese Vorgänge aus praktischen Versuchen nicht bekannt.

Der Diffusionsvorgang zwischen der mit Feuchtigkeit gesättigten Luftschicht unmittelbar über der Emailoberfläche und der übrigen Trockenluft wird durch intensive Bewegung der letzteren sehr gefördert. Zweckmäßig ist das bei den modernen Hochleistungstrockenschränken durchgeführte Prinzip der mehrfachen Umführung der Luft unter möglicher Sättigung derselben mit Feuchtigkeit. Es wird dadurch sehr viel Wärme erspart. Die Führung des Luftstromes durch die Trockenkammer soll dem Auftrieb der warmen Luft entsprechend von unten nach oben erfolgen. Bei Bewegung in umgekehrter Richtung kommt es leicht zur Bildung von Rändern und Streifen, da der Überzug von oben zuerst trocknet und die im Emailslicker gelösten Salze sich durch Kapillarwirkung nach oben saugen.

Aufträge von Grundemails werden im allgemeinen rasch getrocknet, angeblich um das Rosten zu vermeiden. In Wirklichkeit schadet schwache Rostbildung kaum, sie ist nach den Ausführungen über die Haftung des Emails sogar eher förderlich. Allerdings darf es nicht zur Bildung von Rostflecken kommen. Scharfes Trocknen in kurzer Zeit soll die Haftung des Emailüberzuges begünstigen, so daß das Geschirr auf dem Wege zum Brennofen gegen mechanische Beschädigungen gesicherter ist. Bei Deckemails wird der Trockenvorgang meist nicht allzusehr beschleunigt, aber auch hier soll scharfes Trocknen vorteilhaft sein. Intensivste Trocknung ist vor allen Dingen erforderlich bei Schildern, die meist vor dem Aufbrennen noch eine mechanische Bearbeitung des Auftrages durch Ausbürsten erfahren. Hohlgeschirre werden vielfach auch gestürzt getrocknet. Diese Art hat den Vorteil, daß keine Verdickung der Emailsicht an den Böden eintritt. Zwar erfolgt dabei das Trocknen auf der Innenseite langsamer, doch sind die Geschirre gerade auf dieser Seite gegen Verschmutzung besser geschützt, was besonders bei Weißemail wünschenswert ist. Die Trocknung muß eine vollständige sein. An schlecht getrockneten Stellen reißt das Email beim späteren Einbrennen und rollt sich auf. Das Abstellen der Geschirre auf die Trockenbretter und das Abstellen dieser auf die Regale muß mit Vorsicht geschehen, da unvorsichtiges Hantieren leicht Verschiebung der Emailsicht und Abrutschen derselben bewirken kann. Die durch das Aufstellen der Gegen-

stände auf Nagelspitzen entstehenden Trockenmarken werden vor dem Brennen wieder ausgebessert.

Der Wirtschaftlichkeit des Trocknens, die auch in der Emailindustrie eine Rolle spielen sollte, wird in den meisten Werken keine große Bedeutung beigelegt. Abhitze ist fast immer in genügender Menge vorhanden, so daß man sich über die rationelle Verwendung derselben vielfach keine Gedanken macht. Wir besitzen auch keine literarische Abhandlung, die sich mit dieser Frage näher beschäftigt. Ausschlaggebend für den Trockeneffekt ist, wie schon erwähnt, die Temperatur der zur Trocknung verwendeten Luft sowie der Feuchtigkeitsgehalt der die Anlage verlassenden Schwaden. Am vorteilhaftesten haben sich Lufttemperaturen von 80 bis 90° gezeigt. Die Aufnahmefähigkeit so hoch erhitzter Luft beträgt ca. 0,6 kg Wasserdampf pro Kubikmeter Luft. Da pro 1000 kg Fertigware nach jedem Auftrag ungefähr 50 kg Wasser zu entfernen sind, so bedarf es zur Trocknung unter Annahme völliger Sättigung etwa 80m³ Luft von 80 bis 90°. In Wirklichkeit ist die benötigte Luftmenge ganz erheblich größer und hängt außer von den schon besprochenen Vorgängen insbesondere von der Art der Trockenanlage und deren Nutzeffekt ab. Je höher der im Trockenraum erzielbare Sättigungsgrad an Feuchtigkeit ist, um so geringer ist die zur Erwärmung der Luft nötige Wärmemenge und um so weniger heiß kann die Luft der Trockenanlage zugeführt werden, um bestimmte Trockenleistungen zu erzielen. Je höher der Sättigungsgrad an Feuchtigkeit ist, um so niedriger ist auch die Temperatur der abziehenden Schwaden und um so größer der Ausnutzungskoeffizient der Wärme in der Trockenanlage selbst.

Bei zu großem Feuchtigkeitsgehalt und zu geringer Abgangstemperatur der Feuchtluft besteht die Gefahr der Übersättigung an Wasserdampf, und es kann an kühleren Stellen zur Abscheidung von Feuchtigkeit kommen, die sich auf den zu trocknenden Gegenständen niederschlägt und zu Flecken- und Streifenbildung Veranlassung gibt.

6. Das Rändern der Emailgeschirre.

Die im Email herrschenden Druckkräfte wirken sich besonders an den Rändern aus und bringen an diesen Stellen die Emailschiicht leicht zum Abplatzen, wenn die Resultante aus Druckkräften und Haftkraft nicht mehr in die Emailschiicht fällt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der Radius des Randes klein und die Emailschiicht dick ist. Man muß daher bestrebt sein, an solchen Rändern möglichst dünne Emailauflage herzustellen. Bei Weißemails ist aber in dünner Lage die Opazität meist nur gering, und außerdem ist an solch exponierten Stellen die Gefahr des „Verbrennens“ besonders groß. Man legt darum ein besonderes, blau oder schwarz gefärbtes Ränderemail auf. Als

Ränderblau kann ein durch vermehrten Zusatz von Kobaltoxyd intensiv gefärbtes Grundemail Verwendung finden. Seltener benutzt man durch Zusätze von Kobaltphosphat zur Mühle gefärbte Emails. Zum Zwecke des Ränderns wird nach dem Auftragen von Weiß vor oder nach dem Trocknen der Weißauftrag entfernt und an seiner Stelle das Ränderemail aufgetragen. Dieses Rändern geschieht in den Emaillierwerken entweder von Hand oder mit Hilfe besonderer Maschinen, von denen verschiedene Konstruktionen in Gebrauch sind. So sind beispielsweise durch D. R. P. 302303, 303011 und 393302 Maschinen geschützt, die sowohl das Abputzen als auch das Rändern in einem Arbeitsgang besorgen.

7. Das Brennen des Emails.

Das Einbrennen der aufgetragenen Emailschicht erfolgt heute fast ausschließlich in der Muffel, nur besonders große Stücke, wie z. B. Tanks, werden in muffellosen Öfen gebrannt. Die Muffel stellt einen allseitig geschlossenen glühenden Raum dar, der dauernd von Feuergasen umspült und deren Inneres auf einer Temperatur von 800—900°, je nach der Art des einzubrennenden Emails, gehalten wird. Sie schützt das zu brennende Gut gegen Verschmutzung durch Flugstaub und Ruß sowie gegen die schädlichen Einwirkungen der Flammengase. Die Schutzwirkung gegen solches Verschmutzen war der ursprünglich maßgebende Gesichtspunkt. Den Einfluß der Ofenatmosphäre auf das zu brennende Gut lernte man erst vor wenigen Jahren völlig kennen. Es ist seit den Untersuchungen von Cooke bekannt, daß das Einbrennen des Emails nicht in jeder Atmosphäre erfolgen kann. Zum Einbrennen von Grundemail gehört die Anwesenheit einer genügenden Menge Sauerstoff, damit sich die für die Haftung des Grundemails notwendige Schicht von Eisenoxyduloxyd bilden kann. Wird das Einbrennen des Grundemails in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen, so tritt keine Haftung ein, das gleiche gilt, wenn Grundemails ohne Muffel, also im Rauchgasstrom selbst, aufgebrannt werden. Aus diesem Grunde können Grundemails nur in den seltensten Fällen in muffellosen Öfen gebrannt werden, wenn auch von seiten der Ofengase kein Einfluß auf sie zu befürchten wäre. Bei Deckemails kann die Ofenatmosphäre in anderer Art von Einfluß auf die Beschaffenheit des Emails werden. Nach einer Angabe der Literatur⁴¹⁶ ergab sich z. B. ein Mattwerden von Emails bei Vergasung derselben mit schwefliger Säure. Aber der aus dieser Tatsache gezogene Schluß, daß auch in den technischen Öfen bei undichter Muffel die Erscheinung des Mattwerdens von Emails ausschließlich auf die Einwirkung schwefeldioxydhaltiger Flammengase zurückzuführen sei, ist keineswegs sicher. Insbesondere ist es kaum glaubhaft, daß der Einfluß der schwefligen Säure, insbesondere wenn

sie in sehr geringer Konzentration vorliegt, ein so großer sein soll, wie er vielfach angenommen wird⁴¹⁷. Eine endgültige Klärung der Frage, die auch den Einfluß anderer Faktoren (Kühlung, Luftmangel usw.) auf die Oberflächenbeschaffenheit umfassen müßte, steht noch aus.

Die Größenmaße der Emailliermuffeln sind je nach der Art der zu brennenden Gegenstände verschieden. Die gewöhnlichen Maße zum Brennen von Blechsortiment sind 2000 · 1000 · 850 mm. Muffeln für Schilderfabriken werden flacher gehalten und meist nur bis zu Höhen von 500 mm ausgeführt. Viel größere Muffeln werden im allgemeinen in Amerika gebraucht. Größen von 3,5 · 1,4 m Bodenfläche sind in zahlreichen amerikanischen Emaillierwerken üblich. Insbesondere für die Fabrikation gußeiserner Gegenstände werden größere Muffeln benutzt.

Die Leistung einer Muffel an fertiggebrannter Ware hängt von dem Verhältnis ihres Inhalts zur Größe der den Wärmedurchgang vermittelnden Oberfläche ab. Dieselbe ist am günstigsten, wenn die Muffel ungefähr die Form eines Würfels besitzt. Der Bau der Muffel erfolgt aus einzelnen Platten, die mit Falz oder Nut und Feder zusammengefügt sind. Die Muffel ist im Innern eines Ofens eingebaut und wird an ihrer Außenseite erwärmt. Die Vorderseite dient als Ein- und Ausfuhröffnung für das zu brennende Gut. Sie ist durch eine Schamotteschiebetür verschließbar. Meist ist dieselbe durch eine besondere Isolierschicht aus Kieselgur gegen Wärmeverluste geschützt. Eine solche Isolierung sollte im Interesse einer restlosen Ausnutzung der Wärme stets angebracht sein. Die Befuerung der Muffelöfen geschieht kaum noch mit direkter Feuerung, da mit dieser die erforderlichen Temperaturen nur unter Aufwendung außerordentlich hoher Brennstoffmengen erzielt werden. Sehr verbreitet ist die Halbgasfeuerung, bei Werken mit Zentralgasanlage wird mit Generatorgas oder Mischgas geheizt. Viel angewendet, besonders in Amerika, ist auch die Ölfeuerung. In neuerer Zeit führt sie sich der Einfachheit der Handhabung und ihrer wirtschaftlichen Art der Verbrennung wegen auch bei uns mehr und mehr ein. Die Flammenbildung vollzieht sich im ersten Feuerzug unter dem Boden der Muffel, die Feuergase streichen an den Längsseiten empor und ziehen über der Muffel und an deren Rückwand entlang zum Fuchs, wobei sie beim Durchgang durch einen Rekuperator einen Teil ihrer Wärme an die Verbrennungsluft zurückgeben.

Als Material für die Muffeln wird bis jetzt fast ausschließlich Schamottmaterial, sehr selten Silika benutzt. Aus den Zahlen für die Wärmeleitfähigkeit ist ersichtlich, daß gerade Schamottmaterial von allen feuerfesten Baustoffen den geringsten Wert aufweist. Wir haben auch gesehen, daß in bezug auf Feuerfestigkeit eine Temperatur von

1400—1500° die oberste Grenze der Widerstandsfähigkeit darstellt. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei Silikamaterial, doch ist dessen Anwendung wegen des erhöhten Angriffes durch basischen Flugstaub meistens untunlich. Die Anwendung der Muffel insbesondere aus Schamottematerial bedingt demnach stets einen wesentlich schlechteren Wirkungsgrad des Ofens. Auf die Bestrebungen, die Muffel völlig auszuschalten, also mit muffellosem Ofen zu emaillieren, kommen wir später noch zu sprechen. Wichtiger ist im Augenblick die Frage des Ersatzes der Schamottemuffel durch ein die Wärme besser leitendes Material. Vor einigen Jahren tauchte als solches das Karborundum auf und hat sich besonders in Amerika ein großes Anwendungsfeld erobert. Nach Umfragen des amerikanischen Normenbureaus bei den einzelnen Emailierwerken hat sich herausgestellt, daß nahezu 50% derselben Karborundummuffeln im Gebrauch haben. Als Muffelmaterial wird Karborundum mit etwa 10% Ton plastisch verformt und gebrannt. Der Tonzusatz drückt zwar die Wärmeleitfähigkeit beträchtlich herab, muß aber im Interesse der Plastizität zugegeben werden. Muffeln dieser Art sind unter dem Namen „Carbofraxmuffeln“ in Amerika in Gebrauch. Reineres Karborundum mit anderen Bindemitteln verformt, wird als „Refraxmaterial“ bezeichnet. Der Wert der Wärmeleitfähigkeit nimmt begreiflicherweise mit steigendem Zusatz des schlechtleitenden Tons ab. Für reines Karborundum ist er zwischen 650° und 1350° praktisch konstant⁴¹⁸. Ebenso wie bei anderen feuerfesten Materialien besteht auch beim Übergang der Wärme von dem heißen Gasstrom auf die Muffelwände ein plötzliches Temperaturgefälle. Auch an zusammengesetzten Wänden bestehen solche Temperatursprünge, die sich zwischen 30 und 60° bewegen. Die bei weitem größere Wärmeleitfähigkeit der Karborundummuffel bedeutet ein rascheres Durchfließen der Wärme durch die Muffelwandung, eine geringere Temperaturdifferenz zwischen Innen- und Außenseite derselben und damit eine bedeutende Ersparnis an Brennstoff. Der Brennstoffaufwand beträgt nach Angaben des Emailierofenausschusses der American Ceramic Society⁴¹⁹ bei einem Ofen mit Karborundummuffel ungefähr die Hälfte desjenigen, der beim Arbeiten mit einer Schamottemuffel entsteht. Bei gleichem Brennstoffaufwand kann die Quantität der gebrannten Waren entsprechend dem viel rascheren Durchfließen der Wärme um 30—50% gegenüber der Schamottemuffel gesteigert werden. An Haltbarkeit übertrifft die Karborundummuffel die Schamottemuffel um ein Vielfaches; sie erweist sich dort am haltbarsten, wo die Gase frei zirkulieren können, während sie in stillen Ecken stärker angegriffen wird. Die Eigenschaft des Karborundums, das Nachfließen der Wärme außerordentlich zu erleichtern, hat dazu geführt, auf die Muffel als solche gänzlich zu verzichten und die Heizung des Brennraumes durch Karborundumröhren

an den Seiten zu bewerkstelligen. Durch diese streichen die heißen Gase einer Öl- oder Generatorgasfeuerung und die von diesen Heizröhren ausstrahlende Wärme genügt, um den ganzen Innenraum des Ofens auf die nötige Brenntemperatur zu bringen und zu halten.

In neuerer Zeit wurde auch in der amerikanischen Literatur über Versuche mit hochhitzebeständigen Legierungen (s. sp.) berichtet. Auch die Firma Krupp Essen hat sich durch D.R.P. 468653 einen Muffelofen schützen lassen, dessen Muffel aus hitzebeständigen Metallplatten besteht.

Die Muffelöfen der Emailindustrie sind heute fast durchweg mit Rekuperator ausgerüstet. Für einen Muffelofen normaler Größe und Leistung sind etwa 50 qm Rekuperatorheizfläche nötig. Die Leistung eines Muffelofens, Muffelgröße 2000 · 1000 · 800 mm, beträgt in 8 Stunden ca. 500—600 kg einmal gebrannte Ware oder in 24 Stunden 500 bis 600 kg dreimal gebrannte Ware mit einem Durchschnittsgewicht von etwa 600 g⁴²⁰. Bei guter Konstruktion des Ofens lassen sich bei schwerer Ware ca. 900 kg, bei leichter etwa 500 kg dreimal gebrannter Ware in 24 Stunden erzeugen.

Der Brennstoffverbrauch eines solchen Muffelofens beträgt:

| | |
|--------------|-----------------------------|
| An Koks | ca. 700—800 kg/Tag |
| „ Steinkohle | „ 600—800 kg/Tag |
| „ Leuchtgas | „ 36— 40 m ³ /st |
| „ Öl | „ 16— 18 kg/st |

Demnach berechnet sich ein Kohleverbrauch von ca. 1 kg/kg dreimal gebrannter Ware.

Die Kontrolle der Leistung eines Muffelofens resp. des denselben bedienenden Brennerpersonals läßt sich am einfachsten mittels des automatischen Temperaturschreibers durchführen, der nicht nur die Ofentemperatur dauernd ersehen läßt, sondern dessen Temperaturunstetigkeiten auch die Anzahl der Schübe kontrolliert. Bei jeder Öffnung des Ofenschiebers entsteht ein plötzlicher Fall in der Temperatur, dessen Größe der Menge des in den Ofen eingeführten Gewichtes an zu brennendem Gut proportional ist.

Die Leistung der Emailieröfen bestimmt das Arbeitstempo des ganzen Emailierwerkes. Es ist daher das Bestreben jedes Werkes, diese Leistung möglichst zu erhöhen. Die Möglichkeit einer solchen Leistungssteigerung durch selbsttätige Kontrolle haben wir eben besprochen. Weitere Möglichkeiten bietet die Einführung des Akkordsystems, wenn auch nicht verkannt werden darf, daß dasselbe mitunter die Produktion von Ausschußware erhöht. Akkordarbeit schließt in den meisten Fällen die Verarbeitung weicher, stark borax- und kryolithhaltiger Emails aus. Auch geht diese forcierte Arbeitsweise auf Kosten der Haltbarkeit der Muffel. Ihre Grenze findet sie zumeist in der durch die Wärmeleitfähigkeit der Muffel bestimmten Leistungsfähigkeit derselben. Wesentlich für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Ofens ist in erster Linie die Muffelgröße. Es ist selbstverständlich nicht richtig, Öfen verschiedener Größe miteinander zu vergleichen, trotzdem wird ab und zu gegen diese Grundregel verstoßen. Aber auch bei gleicher Größe und Befuerung können zwei Öfen ganz verschiedene Leistungen aufweisen, wenn nämlich die Art der gebrannten Waren in beiden Fällen verschieden ist. Will man Öfen mit verschiedener Befuerung bezüglich ihrer Leistung miteinander vergleichen, so ist ebenfalls die Gleich-

artigkeit des Brenngutes Voraussetzung. Höhere Leistungen der Muffelöfen erhält man meist schon bei einer gewissen Einheitlichkeit der zu emaillierenden Waren. So kann man beispielsweise beim ausschließlichen Brennen von Eimern Stundenleistungen bis zu 180 kg erzielen. Geringer wird die Leistung bei Gegenständen, die auf besonderen Hilfsmitteln, wie Brennspitzen, Tulpen usw., gebrannt werden müssen. Hier kann etwa mit Stundenleistungen von 100 kg einmal gebrannter Waren gerechnet werden. Bei kleineren Gegenständen und unterschiedlichem Sortiment kann diese Stundenleistung noch weiter sinken.

Wesentlich für die Leistungsfähigkeit eines Ofens ist insbesondere die Regulierfähigkeit der Feuerung. Öfen mit Gasfeuerung, bis zu einem gewissen Grade auch Öfen mit Halbgasfeuerung, können durch Regulieren der Gas- und Luftzuführung in ihren Leistungen wesentlich beeinflusst werden. Sehr gering ist dagegen die Beeinflussungsmöglichkeit von Öfen mit direkter Feuerung. Es ist ferner verständlich, daß es für verschiedene Gegenstände gewisse Optima der Leistung bei bestimmten Größenverhältnissen des Ofens gibt. So leistet z. B. beim Brennen von Eimern eine Muffel von 2000 · 1000 mm Bodenfläche stündlich etwa 150 bis 180 kg, während eine Muffel von der Bodenfläche 3000 · 1500 mm das Doppelte, ja sogar das 2,5fache bei etwa 1,5fachem Brennstoffbedarf erzeugt. Deshalb haben Werke, die bestimmte Spezialartikel emaillieren und die Dimensionierung ihrer Öfen diesen Artikeln weitgehend angleichen können, meist höhere Ofenleistung, als solche Werke, die ein sehr reichhaltiges und zeitlich manchmal stark wechselndes Sortiment fabrizieren.

Wärmebilanzen auf Grund exakter Versuche sind in der emailtechnischen Literatur noch nicht veröffentlicht. Die Aufstellung einer ungefähren Bilanz kann sich also nur auf Erfahrungswerte anderer Gebiete stützen und gibt daher nur ein angenähertes Bild. Doch genügt dasselbe als Übersicht über die ungefähre Wärmeverteilung vollauf. Die Wärmebilanz eines Muffelofens gestaltet sich ungefähr wie folgt⁴²¹:

Die Tagesleistung betrage 600 kg dreimal gebrannter Ware. Das Gewicht jeder Emaildecke betrage 10 % des Eisengewichtes; dann ist die für das Ausbrennen nötige Wärmemenge (Grundbrand 900°, Halbfertigbrand und Fertigbrand 850°):

$$(462 \cdot 0,165 + 46 \cdot 0,32) \cdot 900 + (462 \cdot 0,165 + 92 \cdot 0,32) \cdot 850 \\ + (462 \cdot 0,165 + 138 \cdot 0,32) \cdot 850 = 270550 \text{ Cal.}$$

Dabei ist als spezifische Wärme des Eisens 0,165⁴²² und als spezifische Wärme des Emails 0,32⁴²³ angenommen. Da das Email eine Schmelzwärme im Sinne dieses physikalischen Begriffes nicht besitzt, ist eine solche nicht eingesetzt.

Rechnet man mit einem Rostgewicht von 40 kg und 200 Schüben in 24 Stunden, wobei jeweils ein Abkühlungsverlust von 20—25 % auftreten soll, so ist die zur Warmhaltung des Rostes erforderliche Wärmemenge: $40 \cdot 0,165 \cdot 0,225 \cdot 867 \cdot 200 = 257000$ Cal. Der Gesamtwärmebedarf beläuft sich demnach auf 527550 Cal. Bei einem Wirkungsgrad des Ofens von 10 % ist in Wirklichkeit ein Aufwand von 5275500 Cal erforderlich. Als Brennstoff diene Saarkohle mit einem Heizwert von 7161 Cal (Analyse: 73,97 % C, 5,12 % H₂, 9,59 % O₂, 1,10 % N₂, 0,69 % S, 9,53 % Asche).

Der Brennstoffbedarf des Ofens beträgt also in 24 Stunden ca. 735 kg Kohlen. Als Schlackenverlust sollen 12 % des Brennstoffes gerechnet werden (70 kg Schlacke + 18 kg fixer Kohlenstoff). Der Wärmeverlust im Schlackenfall beträgt bei einer Temperatur der Schlacke von 400°: $70 \cdot 400 \cdot 0,30 + 18 \cdot 8100 = 154400$ Cal. Der Luftbedarf beträgt theoretisch 7125 kg, bei einem Überschuß von 30 % 9250 kg. Davon sollen 40 % als Sekundärluft mit einer Temperatur von 750° zugeführt werden. Der Wärmehalt dieser Sekundärluft beträgt demnach: $9250 \cdot 0,40 \cdot 0,25 \cdot 750 = 694000$ Cal. Die Zusammensetzung des Abgases ist folgende: 1930 kg CO₂; 342 kg H₂O; 10 kg SO₂; 7135 kg N₂; 490 kg O₂. Die theoretische Verbrennungstemperatur im Ofen berechnet sich zu ungefähr 2100°. In Wirklichkeit ist die erzielte Temperatur sehr viel niedriger und beträgt an den heißesten Stellen 1400—1500°, so daß sich ein pyrometrischer Wirkungsgrad des Ofens von 66—70 % errechnet.

Die Wärmeabgabe an die Muffel beträgt nach der auf S. 167 gegebenen Formel

$$Q = \frac{F \cdot (t_a - t_i)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{g}{\lambda} + \frac{1}{\alpha'}} = 650000 \text{ Cal},$$

wobei die Buchstaben die daselbst angegebene Bedeutung haben und α die Temperaturübergangszahl Gas/Muffel und Luft/Muffel angibt (ca. 30°). Für die Wandverluste durch Strahlung kann nach dem Wärmeflußdiagramm von Maurach (s. S. 183) mit einem Verlust von 40—45 % der Gesamtwärme gerechnet werden. Rechnet man mit einem Mittelwert von 43,5 %, so beträgt der zahlenmäßige Verlust 2600000 Cal. Der Abgasverlust errechnet sich aus der Differenz von produzierter und insgesamt abgegebener Wärme zu: $5275500 - (154400 + 650000 + 2600000) = 1871100$ Cal. Die Abgastemperatur am Ende des Rekuperators beträgt demnach 675°. Aus diesen Einzeldaten ergibt sich die ungefähre Wärmebilanz des Ofens:

Tabelle 24.

| Wärmeeingang | Cal | % | Wärmeausgang | Cal | % |
|-----------------------|---------|-------|-------------------------|---------|-------|
| Brennstoffeinsatz . . | 5275500 | 88,4 | Schlackenverlust . . | 154400 | 2,6 |
| Wärme der Sek. Luft | 694000 | 11,6 | Wärmeabg. a. d. Muffel | 650000 | 10,9 |
| | | | Wandverluste | 2600000 | 43,5 |
| | | | Abg. a. Sek. Luft . . . | 694000 | 11,6 |
| | | | Abgasverlust | 1871100 | 31,4 |
| | 5969500 | 100,0 | | 5969500 | 100,0 |

Es muß bemerkt werden, daß diese Bilanz nur eine mutmaßliche Darstellung gibt, die aber der Wirklichkeit nahe kommen dürfte. Sie bildet auch die Grundlage für die Entscheidung der Frage, ob eine nutzbringende Verwertung der Abgaswärme durch Abhitzeessel möglich ist. Die aus den Abgasen maximal zu gewinnende Wärme entspricht einer Kohlenmenge von ca. 260 kg täglich. Da es aber nicht möglich ist, die Abgase gänzlich abzukühlen, kämen höchstens 200—225 kg Kohlenersparnis pro Tag und Ofen in Frage. Bei sechsfacher Verdampfung würde dies dem Gewinn einer stündlichen Dampfmenge von ~ 50 kg gleichkommen. Es ist also ersichtlich, daß sich die Abhitzeverwertung zur Erzeugung von Rückdampf nur in großen Emaillier-

werken lohnt. Im Blechemailierwerk, wo das zu emaillierende Stück 3—4mal zu trocknen ist, wo also auf das Kilogramm erzielter Fertigung ware ca. 0,15—0,20 kg Wasser zu verdampfen ist, wird stets eine reichliche Menge Abwärme zur Beheizung und Trocknung gebraucht. Anders liegt allerdings der Fall beim Gußemaillierwerk, insbesondere bei der Industrie der Badewannen. Dort sind so gut wie keine Trockenoperationen durchzuführen, wenn man von dem mit geringem Wärmearaufwand verknüpften Trocknen der Granalien absieht. In großen Emailierwerken dieser Art findet man auch nicht selten den Abhitzekegel, und nach privaten Mitteilungen an den Verfasser hat er sich auch dort recht gut bewährt. Auch bei der Fabrikation säurefester Apparate, die zum Einbrennen eines sehr heißgehenden Ofens bedürfen, wird sich die Verwertung der Wärme im Abhitzekegel dann lohnen, wenn mehrere Öfen oder Ofenaggregate auf denselben arbeiten.

Das Bestreben nach Leistungssteigerung des Emailierofens hat auch Veranlassung zur Einführung der halb- und schließlich ganzkontinuierlichen Arbeitsweise gegeben. Als halbkontinuierlich kann man die von dem Erfinder (Eyer) als Doppelrostverfahren bezeichnete Arbeitsweise ansehen, die darin besteht, daß sich ein mit zu brennender Ware beschickter Rost in der Muffel befindet, während der zweite Rost inzwischen entleert und neu beschickt wird. Nach Herausnahme der gebrannten Charge aus dem Ofen wird der frischbeschickte Rost in diesen eingeführt. Das Verfahren arbeitet also gewissermaßen als Pendelbetrieb. Als tägliche Leistung werden 1100—1200 kg dreimal gebrannte Ware angegeben⁴²⁴. Jedenfalls ist diese Leistung nur dann möglich, wenn ein vorzüglich leitendes Muffelmaterial zur Verfügung steht, da die gewöhnliche Schamotte muffel kaum imstande sein dürfte, in so kurzer Zeit die durch das Brenngut entzogene Wärme nachzuliefern.

In neuerer Zeit hat sich auch der Tunnelofen, der in der keramischen Industrie ein so großes Anwendungsgebiet gefunden hat, in die Emailindustrie eingeführt. Die Arbeitsweise des Tunnelofens beruht darauf, daß das Brenngut in dauerndem Strom zunächst durch eine Vorwärmzone geführt wird, die beim Email vorzugsweise das Trocknen des Auftrages besorgt. An diese Vorwärmzone schließt sich die Brennzone an, in der das Einbrennen des Emails stattfindet, und an diese reiht sich die Kühlzone, in der das gebrannte Material abgekühlt wird. Der Transport der Ware erfolgt beim Brande keramischer Massen auf kleinen Plattenwagen, auf denen die Kapselstöße aufgebaut sind. In der Emailindustrie, die zum Brennen der wichtigen Bodenhitze nicht entraten kann, ist eine andere Lösung der Massenbewegung z. B. durch Hängeroste gefunden. Das Email darf selbstverständlich mit der Flamme resp. den Heizgasen nicht in Berührung kommen. Dieselben zirkulieren demgemäß in besonderen Heizröhren, so daß der Ofen eigentlich eine sehr lange Muffel darstellt, die den gesamten wärmetechnischen Vorgang von der Trockenperiode bis zur Abkühlung umschließt. Die Feuerung der Tunnelöfen liegt in der Mitte zu beiden Seiten. Die Vorwärmung der

Luft erfolgt durch die Abkühlung des gebrannten Gutes, doch dürfte noch eine besondere Rekuperation angeschlossen sein. Die Abhitze besorgt das Trocknen der aufgetragenen Waren, so daß die Arbeitsphasen, die im Emailierwerk sonst getrennt, unter Zwischenschaltung von Transporten stattfinden, sich beim Tunnelofen kontinuierlich unter Ersparnis jedes Zwischentransportes vollziehen. Eine andere Bauart des Tunnelofens besteht aus einer langen geraden Muffel als Vorwärm- und Kühlzone und seitlich angebauter Brennmuffel^{424a}. Der Tunnelofen erfüllt auch in vollkommenster Weise die Forderung der Kühlung des Emails, die im Interesse der thermischen und mechanischen Festigkeit sowie der chemischen Resistenz gestellt werden müssen. Es sind in der kurzen Zeit der Existenz solcher Tunnelöfen in der Emailindustrie Untersuchungen über die Beeinflussung dieser Eigenschaften durch die Art des Brennens und der Kühlung noch nicht durchgeführt worden. Lange Zeit scheiterte die Einführung des Tunnelofens daran, daß sich die darin gebrannten Gegenstände nicht „richten“ ließen. Die den Ofen verlassenden Gegenstände sind erkaltet und infolgedessen beim Verziehen nicht mehr in ihrer Form beeinflussbar. Der Tunnelofen käme denn auch nur zum Brennen einfacher Gegenstände in Frage, es sei denn, daß die besondere Konstruktion eine Richtmöglichkeit zuläßt. Bei den neueren Ofensystemen soll dies auch tatsächlich der Fall sein⁴²⁵.

Auch über die Leistung des Tunnelofens und seinen Brennstoffverbrauch liegen genauere Angaben noch nicht vor. Es ist aber anzunehmen, daß die Leistung des gewöhnlichen Muffelofens um ein Vielfaches übertroffen wird. Da sowohl Anlage als auch Betriebskosten beim Tunnelofen sehr bedeutend sind, wird sich sein Betrieb nur bei Massenfabrikation lohnen. Erst bei einer täglichen Produktion von mehr als 4000 kg dreimal gebrannter Ware dürfte sich die Aufstellung eines solchen Ofens rentieren. Die Einführung des Tunnelofens wird vielleicht das Bild des zukünftigen Emailierwerkes gänzlich umgestalten. Der Wegfall aller unproduktiven Transporte wird voraussichtlich die Zahl der Beschäftigten erheblich reduzieren und auch die Zahl der angelernten Kräfte beim Brennen und Trocknen beschränken.

Bei einer Arbeitstemperatur von 1000° beträgt die Außentemperatur einer gewöhnlichen Schamotte-muffel ca. 1300°. Durch Anwendung der Karborundum-muffel läßt sich zwar diese Temperaturdifferenz beträchtlich in ihrer Größe herabdrücken, bleibt aber ihrem Wesen nach bestehen. Die Zwischenschaltung eines Wärmeleiters, noch dazu relativ geringer Leitfähigkeit, hat also in jedem Fall die Entstehung eines Temperaturgefälles, wenn auch wechselnder Größe, zur Folge. Die Muffel ist daher als ein notwendiges Übel zu betrachten, die die Wärmeökonomie des Ofens herabsetzt, deren Verwendung aber im Interesse der Qualität der zu brennenden Ware selten zu umgehen ist. Als Hauptgefahrenquelle für die zu brennenden Emailwaren käme bei Wegfall der Muffel die Verschmutzung

durch Flugstaub und der chemische Einfluß der Rauchgase in Frage. Die moderne Gasbeheizung mit gereinigtem Brenngas kennt zwar eistere Gefahr kaum noch. Gefährlicher ist die Wirkung der Brenngase auf das Email. Den Einfluß der schwefeligen Säure haben wir bereits besprochen, wahrscheinlich ist er nicht so tragisch zu nehmen, wie er oftmals hingestellt wird. Beachtenswert dagegen ist die von Cooke festgestellte Tatsache, daß der Grundemailbrand zur Bildung der Haftschiicht eines gewissen Quantums Sauerstoffs bedarf, wenn das Email nicht abblättern soll. Grundemails müßten also bei Wegfall der Muffel in oxydierender Atmosphäre gebrannt werden. Bei Versuchen mit Einbrennen von Grundemails ohne Muffel hat sich gezeigt, daß schon bei einer unteren Grenze des Sauerstoffgehaltes der Rauchgase von 4 % Fehler in der Haftfestigkeit der Grundemails auftreten. Auch andere Emailfehler werden gelegentlich, ob mit Recht oder Unrecht sei dahingestellt, auf Sauerstoffmangel in den Heizgasen und in der Muffel zurückgeführt. Trotzdem hat sich der muffellose Emailierofen in einzelnen Zweigen der Emailindustrie eingeführt, vor allem bei der Emailierung großer Stücke, wie z. B. Tanks für Brauereien, wo es konstruktiv nicht mehr möglich ist, mit dem Muffelofen üblicher Bauart zu arbeiten. Man muß also in diesem Falle zum muffellosen Ofen greifen. Natürlich ist dabei direkte Feuerung mit Kohle ausgeschlossen und nur reines Generatorgas als Brennstoff möglich. Verbreitet scheint bei solch muffellosen Öfen das im Zahnschen Feinemailierofen durchgeführte Prinzip zu sein: Im Moment des Einsetzens der Ware erfolgt eine Umleitung der Verbrennungsgase, dieselben gehen nicht mehr durch den Brennraum hindurch, sondern umziehen denselben auf seiner Außenseite, so daß der Ofen vorübergehend doch zum Muffelofen wird. Der zu emailierende Gegenstand wird in den gasfreien, hochoverhitzten Raum eingefahren und das Email eingebrannt. Einen solchen muffellosen Großemailierofen hat Scheel⁴²⁶ zuerst beschrieben. Bei neueren Öfen dieser Art soll die Emailierung auch bei direkter Berührung des Stückes mit der Flamme möglich sein. Als Kohlenverbrauch für einen derartigen Ofen gibt Scheel 9000 kg pro Tag an. Bei Emailierung von 10—12 Tanks zu je 2500 kg würde sich ein Brennstoffbedarf von 30—36 kg pro 100 kg Fertigware errechnen.

Die muffellosen Öfen, bei denen während des Brennens die Flamme abgestellt wird, brennen das Email bei fallender Temperatur ein. Es kann natürlich dabei vorkommen, daß am Schluß des Einbrennens die Temperatur nicht mehr ausreicht, um das Email völlig zum Schmelzen zu bringen. Es bleibt rau und glanzlos. Im Muffelofen brennt dagegen das Email bei steigender Temperatur aus. Hier muß es bei richtiger Konstruktion der Muffel resp. richtiger Feuerung immer möglich sein, ein Email, dessen Glatzfließen unterhalb der in der Muffel erreichbaren Temperatur liegt, richtig auszubrennen. Auch die Gefahr des völligen Entglasens und Mattwerdens besteht beim Brennen bei fallender Temperatur, wenn Schmelztemperatur und die Temperatur maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit nahe beieinander liegen und die Abkühlung des Ofens bis zur Entglasungstemperatur geht.

Ein Mittelding zwischen dem Muffelofen und dem gänzlich muffellosen Ofen ist der Halbmuffelofen. Clark⁴²⁷ macht über einen solchen Ofen, der wohl nur in Amerika in einzelnen Werken in Betrieb ist, folgende Angaben: Hochgepreßtes Gas wird mit Preßluft unter der Herdplatte des Ofens nach dem Prinzip der Oberflächenverbrennung verbrannt. Die heißen Brenngase steigen an den Seitenwänden empor und ziehen über der oben offenen Muffel ab. Die Leistung des Ofens beträgt ungefähr 150 kg dreimal emailierter Ware pro Stunde bei einer Herdgröße des Ofens von 4,2 m². Halbmuffelöfen sollen also billiger arbeiten als Vollmuffelöfen, aber wie begreiflich sorgfältigerer Wartung bedürfen.

Als Halbmuffelofen ist auch der Kruppsche Steinstrahlöfen⁴²⁸ anzusehen, der darauf beruht, daß ein fast theoretisch zusammengesetztes Gas-Luftgemisch auf engstem Raum verbrennt. Das Zurückschlagen der Flamme in die vorgebaute Mischkammer wird durch außerordentlich hohe Strömungsgeschwindigkeit auf der Strecke zwischen Mischkammer und Verbrennungsraum verhindert. Die erzeugte hohe Temperatur in der Verbrennungspfeife ist die Quelle einer hohen Wärmestrahlung, durch welche die Wärmeübertragung vorzugsweise erfolgt. Es ist nicht bekannt, wie weit sich dieser Ofentyp in der Emailindustrie als Emailierofen eingeführt hat.

Seit etwa 5 Jahren hat sich auch der elektrisch geheizte Emailierofen, besonders in Amerika, ein anscheinend stetig wachsendes Anwendungsfeld erobert. Er ist durchweg als Widerstandsofen gebaut⁴²⁹ und wird durch Heizelemente aus kräftigen Nickelchrombändern (80 % Ni, 20 % Cr), die an der Seite aufgehängt sind, geheizt. Die notwendige Bodenhitze wird ebenfalls durch Heizelemente erzeugt, die unter einer hochhitzebeständigen und gut wärmeleitenden Platte angeordnet sind. Wichtig ist die Art der Aufhängung der Widerstandsbänder unter Vermeidung jeglichen Wärmestaus an den Aufhängestellen. Auch der gegenseitigen Isolierung der Bänder ist besondere Beachtung zu schenken. Die Aufhängesteine sind meist aus Alundum oder Silit.

Die elektrische Ausrüstung dieser Öfen ist sehr einfach und beschränkt sich auf eine Schalttafel mit den üblichen Sicherungen, Schaltern und Meßinstrumenten. Die Regelung der Temperatur sowohl des Raumes an sich als auch der Glühtemperatur der Heizelemente erfolgt durch besondere Thermoregulatoren, um Überhitzung und Durchbrennen der Widerstände zu vermeiden. Gleichzeitig regeln diese Instrumente die Zufuhr der elektrischen Energie und besorgen die automatische Aufzeichnung der Brenntemperaturen. Bezüglich der Wirtschaftlichkeit der Elektroemailieröfen widersprechen sich die Angaben besonders in bezug auf den Energieverbrauch. Nach Angaben von Nathusius⁴³⁰ benötigt ein Elektroofen üblicher Größe für Zifferblätter nur etwa 30 kW. Es bezieht sich diese Angabe wohl auf ein sehr leicht schmelzendes Email. Von anderer Seite⁴³¹ wird dagegen der Energieverbrauch auf 80—100 kW angegeben. Rechnet man bei einem Emailierofen üblicher Größe mit einer stündlichen Produktion von 30 kg dreimal emailierter Ware mit einem Kohlenaufwand von 30 kg und einem Ausnützungsfaktor der Wärme von 10 %, so beträgt der für das Brennen der Emailgegenstände benötigte Wärmearbeit 19500 Cal. Bei 50 % Wärmearbeit im elektrischen Ofen wären dann zum Emailieren etwa 40—45 kW aufzuwenden. Bei einem Kohlepreis von RM. 30,—/t belaufen sich die stündlichen Kosten im gewöhnlichen Muffelofen auf RM. 0,90, während bei einem Strompreis von RM. 0,03/kWh die stündlich aufzuwendenden Kosten RM. 1,35 betragen. Für Verzinsung und Amortisation, für Reparaturen usw. dürften die aufzuwendenden Kosten bei beiden Ofentypen mindestens gleich sein. Der elektrische Emailierofen kommt also trotz seiner großen Vorzüge, Sauberkeit, Erzeugung von Qualitätsware, gleichen oder gar höheren Leistungen wie der gasgefeuerten Emailierofen, für deutsche Verhältnisse im allgemeinen nicht in Betracht. Gänzlich anders wird aber das Bild, wenn bei einem stündlichen Energieverbrauch von ca. 100 kWh rund 120 kg dreimal gebrannte Ware erzeugt werden kann. Eine solche Leistung gibt beispielsweise Greiner⁴³² für einige amerikanische Werke an. In diesem Fall ist die Wirtschaftlichkeit des Elektroofens natürlich ohne weiteres gegeben. Auch den elektrischen Ofen hat eine amerikanische Firma zu kontinuierlicher Arbeitsweise⁴³³ ausgebaut. Der Herd des Ofens ruht auf einem sich drehenden Ring, die Beschickungen werden unter gleichzeitiger Trocknung kontinuierlich in die Einbrennzone eingeführt. Auf das Einbrennen erfolgt langsame Abkühlung im weiteren Durchgang durch den Ofen.

Die zu emaillierenden Gegenstände werden zum Zwecke des Einbrennens des Emails unter Zuhilfenahme verschiedener Werkzeuge auf einen besonderen Rost gesetzt und mit diesem in den Ofen eingeführt. Als Material für diese Roste benutzte man seit langer Zeit Schmiedeeisen resp. Gußeisen. Für flache Gegenstände, wie Schilder, Herdplatten kann man von der Anwendung festgefügtter Roste absehen und einzelne lose Stäbe aus Winkel- und Dreikanteisen benutzen. Besonders schmiedeeiserne Roste sind starkem Verschleiß infolge Verzunderung ausgesetzt. Man bestreicht daher den Rost bei Inbetriebnahme mit einer Aufschlammung von Emailierton in Wasser, dem etwas Wasserglaslösung zugesetzt ist und erzielt damit etwas längere Haltbarkeit. Aber auch diese Maßnahme ist nur ein Notbehelf. Die Lebensdauer eines schmiedeeisernen Rostes beträgt im Grundemaillierofen etwa 14 Tage, im Fertigofen ca. 3—4 Wochen. Durch den Anstrich läßt sie sich auf das Doppelte bis Dreifache verlängern. Gußeiserne Roste sind bei schonender Behandlung haltbarer, aber bedeutend höher im Preis. Infolge ihres großen Gewichtes ist das Arbeiten mit ihnen beschwerlicher, auch entziehen sie dem Ofen bedeutend mehr Wärme. Der schnelle Verschleiß insbesondere von schmiedeeisernen Rosten belastet nicht nur das Materialkonto einer Fabrik, sondern auch das Lohnkonto recht erheblich. Daneben beschmutzt der Zunder nicht nur den Emailierofen, sondern nicht selten auch die zu emaillierenden Gegenstände. Hinzu kommt, daß Schmiedeeisen bei höherer Temperatur seine Festigkeit in hohem Grade einbüßt, die Roste verziehen sich und verlieren jeden Halt. Es ist daher sehr begreiflich, daß man auch in der Emailindustrie das lebhafteste Interesse an den auf den Markt gebrachten hitzebeständigen Stahlsorten und Legierungen anderer Metalle bezeugt.

Alitiertes Eisen, d. h. durch oberflächliche Legierung mit Aluminium hitzebeständig gemachtes Flußeisen, hat nach Fry⁴³⁴ gegenüber gewöhnlichem Flußeisen je nach den verschiedenen Betriebsbedingungen bis 850° die 20—50fache, bei 900° die 10—15fache, bei 1000° die 6—8fache Haltbarkeit, dagegen ist seine Festigkeit bei höherer Temperatur im wesentlichen derjenigen des Eisens gleich. Hinzu kommt, daß eine Bearbeitung des alitierten Eisens infolge seiner großen Härte so gut wie ausgeschlossen ist. Es hat sich daher in der Emailindustrie nicht in dem Maße eingeführt, wie es bei seinem ersten Erscheinen erwartet wurde.

Bedeutender ist die Anwendung von hochhitzebeständigen Stahlegierungen geworden. Von diesen sollen sich gerade die Legierungen mit Nickel und Chrom⁴³⁵ durch besondere Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen auszeichnen. Diese Legierungen, von denen die Firma Krupp eine Reihe herausgebracht hat, sind teilweise bis zu Temperaturen von 1300° beständig. Nach Fry⁴³⁶ werden als technisch hitzebeständig die Stähle angesehen, bei denen der Verzunderungsverlust pro Quadratmeter und Stunde 50 g nicht übersteigt. Es entspricht dies einer Verzunderungstiefe von 0,007 mm. Die Abnahme dieser hochhitzebeständigen Legierungen durch Verzunderung im Vergleich mit Flußeisen bei Temperaturen von 900 und 1000°, ist aus folgendem Diagramm zu ersehen (Abb. 35). Aber auch das Nachlassen der Festigkeit bei höherer Temperatur ist wie erwähnt ein wesent-

licher Nachteil des gewöhnlichen Flußeisens. Die genannten Speziallegierungen übertreffen auch in bezug auf diese Festigkeit das Flußeisen ganz erheblich, wie aus beifolgender graphischer Darstellung der Streckgrenze hochhitzebeständiger Legierungen beim langsamen Zerreiversuch hervorgeht (Abb. 36). Die zulässige Dauerbelastung beträgt allerdings nur einen Bruchteil des Wertes der Streckgrenze, und zwar bei $800^{\circ} \frac{1}{9}$, bei $900^{\circ} \frac{1}{15}$, und bei $1000^{\circ} \frac{1}{25}$ der aus obigem Diagramm zu entnehmenden Werte. Hohen Widerstand gegen das Verziehen bei abwechselndem Erhitzen und Abkühlen zeigen insbesondere die Nikrothermstähle, was folgende Abb. 37 besonders bei NCT 3 deutlich macht. Außer diesen Legierungen sind noch eine Reihe ähnlicher Kompositionen, wie z. B. Poldistahl.

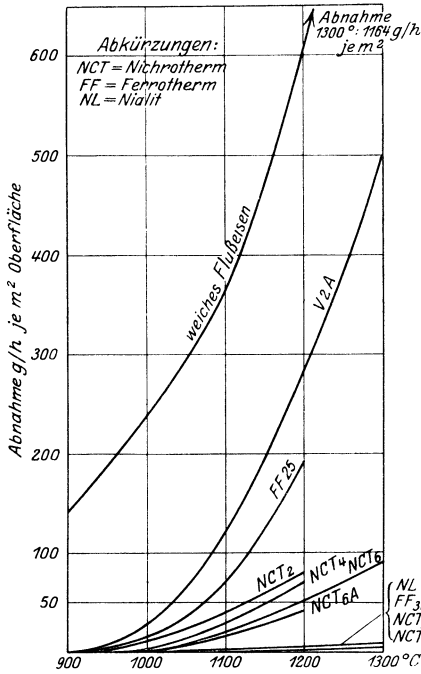


Abb. 35.

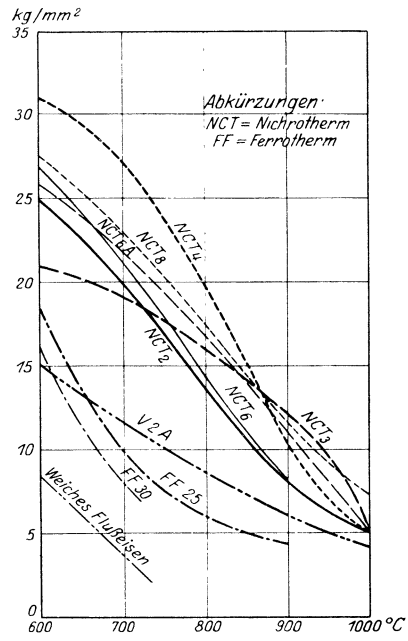


Abb. 36.

Chroman genannt und auf ihre Eignung als Roststahl untersucht worden⁴³⁷. Das letztere soll beispielsweise im Vergleich mit gewöhnlichem Flußeisen etwa 17 mal so lange Lebensdauer aufweisen.

Weiter sind als Rostmaterialien die hochhitzebeständigen Legierungen des Nickels mit Chrom oder Kupfer zu erwähnen. Die Firma Heräus bringt verschiedene Legierungen dieser Art in den Handel, von denen sich als Material für Emaillieroste besonders die Marke B (15% Cr, 62% Ni, 23% Fe) bewähren soll. Ihre Zerreißfestigkeit und Dehnung sind nach Heräus folgende:

| Temperatur in °C | 20 | 400 | 600 | 700 | 800 | 900 |
|---|----|-----|-----|-----|------|-----|
| Zerreißfestigkeit in kg/mm ² | 73 | 70 | 49 | 27 | 11 | 5 |
| Dehnung in % d. urspr. Länge | 22 | 23 | 24 | 24 | 24,5 | 25 |

In Amerika wird Monelmetall anscheinend stark als Rostmaterial verwendet. Es besteht aus 67% Ni, 28% Cu und ca. 5% anderen Metallen. Sein Schmelzpunkt liegt bei ca. 1300°.

Die Anwendung dieser Sonderstähle und hochhitzebeständigen Legierungen ist natürlich letzten Endes eine wirtschaftliche Frage. Die Lebensdauer der Roste muß mit dem Preis des Baustoffes in einem vernünftigen Verhältnis stehen. Es ist der Emailindustrie wenig gedient, ein Rostmaterial von zwanzigmal längerer Lebensdauer zu besitzen, wenn der Preis das 50fache des Eisenrostes beträgt. Das Heräussche B-Material soll bei einer 50—100fachen Lebensdauer gegenüber dem Flußeisenrost nur den etwa 30fachen Preis desselben aufweisen. Wie sich diese Verhältnisse bei den anderen genannten Legierungen gestalten, ist unbekannt. Stehen Lebensdauer und Preis der Werkstücke in vernünftigem Verhältnis, so bedeutet die Verwendung dieser Stoffe einen sehr großen Fortschritt. Neben der längeren Lebensdauer steht als weiterer Vorteil die geringere Schwere der Roste mit ihrem niedrigeren Wärmebedarf, und dadurch bedingter Erhöhung der Ofenleistung. Hinzu kommt noch der erheblich reinlichere Betrieb und das Wegfallen der Verschmutzung von Ofen und Ware durch abspringenden und absplitternden Zunder. In neuester Zeit werden auch Angaben über die Verwendung solch hochhitzebeständiger Legierungen als Muffelmaterial gemacht⁴³⁸.

Das Brennen der Geschirre erfolgt meist auf besonderen Hilfswerkzeugen, Brennspitzen, Brennschienen, Tulpen und ähnlichem. Auch diese sind, da sie vorzugsweise aus Flußeisen bestehen, der Verzunderung in hohem Grade ausgesetzt. Spitzen und Schneiden stumpfen sich ab und verursachen dadurch übermäßig große Brennmarken. Die oben angeführten Speziallegierungen sind naturgemäß auch für diese Werkzeuge geeignet, vorausgesetzt, daß sie eine mechanische Bearbeitung und Formgebung gestatten. In manchen Fällen läßt sich dies durch Ausglühen erreichen, doch bedingt dieses vielfach den Verlust wertvoller Eigenschaften. Als besonders störend tritt bei manchen der genannten Legierungen das Kleben am Email auf. Dadurch wird die Emailschiene beim Abheben der Gegenstände beschädigt und das Stück zur Ausschußware gestempelt. Nach Angaben Vielhabers⁴³⁹ soll sich sogar

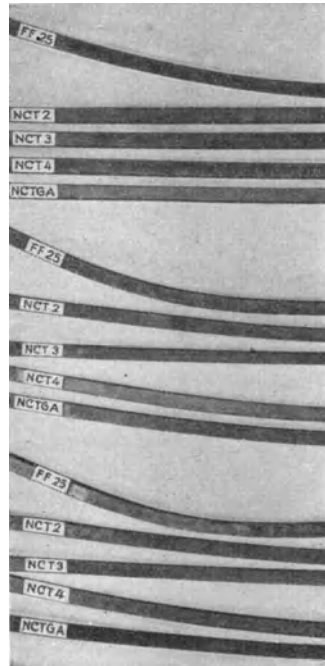


Abb. 37.

beim Brennen auf solchen Spitzen an den Berührungsstellen überhaupt keine Haftschiicht gebildet haben.

Als Einsatzvorrichtung für den Rost benutzt man in den einfachsten Fällen die Gabel, die an einem Stützpunkt aufgehängt ist, der sich in der Richtung zum Ofen hin und zurück bewegen läßt. Zum Aufsetzen der zu emaillierenden Ware wird der Rost auf einem besonderen Gestell abgesetzt, welches so eingerichtet ist, daß man mit der Gabel darunter fassen und den Rost aufnehmen kann. Diese einfache Art der Einsatzvorrichtung ist für die Blechmaillierung kaum noch im Gebrauch, da sie zu viel Geschicklichkeit erfordert und ein Anstoßen des Rostes zu einer Verschiebung der Waren auf den Brennsitzen führt, wodurch insbesondere die Brennmarken in unschöner Weise vergrößert werden.

Zum Einsetzen und Ausfahren ist bei allen Vorrichtungen ein Heben und Senken des Rostes notwendig. Bei den einfachen Rostgabeln wird dieses durch Kippen um einen Drehpunkt erreicht. Während dabei der Rost an der Öffnung der Muffel nur wenige Zentimeter über den Längsrippen der Muffel steht, liegt das der Rückwand am nächsten befindliche Ende je nach der Länge der Muffel, ca. 20—30 cm über der Muffelsohle. Alle Kippvorrichtungen lassen demgemäß eine gewisse Höhe der Muffel unausgenützt. Man muß also darum die Muffel selbst für kleine Gegenstände unnütz hoch anlegen.

Am besten geeignet von allen Einsatzvorrichtungen ist die mit einer Parallelhebevorrichtung ausgestattete Gabel. Auf einem von zwei Räderpaaren getragenen Fahrgestell liegt der Gabelrahmen auf. Die Gabel überragt das Fahrgestell gegen den Ofen zu um die ganze Ofenlänge. Auf diesem überragenden Teil ruht der Rost während der Beschickung und Entleerung. Zum Ausgleich dieser Last trägt das Fahrgestell an dem dem Ofen abgewendeten Ende ein entsprechend schweres Gegengewicht. Die Räderpaare laufen auf Schienen und gestatten damit eine ganz gleichmäßige Parallelverschiebung des Rostes. Beim Einfahren wird der Gabelrahmen durch einen Hebeldruck senkrecht gehoben und der Rost in den Ofen eingeführt. Durch Senken des Gabelrahmens kommt der Rost auf die am Boden der Muffel liegenden Längsrippen zur Auflage, während die Zinken zwischen diese zu liegen kommen. Umgekehrt vollzieht sich das Ausfahren. Das Tragen der Last wird also ausschließlich von dem Fahrgestell übernommen, nur die Schubarbeit zum und vom Ofen ist durch Menschenkraft zu leisten. Die Führung des Wagens im Geleise verhindert jedes Anecken beim Ein- und Ausfahren. Eine besondere Puffervorrichtung verhindert ein hartes Anstoßen des Wagens am Ofen oder am anderen Ende des Geleises, wodurch Verschiebungen der Waren auf den Brennsitzen ausgeschlossen werden. In Amerika soll man sich zur Hebung des Gabelrahmens, insbesondere aber zur Bewegung des Fahrgestelles der Motorkraft bedienen.

Neben der Vorrichtung zur Beschickung der Öfen mit dem gewöhnlichen Rost gibt es auch noch besondere Einrichtungen für das Arbeiten mit zwei Rosten, von denen stets einer im Ofen ist, während der andere beschickt resp. entleert wird⁴⁴⁰.

Ähnlich wie bei der Ausnützung des Ofens sind die Verhältnisse bezüglich der Ausnützung der Rostfläche. Am günstigsten gestalten sie sich dann, wenn die Rostbreite sich durch den Durchmesser der zu emailierenden Gegenstände ohne Rest teilen läßt. Für solche günstigen Fälle kann man mit einer Ausnützung von etwa 70 % rechnen. Gegenstände, die in Schrägstellung gebrannt werden können, Flachware, gestatten meist erheblich günstigere Rostausnützung als z. B. Kochgeschirre. Das absolute Gewicht der Rostbeschickung schwankt für einen und denselben Ofen je nach Art der zu brennenden Waren ganz außerordentlich. Für kleine Gegenstände, Becher, kann man bei einer Muffel von 2000 · 1000 mm Bodenfläche etwa 10 kg Ware rechnen. Bei größeren Gegenständen, z. B. Eimer, beträgt die Rostbesetzung meist das Doppelte. Bei flachen Gegenständen, wie Schildern, Herdplatten, ist die Ausnützung der Rostfläche günstig, ungünstig ist hierbei aber die Rostbeschickung in bezug auf Gewicht, wenn die Platten und Schilder nicht gestellt gebrannt werden.

Das Einbrennen des Emails dauert je nach der Größe der Gegenstände und der herrschenden Muffeltemperatur verschieden lange. Meist kann man bei gutgehender Muffel pro Schub etwa 6—8 Minuten rechnen. Die Beurteilung des Brandes erfolgt durchweg auf Grund langjähriger Erfahrung der Brenner. Die Ware ist gargebrannt, sobald sie Spiegel zeigt. Erfolgt das Einbrennen bei zu hoher Temperatur oder wird die Einbrennzeit überschritten, so kocht das Email auf. Die im Innern befindlichen Bläschen wandern infolge der verringerten Viskosität der Schmelze an die Oberfläche, durchbrechen dieselbe und machen sie rau und glanzlos. In extremen Fällen kommt es unter Vereinigung zahlreicher Bläschen zur Bildung großer Blasen, das Email wird schaumig. Nebenher geht dabei noch die Verglasung der Trübungsmittel, so daß es zum völligen Verlust der Trübung kommt. Die Neigung zum Auskochen ist bei verschiedenen Emails ganz verschieden, kieselsäurereiche und borsäurearme Emails neigen am wenigsten zu diesem Übelstand. Es hat dies wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die Bildung von Gasbläschen in diesen Emails auf ein Minimum beschränkt ist. Stark zum Auskochen disponiert sind dagegen borsäure- und natronreiche, also weiche Emails. Auch fluoridreiche Emails neigen sehr zum Auskochen. Bei der Besprechung der Trübung wurde schon die Vermutung ausgesprochen, daß die ausgeschiedenen Kristalle Ansatzpunkte für Gasbläschen sind, die bei der durch die höhere Temperatur bewirkten Auflösung bzw. Vereinigung zu größeren Partikeln, sich ebenfalls zu größeren Blasen vereinigen und als solche die Emailoberfläche durchbrechen.

Das Emailieren vollzieht sich in drei Arbeitsgängen: Grund-, Halbfertig-, Fertigbrand.

Das Grundbrennen wird durchweg bei der höchsten Temperatur vorgenommen. Die Einbrenntemperatur für Grund liegt zwischen 850° bis 900°. Das Brennen der weißen oder farbigen Deckemails erfolgt in der Mehrzahl der Fälle bei 850°. Farbige Emails werden unterschiedlich hoch eingebrannt. Emails mit Neublaufarbkörpern werden bei den

Temperaturen des Weißemails gebrannt, Schwarz- und Rotemails liegen mit ihren Brenntemperaturen bei 850—900°, Rotbraunemails werden wohl kaum bei einer höheren Temperatur als 820° gebrannt.

Kleinere Geschirre, Schüsseln unter ca. 30 cm erhalten vielfach nur einen Weißauftrag und verlassen als Einmal-Weißware das Werk. Der Auftrag ist in diesem Falle etwas dicker und der Trübungsmittelzusatz erhöht. Qualitätsware erhält wohl durchweg drei Aufträge: Grund- und zwei Weißemails oder Grund-, Weiß- und Farbemail.

8. Das Richten der emaillierten Gegenstände.

Der Unterschied des Ausdehnungskoeffizienten von Blech und Email ist nach unseren theoretischen Erwägungen und nach Untersuchungen einiger amerikanischer Forscher⁴⁴¹ die Hauptursache des Krummziehens der Emailgegenstände. Dünnere Bleche sind in dieser Hinsicht viel empfindlicher als stärkere. Es ist dies ohne weiteres begreiflich, da ja die Beanspruchungen durch Zug- und Druckkräfte von der Stärke des Materials abhängen. Am geringsten sind naturgemäß die Formveränderungen bei langsamer und gleichmäßiger Abkühlung. Dieses Verwerfen der Gegenstände beseitigt man dadurch, daß man dieselben „richtet“. Zu diesem Richten der Geschirre benützt man gußeiserne Richtplatten und besondere, der Form der Ware angepaßte Richtstempel, die ebenfalls aus Gußeisen, manchmal aber auch aus Schmiedeeisen gefertigt sind. Oftmals ist es zweckmäßig, auf die gußeiserne Richtplatte noch eine Blechtafel oder Kupfertafel aufzulegen. Richtwerkzeuge besonderer Form, die durch Gelenke sich den verschiedenen Formen der Geschirre anpassen können, sind durch D. R. P. 453914 geschützt. Emails, deren Wärmefestigkeit nicht allzu groß ist, bekommen beim Richten nicht selten Sprünge. Solche feinen Spalten treten aber auch bei Emails mit genügender Wärmefestigkeit auf, wenn zu kalt gerichtet wird, das Email also schon zu starr ist, um einer Formveränderung noch folgen zu können. Zu kalt gerichtete Gegenstände fallen beim Gebrauch meist schneller Zerstörung anheim. Durch die Spalten tritt das Wasser ein und bringt das Eisen unter der Emailsicht zum Rosten, wodurch nach kurzer Zeit die Emaillierung abplatzt.

Mit dem „Richten“ ist der Fabrikationsgang für emaillierte Blechgegenstände beendet. Die Fertigware wird geprüft und in die verschiedenen Qualitäten sortiert. Die Prüfung erfolgt auf Decke und Glanz, sowie etwaige Fehler. Geringe Decke kann in vielen Fällen durch nochmaligen Auftrag verbessert werden. Mangelhafter Glanz ist zuweilen durch Nachbrennen zu beleben. Allerdings läuft man bei manchen Emails dabei Gefahr, daß vollständiges Mattwerden durch Entglasung eintritt. Manche Fehler, wie z. B. Abspringen einzelner Teilchen, lassen sich durch Ausbessern beseitigen. Meistens sind sie aber Symptome

schwererer Störungen, die das Stück als Ausschußware stempeln oder sogar ganz unbrauchbar werden lassen. Die Prüfung auf Dichtigkeit des Emailüberzuges kann nach Angelucci^{441a} dadurch erfolgen, daß man z. B. an das mit einem Elektrolyten gefüllte Gefäß eine elektrische Spannung anlegt, wobei die zweite Elektrode in den Elektrolyten eintaucht. Aus der Größe des durchgehenden Stromes läßt sich auf etwaige Undichtigkeiten, sei es durch „Nadelstiche“, feine Poren, Haarrisse oder Richtspalten, schließen. Bei dichtem Emailüberzug darf nur ein kaum merklicher Durchgang des Stromes erfolgen. Die fertig emaillierten Gegenstände werden, soweit sie nicht noch einem Dekorationsprozeß unterworfen werden, auf das Fertigwarenlager genommen.

9. Das Dekorieren der emaillierten Gegenstände.

Aus ästhetischen Gründen erfolgt vielfach noch eine Dekoration emaillierter Gegenstände. In der Regel werden nur die Flächen dekoriert, die mit dem Inhalt der Gefäße nicht in Berührung kommen. Die Dekoremails sind, abgesehen von dem sehr beliebten Glanzgold, Gemische leicht schmelzbarer Emails mit entsprechenden Farbkörpern (Schmelzfarben). Die verwendeten Flüsse können sowohl bleihaltig als auch bleifrei sein. Die Regel bildet wohl der bleihaltige Fluß. Das Aufbringen der Dekoremails geschieht zuweilen durch Handmalerei; aber meist ist dieselbe zu teuer, wenn es sich um Dekoration von Massenartikeln handelt. Bei diesen ist die vorherrschende Technik das Aufspritzen unter Verwendung von Schablonen. Es ist beim Auftrag durch Spritzen darauf zu achten, daß die Farben nicht zu dick liegen, da es sonst leicht zur Bildung von Bläschen beim Einbrennen kommt. Auch das Abziehbild ist zum Dekorieren sehr stark verbreitet. Die Farben sind bei diesem zusammen mit dem Fluß durch eine lösliche Leim- oder Gelatineschicht auf Papier oder ein Kolodiumhäutchen gedruckt, welches auf das Email aufgelegt und übertragen wird. Die Brenntemperatur der Dekoremails liegt bei etwa 600—700°. Das Einbrennen erfolgt in einer besonderen Muffel, der Dekormuffel.

Ein Fehler, der häufig beim Dekorieren von Emailwaren auftritt und der manches aus den ersten Bränden tadellos herauskommende Stück zum Ausschuß werden läßt, sind die Dekorblasen. Sie treten besonders dann auf, wenn das zu dekorierende Stück vor dem Dekorierungsprozeß längere Zeit lagert. Es ist nicht mit Sicherheit bekannt, auf welche Ursache der Fehler zurückzuführen ist. Die Quelle der Blasen scheint im Blech zu liegen, da sie meistens gleichzeitig auf der Innen- und Außenseite des Stückes auftreten. Durch irgendeine gasförmige Ausscheidung wird die ganze Emailsicht vom Blech abgedrängt und blasenförmig aufgetrieben. Beim Betrachten einer aufgeschnittenen Blase unter dem Mikroskop sieht man auf dem Blech eine Menge feinsten Hohlräume, aus denen sich anscheinend das Gas entwickelt hat. Vielleicht handelt es sich um Gase, die aus der Reaktion des Eisens mit noch unzersetzten Ausgangsmaterialien, Karbonaten,

Nitraten, sich herleiten. Vielleicht sind es aber auch Wasserstoffbläschen, die in dem galvanischen Element Fe/Feuchtigkeit/H₂ ihren Ursprung haben. Wir haben schon bei der Betrachtung der Hafterscheinung darauf hingewiesen, daß die im Grundemail in großer Menge auftretenden Bläschen Wasserdampfbläschen sein können. Es wäre dann nicht unmöglich, daß es im Verlauf des Lagerns unter dem Einfluß des Eisens zur Zersetzung des Wassers unter Wasserstoffabscheidung kommt. Vielleicht handelt es sich aber auch um Reste von Wasserstoff, der aus dem langsamen Zerfall von Hydriden herrührt. Auch aus eingedrungener Beize können die Blasen stammen. Die Abhilfe gegen Dekorblasen besteht darin, daß man das Geschirr nochmals regelrecht ausbrennt. Meist ist aber damit eine solche Schädigung des Aussehens verbunden, daß ein solcher Gegenstand nicht mehr als Primaware verkäuflich ist.

Eine besondere Technik erfordert das Dekorieren mit Glanzgold. Diese stellt ein Goldresinat⁴⁴² dar, das wechselnde Mengen von Silber enthält, durch welches verschiedene Tönungen der fertigen Golddekoration erzielt werden. Das Glanzgold kommt in Lösung von etwa 18% Goldgehalt in den Handel. Die Verdünnung erfolgt mittels besonderer Verdünnungsöle. Der Auftrag des Goldes ist durchweg Handarbeit, das Einbrennen geschieht in der Dekormuffel bei ungefähr der gleichen Brenntemperatur wie bei Dekoremails.

10. Spezielle Arten des Emaillierens.

Im Anschluß an die allgemeine Darstellung der Emaillierung von Eisenblech sollen noch einige Spezialzweige der Blechmaillierung besprochen werden, soweit sie sich durch besondere Arbeitsweisen von dem allgemeinen Fabrikationsgang unterscheiden. Es ist dies im wesentlichen die Fabrikation von Emailschildern, Herden, Tanks, Röhren und dergleichen.

Die Herstellung der Fassons für die Emailschilder⁴⁴³ erfolgt durch Ausstanzen und Pressen, bei größeren Schildern mittels Preßstempel, ganz große Schilder werden ausgeschnitten und mittels Preßlufthammer bombiert. Besonderes Augenmerk ist bei solchen Schildern auf die Beseitigung von Spannungen zu richten. Das Beizen, Grundieren und das Auflegen des Weißauftrages unterscheidet sich kaum von den schon ganz allgemein beschriebenen Arbeitsweisen. Neben dem Naßauftrag ist auch das Pudern mittels Preßluftsiebes entweder auf dem Rost oder im besonderen Puderkasten üblich. Kleine Schilder werden fast durchweg nur gepudert. Das Pudern erfolgt in der Kälte auf das mit Spiritus eingeriebene Schild. Als Emails dienen für den Naßauftrag, ähnlich wie die Geschirremails, aufgebaute Fritten, die als Trübungsmittel Zinnoxid, Zirkonoxid oder Antimonverbindungen enthalten. Die Puderemails sind durchweg bleihaltig und enthalten als Trübungsmittel meistens Arsenrioxyd. Puderemails sind ihres Bleigehalts wegen weniger wetterbeständig als bleifreie Weißemails. Das eigentliche Charakteristikum der Schilderfabrikation ist das Aufbringen der Schrift resp. des Dekors. Einzelschilder werden durchweg durch Handmalerei hergestellt. Bei der Herstellung von Massenartikeln, Reklameschildern usw., wird die Schrift bzw. das Ornament durch Steindruck auf Seidenpapier übertragen und dieses auf den Schildern abgezogen. Zur Verstärkung der Färbung wird der Aufdruck mittels trockener Farbe überstäubt und eingebrannt. In der Regel enthalten diese Druck-

farben einen Überzug aus wetterbeständiger Glasur, der sie vor mechanischer Abnutzung und chemischer Einwirkung schützt.

Der Auftrag durch Schablonen kann auf zweierlei Art erfolgen. Entweder verwendet man negative Schablonen, d. h. man schneidet die Stellen aus, die später als Schrift erscheinen, und spritzt diese mittels Aerographen auf. Im anderen Falle enthält die Schablone die Schrift und wird auf das mit einem getrockneten Emailauftrag versehene Schild aufgelegt. Sämtliches Email, mit Ausnahme des überdeckten, wird abgebürstet; es bedarf dazu eines recht fein gemahlten Emails, das beim Ausbürsten an den Rändern nicht ausbricht. Bei mehrfarbigen Schildern verdient die erste Art des Schablonenauftrages den Vorzug, da sie den Auftrag mehrerer Farben nacheinander und gemeinsames Einbrennen gestattet. Als Schablonen benützt man Folien aus Zinn oder Blei⁴⁴⁴ oder auch aus starkem Zeichenpapier. Mehrfarbige Figuren, Wappen usw. werden auch als Abziehbilder auf die Emailgrundlage aufgelegt.

Die Muffelöfen der Schilderfabriken sind erheblich niedriger gehalten als die der Geschirremaillierwerke. Auch die Produktion pro Ofeneinheit ist beträchtlich geringer. Als Emailverbrauch für Schilder wird angegeben⁴⁴⁵ für Grundemail: 8,6 g/dm², für Halbfertigware: 4,3 g/dm², für Fertigware: 6,7 g/dm². Bei einer Blechstärke von 1 mm entspricht dies einem Emailgewicht von ca. 25 % des Eisengewichtes.

Die Herdemaillierung unterscheidet sich nicht wesentlich von den schon geschilderten Emaillierverfahren. Wichtig ist auch bei den großen Herdplatten das Freisein von inneren Spannungen. Als Grundemail wird selten ein kobalthaltiges, in der Regel ein nickeloxydhaltiges Email verwendet. Nach Literaturangaben⁴⁴⁶ kann der Grund teilweise sogar in rohem Zustande, ohne vorheriges Durchschmelzen, aufgebrannt werden. Auftrag und Einbrennen der Deckemails erfolgt in üblicher Weise.

Das Emaillieren von Tanks⁴⁴⁷ für Bierbrauereien bietet weiter keine prinzipiellen Schwierigkeiten, wenn auch die Größe der zu emaillierenden Stücke gewisse Modifikationen des allgemeinen Verfahrens nötig macht. Das Beizen der Tanks ist ihrer Größe wegen unmöglich. Es wird durch die Reinigung mit dem Sandstrahlgebläse ersetzt. Das Auftragen der Emails erfolgt durchweg nach dem Spritzverfahren. Sowohl bei der Reinigung der Eisenoberfläche als auch beim Aufspritzen des Emails muß für schnelle Abführung des feinen Staubes durch Exhaustoren gesorgt werden. Als Emails werden Versätze gewählt, die den Grundemails nahestehen, da Trübung nur in den seltensten Fällen gefordert wird. Der Auftrag ist stets ein zweimaliger, um sicher zu gehen, daß die Eisenoberfläche restlos von Glasur überzogen ist. Das Einbrennen findet in einem entsprechend großen muffellosen Ofen statt, wie wir ihn schon beschrieben haben. Entsprechend der Schwere der Stücke kann das Ein- und Ausfahren aus dem Ofen nur mittels besonderer Einsetzmaschinen durchgeführt werden. Das Brennen der Emails geht beim ersten Auftrag bei etwa 850°, beim zweiten bei etwa 800° vor sich. Besonderes Augenmerk ist beim Einbrennen darauf zu legen, daß auch an den Auflagestellen das Email gut durchschmilzt. Bei zu geringer Brenntemperatur ist das Email an diesen Stellen nicht gar und springt ab. Auch Schweißnähte müssen blank und schlackenfrei sein, um ein festes Haften des Emails zu gewährleisten.

Zum Schlusse seien noch einige Emaillierverfahren angeführt, die z. B. für das Emaillieren von feststehenden Konstruktionsteilen Bedeutung haben können. Bei diesen kann naturgemäß weder das Auftragen noch das Einbrennen der Emails in üblicher Form durchgeführt werden. Die Emaillierung solcher Gegenstände kann nach dem Spritzverfahren gemäß den Angaben von Meurer⁴⁴⁸

erfolgen. Das Verfahren besteht darin, daß die aufzuschmelzende Emailmasse in trockenem, pulverförmigem Zustande aus einem Behälter angesaugt und durch Treibgas dem Brenner zugeführt wird, in dem ein Gemisch irgendeines Brenngases mit Sauerstoff oder Preßluft verbrennt. In der Flamme kommt das Emailpulver zum Schmelzen und wird durch den Treibgasstrom mit großer Geschwindigkeit auf das durch die Flamme genügend hoch erhitzte Werkstück geschleudert, wo es momentan aufbrennt. Nach den Angaben des Erfinders soll sich das nach diesem Verfahren erzeugte Email durch große Haftfestigkeit auszeichnen, die dadurch zustande kommt, daß durch das mit großer Wucht erfolgende Aufschleudern das Email in die feinsten Unebenheiten der Metallgrundlage hineingepreßt wird. Dadurch wird sicher nicht nur eine feste mechanische Verzahnung erzielt, sondern auch die Benetzung der Haftschrift muß eine sehr intensive werden. In der Industrie der emaillierten Blech- und Gußwaren hat sich bis heute das Verfahren noch nicht eingeführt. Anscheinend haften ihm doch gewisse Mängel an, die seine Verwendbarkeit beschränken. Es würde sich bei guter Durchbildung besonders für Gegenstände eignen, die entweder zufolge ihrer Form oder Größe nicht im Emailierofen zu emaillieren sind.

11. Organisation des Emailierwerks.

Schon bei der Besprechung der einzelnen Arbeitsoperationen wurde erwähnt, daß dieselben im Plan des Emailierwerks so einzuordnen sind, daß Rückläufigkeiten im Fabrikationsgang vermieden werden und die Fabrikation räumlich und zeitlich ohne Stockung jeden einzelnen Querschnitt der Fabrikation mit der für diesen charakteristischen Geschwindigkeit durchläuft. Engpässe im Fabrikationsgang bedingen entweder Stockungen oder übermäßige Geschwindigkeiten des Warendurchganges an diesen Stellen, die meist die Quellen von Emailfehlern sind. Neben genügender Dimensionierung der den einzelnen Phasen der Fabrikation dienenden Räume, Maschinen usw. tragen reibungslose Transporte durch Gleiswagen, Elektrokarren, kontinuierliche Transportbänder, sehr zur glatten Abwicklung des Fabrikationsprozesses bei. Die Erkenntnis der Bedeutung der Fließarbeit⁴⁴⁸ faßt auch in der Emailindustrie von Tag zu Tag mehr Fuß. Ein sehr großer Schritt in dieser Richtung ist mit der Einführung des Tunnelofens getan. Neben dem Bestreben nach Rationalisierung der Arbeitsprozesse laufen die Bestrebungen nach Normung⁴⁴⁹ der Erzeugnisse. Die große Verschiedenheit des Sortiments schließt für eine ganze Anzahl von Arbeitsoperationen die an sich mögliche Aufstellung arbeitssparender Maschinen aus und zwingt zu teurerer Handarbeit. Oft verlangt die Mannigfaltigkeit der Formen sogar für ein und denselben Gegenstand mehrere Arbeitsgänge und Aufstellung mehrerer Maschinen, während genormte Gegenstände in einem einzigen kombinierten Arbeitsgang erzeugbar sind. Da die Emailindustrie in erster Linie Industrie für den täglichen Bedarf ist, ist auch nicht zu befürchten, daß diese Normung mit einem Herabsinken des künstlerischen und geschmacklichen Niveaus bezahlt wird.

Die laufende Betriebskontrolle im Emaillierwerk muß sich auf die technischen Vorgänge als solche, auf die dauernde Kalkulation der Erzeugnisse und die Rentabilitätsrechnung erstrecken. Die Betriebskontrollen haben zu umfassen die Untersuchungen der Rohmaterialien auf Reinheit, Korngröße, Feuchtigkeit, der Trübungsmittel, die Untersuchung der Emailgranalien auf Durchschmelzung, Deckkraft, die Untersuchung des Emailslickers auf Feinheit und plastische Eigenschaften. Die Untersuchung der fertigen Ware auf Glanz, Deckfähigkeit, Stoß- und Schlagfestigkeit sowie Säurebeständigkeit schließt sich an.

Greiner⁴⁵⁰ hat an Hand von Erfahrungszahlen über die Vor- und Nachkalkulation einiger Typen emaillierter Gegenstände Mitteilung gemacht. Nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Erzeugungskosten der betreffenden Gegenstände.

Tabelle 25.

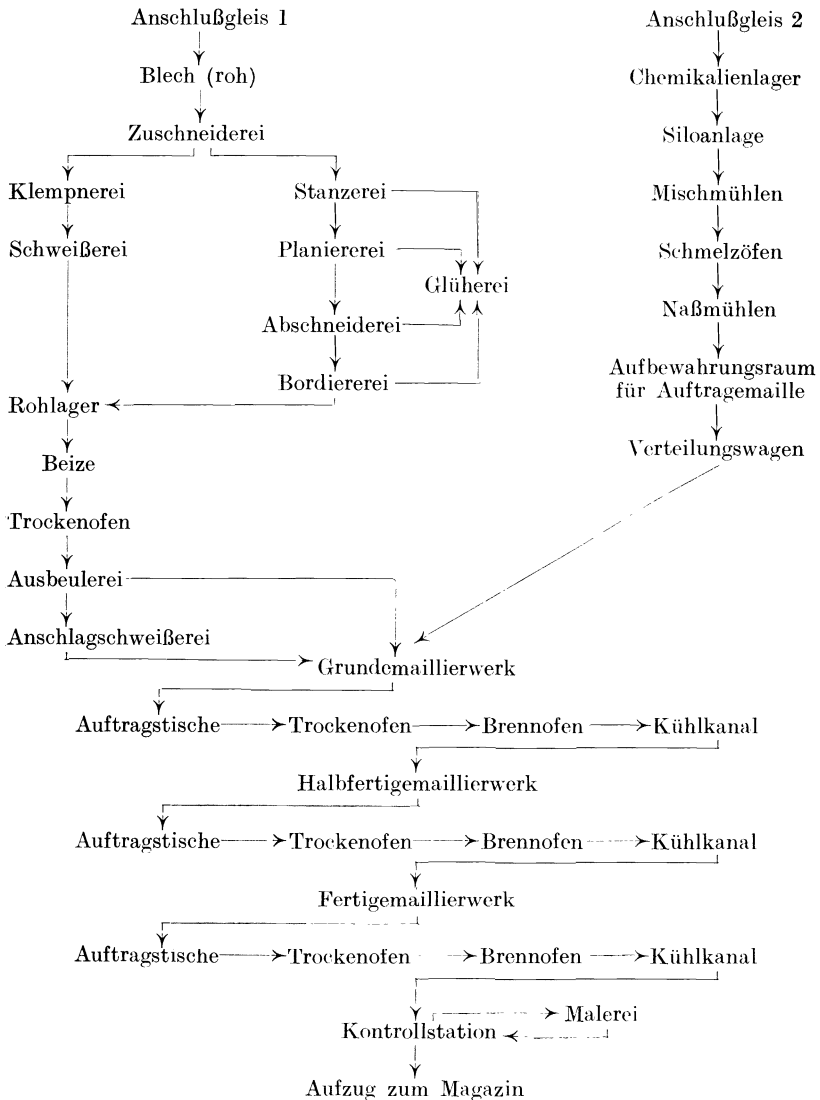
| Gegenstände | Kosten der Rohware in M. | | | Kosten des Emaillierens in M. | | | Anteil der Kosten der Rohware in % | | | | Anteil des Emails in % | | | |
|---------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|--------|------------------------------------|-------|------|------|------------------------|-------|------|------|
| | Mat. | Löhne | Unk. | Mat. | Löhne | Unk. | Mat. | Löhne | Unk. | Sa. | Mat. | Löhne | Unk. | Sa. |
| 1000 St. Heißwasserkr. 1/2 Ltr. | | | | | | | | | | | | | | |
| Vorkalkulation . | 90,30 | 67,50 | 69,70 | 63,60 | 47,80 | 75,00 | 21,8 | 16,3 | 16,8 | 54,9 | 15,4 | 11,6 | 18,1 | 45,1 |
| Nachkalkulation . | 85,09 | 62,76 | 67,59 | 63,68 | 45,10 | 70,96 | 21,6 | 15,9 | 17,1 | 54,6 | 16,1 | 11,4 | 17,9 | 45,4 |
| 1000 St. Heißwasserkr. 1 Ltr. | | | | | | | | | | | | | | |
| Vorkalkulation . | 130,10 | 76,70 | 79,00 | 113,90 | 61,20 | 95,70 | 23,3 | 13,8 | 14,2 | 51,3 | 20,4 | 11,1 | 17,2 | 48,7 |
| Nachkalkulation . | 121,96 | 69,14 | 76,31 | 103,82 | 65,74 | 104,87 | 22,5 | 12,8 | 14,1 | 49,4 | 19,2 | 12,2 | 19,2 | 50,6 |

Wie ersichtlich, betragen die Kosten des Emaillierens bei den beiden Gegenständen rund 50% der Gesamtgestehungskosten. Dieser Prozentsatz schwankt zwar bei den einzelnen Gegenständen, liegt aber durchschnittlich um diese Zahl. Der Kostenanteil der Emails beträgt ca. 20%, schwankt aber je nach Art des Trübungsmittels ganz beträchtlich.

Die Betriebs- und Verkaufsstatistik soll die Zusammenfassung aller wirtschaftlichen Einzelfaktoren des Werkes umschließen. Sie soll enthalten die Anzahl der Arbeitskräfte, die geleisteten produktiven und unproduktiven Lohnstunden, die Produktion bezogen auf geleistete Lohnstunden usw. Auf Grund der Kalkulation und der geleisteten Mengen, der Steuern, Unkosten usf. soll die Rentabilität des Werkes festgestellt werden. Eine Verkaufsstatistik, die Auskunft gibt über Absatz, Kreditverhältnisse, soll das Bild vervollständigen.

Wir haben im Vorangehenden die einzelnen Arbeitsoperationen eines Emaillierwerkes eingehend beschrieben. Die Aneinanderreihung dieser Operationen muß im Werk sowohl baulich als auch rein technisch unter dem schon mehrfach hervorgehobenen Gesichtspunkt größter Arbeits-

Arbeitsdiagramm für ein Blech-Emaillierwerk.



ersparnis erfolgen. In älteren Werken ist es oft schwer, diese aus dem allgemeinen Streben nach Rationalisierung und Verbilligung geborenen Methoden der technischen Zusammenfassung zur Anwendung zu bringen. Aber auch in diesen Werken bewirken oft kleine Umstellungen große Ersparnisse. Anders ist es bei der Einrichtung eines neuen Emaillierwerkes. Mit Hilfe eines Arbeitsdiagramms, wie es z. B. Otremba⁴⁵¹

gegeben hat, werden die für die Einzeloperationen benötigten Kräfte, Räumlichkeiten, Maschinen, Chemikalien, Dampf- und Kohlenverbräuche aus den Erfahrungswerten errechnet und die einzelnen Abteilungen des Betriebes auf das vorhandene Gelände unter Berücksichtigung jeder Vergrößerungsmöglichkeiten baulich verteilt. Aus dem Arbeitsdiagramm, das auf Seite 240 wiedergegeben ist, entsteht der Entwurf des gesamten Werkes. Es ist selbstverständlich, daß die Einrichtung eines Werkes je nach der gewollten Leistungsfähigkeit eine ganz verschiedene ist. Zentrale Gasversorgung kommt für Großbetrieb in Frage. Mechanische Förderungsanlagen, die wohl billig im Betriebe, aber teuer in der Anlage sind, lohnen sich ebenfalls nur für große Werke. In kleineren muß der Elektrokarren oder die Gleisbahn die mechanische Förderung ersetzen. Es läßt sich also ein allgemeines Schema für den Bau und die Einrichtung eines Werkes nicht geben. An Hand des Arbeitsdiagramms muß in jedem Einzelfall die Anlage geplant und geschaffen werden.

12. Abfallprodukte.

Eine kurze Behandlung verdient noch die Frage der Abfallprodukte der Emailindustrie. Über die unter Umständen notwendige Verwertung der Abfallbeize haben wir bereits gesprochen. Hier soll in Kürze die Frage der Abfallemails und der Abfälle bei der Entemallierung behandelt werden. Beim Auftrag entfällt ein gewisser Anteil des Emailslickers als Abfallemail. Auch beim Spritzen der verschiedenen Gegenstände werden Anteile zerstäubt, die sich in den Absatzkästen der Saugleitungen ansammeln. Gelegentlich notwendiges Abwaschen fehlerhaft aufgetragener Gegenstände, schlierig gewordener oder abgeblätterter Emails liefern ebenfalls einen Abfall an Emailslicker. Man kann diesen Abfall auf etwa 5 % der täglich verarbeiteten Emailmasse schätzen. Die Abfälle stellen insbesondere bei Deckemails mit teuren Trübungsmitteln einen beachtlichen Faktor der Kostenberechnung eines Werkes dar. Die meisten Werke verarbeiten Abfälle der Weißemallierung für Grauemail. Man fügt dieselben einfach dem gemahlten Grauschlicker bei und vermischt beide bis zur völligen Gleichmäßigkeit. Manchmal werden Abfallemails auch für den ersten Weißauftrag, das sog. „Halbfertig“, benutzt. Manche Werke verwenden Abfallemails auch in Verbindung mit dem bei Entemallierung fertiger Gegenstände erhaltenen Schrott.

Es ist in der Praxis des Emailierwerkes leider nicht möglich, Ausschußware völlig zu vermeiden. Die Kompliziertheit des Emailierprozesses mit seinen verschiedensten Rohmaterialien und Arbeitsprozessen enthält eine Unsumme von Fehlerquellen, die ihre Spuren einem gewissen Anteil des fertigen Erzeugnisses einprägen, denselben als Qualitätsware unbrauchbar machen und zum Ausschuß stempeln. Auch bei regelrechter und gut geleiteter Fabrikation muß nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit^{45 1a} mit Ausschußware gerechnet werden. Manche Werke stoßen diesen Ausschuß zu billigen Preisen ab, andere ziehen vor, aus Gründen des guten Rufes ihrer Waren die in minderwertiger Qualität anfallenden Stücke zu entemallieren. Das Eisen wird, falls eine nochmalige Emailierung ausgeschlossen ist, als Schrott verkauft und das Email, je nach dem angewendeten Entemallierungsverfahren, wieder im Betriebe verwendet oder aber verloren gegeben. Die einfachste Art der Entemallierung ist die Entfernung des Emails mit Sandstrahlgebläse. Dabei ist naturgemäß eine Wiedergewinnung

des abgeblasenen Emails ausgeschlossen. Auch die Blechgrundlage ist bei dünnem Blech so verbeult, daß ein nochmaliges Auftragen nicht in Frage kommt. Nur dicke Bleche (Schilder) können nach dem Abblasen anstandslos wieder emailliert werden. Das Bestreben, auch den Emailschrott wiederzugewinnen, hat zu einigen patentierten mechanischen Entemaillierungsverfahren⁴⁵² geführt, die aber weitere Verbreitung anscheinend nicht gefunden haben. Chemische Entemaillierungsverfahren bestehen entweder in einer Auflösung des Emails mittels Flußsäure oder Ätznatron. Beide Verfahren haben erhebliche Schwächen, insbesondere das erstere, das nicht nur jede Gewinnung des Emails ausschließt, sondern auch den Schrott meist unverkäuflich macht; das zweite Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn es sich um die Entemaillierung relativ einfacher Stücke handelt.

Bei der mechanischen Entemaillierung sind in dem erhaltenen Emailschrott Grund- und Deckemails gemischt. Das Gemisch ist also nicht ohne weiteres verarbeitbar, sondern muß zunächst umgeschmolzen werden. Die Arbeitsweise⁴⁵³ ist vielfach derart, daß die in verschiedenen Verhältnissen gemischten Abfall- und Abwaschemails umgeschmolzen und als Farbemails für Rotbraun und andere weniger reine und empfindliche Farben benutzt werden. Man erspart dabei, insbesondere wenn es sich um kryolithhaltige Abfallemails handelt, gegenüber frisch erschmolzenen Kryolithemails ca. 20—30 % der Gesteungskosten. Selbstverständlich sind die Verhältnisse von Werk zu Werk verschieden und können hier nur in allgemeiner Fassung und Darstellung gegeben werden.

13. Fehler.

Wir haben an verschiedenen Stellen darauf hingewiesen, wie sich Verunreinigungen der Emailrohmaterialien und des zur Emaillierung bestimmten Eisens auf die Qualität der schließlich erzeugten Waren auswirken. Auch bei der Besprechung der einzelnen Arbeitsoperationen wurde stets darauf aufmerksam gemacht, wie sich Fehler in der Durchführung der Prozesse am fertigen Produkt bemerkbar machen. Es soll darum, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die sonst in den Emaillehrbüchern übliche allgemeine Fehlerbesprechung verzichtet werden. Ganz kurz soll dagegen auf die Fehler eingegangen werden, die ihre Ursache in dem mangelnden Zusammenklang der physikalischen Eigenschaften von Metallgrundlage und der Emailschiicht als Ganzes oder der einzelnen Emailschiichten unter sich ihren Grund haben.

Wie von Thilenius ausgeführt, bedingt die Verbindung von Eisen und Email zufolge der Verschiedenheit des Ausdehnungskoeffizienten eine Dehnung des Eisens und eine Stauchung des Emails unter dem Einfluß einer nunmehr berechenbaren Kraft. Den Ausgleich dieser Kraft übernimmt die Elastizität und die Haftkraft des Emails. Je nach der Form der Flächen des emaillierten Gegenstandes und der Größe der gerichteten Kräfte fällt die aus Druckspannung und Haftkraft gebildete Resultante in die Emailschiicht selbst, wird von der Elastizität aufgenommen und unschädlich gemacht. Nur bei Übersteigen der Druckfestigkeit führen die auftretenden Kräfte zur Zertrümmerung des Emails. An gewölbten Flächen, insbesondere aber an

scharfen Rändern, tritt eine in radialer Richtung nach außen wirkende Kraftkomponente auf, die das Email von der Grundlage loszureißen strebt und die um so größer wird, je kleiner der Radius der gewölbten Fläche ist. Übersteigt bei allzu kleinem Radius die Zugkraft die Haftfähigkeit des Emails, so kommt es zum Abspringen desselben. Ein solches Übersteigen findet bei sachgemäßer Emaillierung nur selten statt. Meist tritt es dann ein, wenn die normale Haftfestigkeit durch teilweise Auflösung der haftenden Schicht herabgesetzt ist, wie dies z. B. beim „Verbrennen“ des Emails an exponierten Stellen der Fall ist. Auch mit steigender Dicke der Emails wächst im allgemeinen die Gefahr des Abspringens. Bei zweckmäßig und richtig in bezug auf Ausdehnung und Elastizität eingestellten Emails und bei Vermeidung allzu dicken Auftrages ist Abspringen immer auf das Versagen der Haftkraft an einzelnen Stellen zurückzuführen. Dieses Versagen kann die verschiedensten Ursachen haben. Schlackeneinschlüsse im Blech, Zunderstellen, Unreinlichkeiten der Blechoberfläche, Rostflecke, Zerstörung der Haftschicht durch Auflösung von seiten des Emails sind in der Regel der Grund zum Fehler. Auch in mangelndem Zusammenhalt zwischen Grund- und Deckemail kann gelegentlich die Ursache des Abplatzens liegen. In diesem Falle besteht die schwache Stelle in der Emailschiicht an der Grenze zwischen Grund- und Deckemail, und letzteres springt allein ab.

Eine besonders gefürchtete Form des Abplatzens der Emails sind die sog. „Fischschuppen“, auch Nagelrisse genannt. Aus einer Fläche, vorzugsweise aus den Böden der Geschirre, springen mehr oder minder große, meistens halbmondförmige, Stücke aus. Manchmal findet das Ausspringen nur in den obersten Schichten des Emails statt, manchmal geht es bis auf das Blech durch. Es erfolgt entweder kurz nach dem Einbrennen oder aber beim Trocknen des folgenden Auftrages. Die Erscheinung tritt oft wie ein Blitz aus heiterem Himmel auf, spottet eine Zeitlang jeder Behandlung und ist dann ebenso plötzlich wieder verschwunden. Bei dicken Blechen kommt sie häufiger vor als bei dünnen. Ihre Ursachen im einzelnen sind noch nicht geklärt. Nach einigen Angaben amerikanischer Autoren⁴⁵⁴ sollen Fischschuppen besonders bei schlecht durchgeschmolzenen und schwach eingebrannten Emails auftreten. Soviel steht fest, daß sie mit den infolge der verschiedenartigen Ausdehnung von Eisen und Email auftretenden Druckkräften in innigem Zusammenhang stehen. Eine verhältnismäßig schwache Stelle im Verband der verschiedenen Emailsichten, ein örtliches Versagen der Haftkraft oder gar zu hoch gesteigerte Druckkräfte bei zu kleinem Ausdehnungskoeffizienten und zu geringer Elastizität des Emails führen die Zertrümmerung der Schicht und das Ausspringen der Einzelstücke herbei. Besonders charakteristisch ist für diesen Fehler gerade das Erscheinen an den nach innen gewölbten Böden, wo die größten Druckkräfte auftreten. Sasse⁴⁵⁵ hat versucht, eine andere Erklärung der Fehlererscheinung zu geben. Bei einem Angriff von Säure auf der Innenseite eines Gefäßes beobachtete er auf dessen Außenseite Fischschuppen. Er nahm an, daß adsorbierter Wasserstoff durch das Blech dringe und die Haftschicht von Eisenoxyd reduziere. Einfacher scheint mir die Erklärung, daß durch die Auflösung der Emailschiicht auf der Innenseite des Gefäßes die Zu-

sammenziehungskraft des Eisens sich ganz auf der Außenseite auswirkt und dort infolge zu hoher Druckkräfte zur Entstehung von Fischschuppen führt. Die Bildung der Nagelrisse läßt sich meist durch Erhöhung des Kobaltzusatzes oder Wechsel des Bleches beheben.

Oftmals findet das Abspringen auch dann statt, wenn in der Emailschiicht nicht Druck-, sondern Zugkräfte auftreten. Da diese Zugkräfte in jedem kleinsten Flächenelement wirksam sind, kommt es bei genügender Größe erst zu Haarrissen und schließlich zur vollkommenen Zerbröckelung des Emailüberzuges.

Manchmal erfolgt das Abspringen des Emails auch derart, daß das Grundemail am Eisen haften bleibt und das Deckemail allein abplatzt. Dieser Fehler tritt dann ein, wenn infolge zu großer Differenz in der Schmelzbarkeit keine Verbindung zwischen Grund- und Deckemail stattfindet. Meistens ist das Grundemail zu schwer schmelzbar, so daß die Decke glatt brennt, ohne daß der Grund erweicht. Die beiden Emailsichten haben keinerlei Verbindung und das Deckemail springt in großen Schollen ab. Oft ist es aber auch so, daß der Grund zu leicht schmilzt und infolge der Wärmeleitung des Bleches eher erweicht als das Deckemail. Er wird dann beim Abkühlen von diesem zusammengepreßt und runzelig zusammengeschoben. Äußerlich zeigt sich dies an feinen blauen Linien im Deckemail, die man mit „Haarlinien“ bezeichnet. In der Mehrzahl der Fälle ist damit auch schlechtes Haften infolge mangelnden Zusammenhangs der Schichten verbunden.

B. Die Gußemaillierung.

Obwohl die Eisenemaillierkunst zuerst am Blech erfunden wurde, so stellt doch die Emaillierung des Gusses den älteren technischen Prozeß dar. Die ersten, vor etwa 130 Jahren in Deutschland auftretenden, in technischem Maßstabe erzeugten Emails waren auf Gußeisengrundlage aufgelegt. Die Emaillierung des Gußeisens vollzieht sich nach zwei ganz verschiedenen Verfahren:

- a) Nach dem Naßverfahren,
- b) nach dem Trocken- oder Puderverfahren.

Das Naßverfahren ist ganz ähnlich dem bei Blech allgemein geübten Emaillierprozeß: Auf den mit einem entsprechenden Frittegrund versehenen gußeisernen Werkstück wird der mit Ton vermahlene Schlicker, das Deckemail, aufgetragen und eingebrannt. Das Puderverfahren legt dagegen auf ein mit einem dem Blechgrundemail ähnlichen Grund versehenen Stück in der Glühhitze die Emaildecke durch Aufsieben des trockenen Emailpuders auf.

1. Rohmaterial.

Als Rohmaterial für die Gußemaillierung nach beiden Verfahren eignet sich ein Gußeisen mit folgenden Gehalten an fremden Elementen:

C = 3,5 — 3,7 % ; Si = 2,4 — 2,8 % ; Mn = 0,5 — 0,8 % ; P = 0,8 — 1,3 % ; S < 0,1 % .

Das Gefüge dieses Gußeisens besteht aus einem Gemisch Perlit/Zementit, von denen der zuletzt genannte von der perlitischen Grundmasse stark umhüllt und in seiner Aktivität gegenüber Email abgeschwächt ist. Daneben hat aber

auch besonders unter dem Einfluß des höheren Si-Gehaltes eine Ausscheidung des Kohlenstoffes als Graphit stattgefunden, zum Teil ist der Kohlenstoff aber auch an das Silizium gebunden. Dem freien Graphit wird im allgemeinen nicht die hohe Reaktionsfähigkeit zugeschrieben, wie sie dem Kohlenstoff des Zementits infolge feinerer Verteilung eigen sein soll. Immerhin glaubt Riedel⁴⁵⁶, daß es bei besonders starker Ausscheidung von Graphit infolge hohen Gehaltes an Si auch zur Bildung von Bläschen und zum Abspringen des Emails kommen könne. Allerdings kann aber auch der bei hohem Si-Gehalt sehr geringe Ausdehnungskoeffizient des Eisens den letzteren Fehler verursachen. Tritt der Kohlenstoff besonders an der Oberfläche des Eisens, womöglich noch in kleineren Nestern, zutage, so kann er allerdings solches Eisen für die Emaillierung untauglich machen. Besonders gefährlich scheint nach einer Angabe von Malinowski⁴⁵⁷ der bei der längeren Erhitzung durch Zerfall des Zementits entstehende Kohlenstoff, die Temperkohle, zu sein. Sie bildet an der Oberfläche ein loses Haufwerk und wirkt infolge feiner Verteilung sehr energisch auf das Email ein. Allerdings wird von Krynitzki⁴⁵⁸ auch das direkte Gegenteil angegeben. Wichtig ist die Beobachtung, daß die Größe der ausgeschiedenen Graphitteilchen von Einfluß auf die Emaillierfähigkeit des Eisens ist. Die Anwesenheit großer Plättchen ist vorteilhafter als die kleinerer Teilchen; denn erstere werden leichter vom Sandstrahlgebläse entfernt als die kleinen eng in das Gefüge eingelagerten Graphitpartikelchen und außerdem sind sie nicht in dem Maße reaktionsfähig als letztere. Bestimmend für die Teilchengröße, das Maß der Ausscheidung des Kohlenstoffes ist die Gattierung des Gußeisens sowie die Wärmevergangenheit desselben. Die maximale Graphitausscheidung liegt bei einem Gehalt des Gußeisens von 2,7 % Si. Nach den Angaben von Piwowarski⁴⁵⁹ ist diese Zahl allerdings nicht universell gültig. Jedem Roheisen oder Gußeisen kommt ein bestimmter Temperaturbereich zu, bei dessen Überschreitung es in zunehmendem Maße die Neigung erhält, unter Graphitausscheidung zu erstarren. Ändert man die maximale Schmelztemperatur, so läßt sich mit dieser auch eine Änderung der Graphitausscheidung sowohl nach deren Größe als auch nach den Dimensionen der Graphitteilchen erzielen. Auch mehrfaches Umschmelzen des Eisens fördert die Ausscheidung feiner Graphithäute. Die Wärmevergangenheit übt sicher auch Einfluß aus auf die stärkere Anreicherung des Kohlenstoffes an der Oberfläche des Eisens, die nach einigen Angaben von Malinowsky^{459a} besonders in bezug auf gebundenen Kohlenstoff stattfindet. Auch die Schnelligkeit der Abkühlung beim Gießprozeß, die einen Teil des Zementits nicht zerfallen läßt, ist auf die Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffes von Einfluß. Ebenso spielt natürlich die Art der Gattierung des Eisens eine Rolle. Bei übermäßiger Ausscheidung graphitischer oder auch amorpher Kohle ist es stets zweckmäßig, die Gattierung zu ändern, insbesondere den Zusatz an mehrfach umgeschmolzenem Bruch herabzusetzen oder vorübergehend zu Bruch fremder Herkunft und anderer Wärmevergangenheit zu greifen. Vielfach wirkt auch ein zu hoher Schwefelgehalt schädigend auf die Emaillierfähigkeit. Schwefel reichert sich besonders in den zuerst abgestochenen Teilen des Gusses an und bedingt bei solchen Stücken Fehler im Email. Besonders bei Gußeisen, das an sich schon schwefelreich ist, treten diese, wie tulpenförmiges Aufblättern des Emails⁴⁶⁰, vorzugsweise auf. Schwefel kann sowohl als Schwefeleisen wie auch als Schwefelmangan im Guß enthalten sein. Zersetzen sich diese Körper, sei es durch Oxydation, sei es durch Beizen mit Schwefelsäure, so kommt es z. B. zur Bildung von Eisensulfat, das im Feuer zerfällt oder sich mit dem Sodazusatz des Grundemails zu Eisenkarbonat umsetzt. Dieses Karbonat wird von seiten mancher Fachleute als Ursache der sog. „Nadelstiche“ angesehen⁴⁶¹. Bei ge-

nügendem Mangengehalt des Gußeisens ist nach Smith und Riggan^{461 a} der Einfluß des Schwefels auf die Emaillierfähigkeit des Gußeisens nur gering, zu mindestens bis zu einem Gehalt desselben von 0,18 0/0.

Für gewöhnlich verwenden die Gußemallierwerke als Gußmaterial Gemische von Hämatitroheisen, Luxemburgischen Roheisen, Bruch aus dem eigenen Betriebe und Eingüsse. Selbstverständlich ist es, daß das Gußeisen auf seinen Gehalt an Kohlenstoff, Schwefel, Silizium und Phosphor einer dauernden Kontrolle unterzogen wird.

2. Die Formgebung

erfolgt, wie allgemein bekannt, durch das Gießen. Bei Gußeisen, das zur Emaillierung bestimmt ist, unterbleibt das sonst übliche Einstäuben der Form mit Graphitstaub, da Email auf der graphitischen Oberfläche nicht haftet. Neuerdings behaupten aber Wolfram und Bogenschutz^{461 b}, daß das Einstäuben der Form mit Graphit oder Talk vorteilhaft sei, da es insbesondere bei zu heißem Vergießen das Anbacken des Formsandes verhindere. Nach Schreiber⁴⁶² ist der Gießprozeß so zu leiten, daß die Ausscheidung des Graphits möglichst in Form feiner Adern und nicht als zusammenhängende Graphithaut erfolgt.

3. Die Vorbereitung des Gußeisens für das Emaillieren

besteht ebenso wie bei Blech in der Beseitigung von Zunder, oberflächlichen Schlackeneinschlüssen, Formsand usw. und in der Herstellung einer metallisch reinen Oberfläche, was entweder durch chemische oder mechanische Mittel erreicht werden kann. In den Anfängen der Gußemallierung reinigte man das Gußeisen entweder mit der Stahldrahtbürste oder durch Abreiben mit Sandstein. Später wurde auch ebenso wie bei Blech die Säurebeize angewendet. Teilweise ist dieselbe noch heute üblich, besonders bei sehr feinporigem Guß. Für etwas gröberes Eisen empfiehlt Kraze⁴⁶³ die Anwendung einer milder wirkenden Beize, dergestalt, daß man das ganze Stück mit einem Brei von Ton und Schwefelsäure überzieht und diesen Brei bis zum Trocknen auf dem Gußstück beläßt. Die Reinigung mit Säuren birgt aber in jedem Fall die Gefahr des Zurückbleibens von Säureresten in den Poren des Gußstückes. Das Beizen ist daher auch von Jahr zu Jahr mehr in den Hintergrund getreten und durch das Reinigen mit dem Sandstrahlgebläse ersetzt worden. Das Sandstrahlgebläse arbeitet insbesondere bei den einfach geformten Gußstücken, wie sie zur Emaillierung verwendet werden, schnell und wirtschaftlich, reinigt die Oberfläche von Fett und Öl sowie von Formsand und Zunder, außerdem von den oberflächlich ausgeschiedenen Nestern von Graphit und Temperkohle. Die Wirkungsweise des Sandstrahlgebläses kann als bekannt gelten.

Die Höhe des Luftdruckes beträgt etwa 2 Atm., nur bei Gegenständen, die sich schwer reinigen lassen, ist es notwendig, den Luftdruck auf 3 resp. 5 Atm. zu steigern. Bei höheren Drucken macht sich starker Verschleiß der sandführenden Organe sowie übermäßige Staubbelastigung störend bemerkbar. Über die Abhängigkeit der Leistung von den verschiedensten Faktoren, wie Luftdruck, Düsenöffnung, Sandkörnung, Abstand der Düse von dem zu reinigenden Gegenstand, haben Kaempfer⁴⁶⁴ und auch Stehmann⁴⁶⁵ eingehende Angaben gemacht. Die Höhe der Leistung ist natürlich bei verschieden hartem Gußmaterial verschieden groß. Sie beträgt beispielsweise bei einer Gebläseleistung von 1 m³ Luft pro Minute und einem Druck von ca. 2 Atm. bei dünnwandigem Emaillierguß 150—400 kg/st abgeblasenes Material, bei Poterieguß etwa 100—200 kg. Gegenüber der Reinigung mit Bürsten von Hand beträgt die Leistung des Gebläses das 5- bis 10fache pro Stunde. Zur Erhöhung des Wirkungsgrades kann dem Sand noch bis zu 50% Stahlgrus zugesetzt werden.

4. Das Emaillieren des Gusses

erfolgt, wie schon eingangs hervorgehoben, entweder nach dem Naß- oder nach dem Puderverfahren. Die Deckemailauflage kann auch bei Gußeisen in den meisten Fällen nicht direkt auf der Eisengrundlage erfolgen. Nur bleireiche, sog. Majolikaflüsse haften direkt. Bei Gußeisen kommt neben der Benetzung der Eisenoxydschicht der einfachen Verzahnung mit der Grundlage für die Haftung des Emails eine größere Bedeutung zu als bei Blechemails. Weiße Deckemails, die mit reduzierbaren Oxyden getrübt sind, können selbstverständlich nicht direkt auf die Eisengrundlage gelegt werden, sondern bedürfen des Grundemails schon in seiner Eigenschaft als isolierende Zwischenschicht.

a) Das Naßverfahren bei Guß ist ganz analog wie das Verfahren der Blechemailierung. Wesentlich verschieden ist nur die Art des Grundemails. Man verwendet nicht einen geschmolzenen, sondern einen aus Quarz und Borax bestehenden Frittegrund. Über den Aufbau und die dabei zu beachtenden Gesichtspunkte haben wir bereits eingehend gesprochen.

Die innige Mischung der Rohmaterialien für die Grundfritte (Quarz, Borax, evtl. auch Feldspat) wird in den meisten Werken in gußeisernen Pfannen, die zur möglichsten Vermeidung des Zunders mit Tonbrei ausgestrichen sind, in der Muffel auf etwa 900—1000° erhitzt, „gefrittet“. Das Gemenge sintert bei dieser Temperatur, ohne aber in Fluß zu kommen. Das Fritten ist beendet, sobald die Fritte zu glänzen beginnt und an einem eingestoßenen Eisenstab beim Herausziehen nur kurze Fäden hängen bleiben. Die Frittung in Eisenpfannen hat den Nachteil, daß das Email leicht durch Zunder verunreinigt werden kann, der sich später beim Aufbrennen zersetzt, Bläschenbildung und Abspringen des Emails zur Folge haben kann. Kraze⁴⁶⁶ hat statt der Eisenpfannen Schamotte-

schalen vorgeschlagen, die mit Ton ausgeschmiert werden und aus denen die Fritte leicht entfernbar ist. Es ist mir nicht bekannt, ob in einigen Werken mit solchen Schalen gearbeitet wird. Wahrscheinlich dürfte aber der sehr hohe Bruch solcher Schamotteschalen die Anwendung derselben einschränken. Die früher manchmal übliche Einfrittung von Zinkoxyd, auch Kobaltoxyd, ist heute kaum noch im Gebrauch. Nach Angaben der amerikanischen Literatur sollen Zusätze von CoO , MnO_2 , besonders bei Si-armem Eisen, bessere Haftung erzielen lassen.

Die Borax-Quarz-Fritte wird mit Zuschlägen von grobem Sand, meistens 30 % ihres Gewichtes, und etwa 6—10 % Ton auf der Kugelmühle naß vermahlen. Über die Feinheit der Mahlung existieren keine genauen Angaben. Im allgemeinen soll nicht zu grob gemahlen werden, da der Grund leicht narbig wird. Bei zu schlammiger Mahlung sollen andererseits die in den Gußemaillierwerken so gefürchteten „Nadelstiche“ auftreten.

Das Auftragen des Frittegrundes erfolgt durch Angießen. Auch der Auftrag mittels Aerographen ist bei großen und schweren oder kompliziert geformten Stücken üblich.

Das Trocknen der aufgetragenen Gegenstände erfolgt durchweg recht rasch, da während des Trockenprozesses das Gußeisen leicht zur Rostbildung neigt. Zweckmäßig ist die Trocknung durch heiße Luft in Trockenkammern, da diese Arbeitsweise Rostbildung vermeidet und das schnelle Trocknen auch ein festes Haften der aufgetragenen Emails bewirkt⁴⁶⁷. Nach einzelnen Angaben soll ein Zusatz von Natriumphosphat zum Mühlenwasser das Rosten zuverlässig verhindern.

Das Einbrennen des Frittegrundes erfolgt im Muffelofen bei Temperaturen von 900 bis 1000°. Es soll nur eine teilweise Verglasung der Mühlensätze bewirken, die dadurch in den festen Verband mit der Fritte eingehen; denn diese Mühlensätze sollen ja auch als Angriffspunkte der dendritischen Verzahnung des Deckemails dienen. Bei zu hoher Brenntemperatur oder ungleichmäßigem Auftrag kommt es zum Verbrennen und Aufkochen des Grundes.

Der eingebrannte Gußgrund bildet eine grauweiße oberflächlich verhältnismäßig glatte Schicht von stumpfem Aussehen. Er soll gleichmäßig dick liegen, nirgends verglast sein und überall das Gußeisen gut bedecken. Seine Haftfestigkeit soll derart sein, daß er sich nicht mit dem Fingernagel abschaben läßt. Dem Abkratzen mit dem Messer hält er allerdings selten stand.

Das Auflegen des Deckemails sowie das Einbrennen desselben erfolgt genau in der bei Blechemail beschriebenen Weise. Naßemaillierte Gußeisenwaren halten meist nur einen einmaligen Deckemailbrand aus. Die verwendeten Deckemails sind also durch Anwendung hoher Zusätze von Fluoriden sowie durch größere Zugaben von Trübungsmitteln und Farbkörpern intensiv weiß oder farbig getrübt, um auch bei einmaligem Auftrag genügende Deck- und Färbekraft zu haben. Das in nassem Auftrag aufgelegte Email schmiegt sich schon beim Trocknen den feinsten Unebenheiten der gußeisernen Grundlage an. Auch nach dem

Brennen sind diese am fertigen Gegenstand noch deutlich sichtbar. Die Emailoberfläche erhält dadurch ein etwas unruhiges, flackeriges Aussehen. Gefürchtet sind bei Naßemailierungen von Gußeisen die sog. Nadelstiche. Es sind dies bis auf das Gußeisen durchgehende feine Poren oder Krater, die nicht zuschmelzen und das Stück minderwertig machen. Ihre Ursache ist noch nicht mit unbedingter Sicherheit festgelegt. Vielleicht verursacht Spaltung zersetzlicher Eisensalze und Austritt von Gasen diese feinen Kanäle. Manchmal kann aber auch ihr Grund im Email selbst liegen. Die Trübung ist bei naßemailierten Gußwaren selbstverständlich ebenfalls Kombinationstrübung wie bei Blechemails. Die Ausführungen, die wir bei diesen gemacht haben, gelten daher sinngemäß auch hier.

b) Das Trockenemailier- oder Puderverfahren wird vorzugsweise bei den sog. porzellanemailierten Badewannen und bei den säurefest emailierten Kesseln in Anwendung gebracht. Es gestattet das Arbeiten mit leichter schmelzenden Emails, bedarf keinerlei Trockenprozesses und erzeugt im Gegensatz zum Gußnaßverfahren eine spiegelglatte ruhige Emailoberfläche. Auch erlaubt es einen mehrmaligen Auftrag ohne dazwischenliegenden Abkühlungs- und Trockenprozeß. Die Puderemails benötigen nicht die hohen Zusätze von Trübungsmitteln wie die Gußnaßemails, bei denen man auf einmaligen Auftrag angewiesen ist. Sie sind daher auch leichter hochglänzend zu erhalten und werden in ihren Eigenschaften nicht durch ein Übermaß von Trübungsmitteln ungünstig beeinflusst.

Bezüglich der Zusammensetzung des Gusses gilt das eingangs Gesagte. Beizen mit Säure ist kaum üblich. Für gewöhnlich ist die Reinigung mit dem Sandstrahlgebläse vorherrschend. Auf die gereinigte Metallfläche wird das Grundemail aufgetragen, in den meisten Fällen mittels des Ärographen aufgespritzt. Als Grundemail dient ein kobalt- oder nickeloxydhaltiger (Blech-) Grund, der mit etwas mehr Wasser auf der Kugelmühle vermahlen wird. Der Auftrag erfolgt derartig, daß der Grund nur sehr dünn aufliegt, kaum sichtbar ist und sich nur durch ein schwaches Glänzen verrät. Die Benetzung des gebildeten Eisenoxyds durch das Grundemail ist eine sehr intensive. Gußgrund dieser Art ist auch durch stärkste mechanische Beanspruchung nicht zu entfernen. Ein besonderes Trocknen des Grundauftrages erfolgt nicht. Die aufgetragenen Stücke werden direkt im Muffelofen auf helle Rotglut zur Vornahme des Puderprozesses erhitzt.

Die nach dem Granulieren getrockneten Puderemails werden in Kugelmühlen trocken gemahlen und mittels Pudersieben auf die rotglühende Wanne aufgesiebt. Die Maschenzahl der Siebe beträgt etwa 400/cm². Die Bewegung der Siebe erfolgt durch Druckluft von 1 bis 3 Atm. Druck. Mittels eines einfachen Steuerorganes wird ein Kolben

gesteuert, der pro Minute etwa 5000—6000 Schläge auf das Sieb ausführt und es dadurch in der Richtung des Handgriffes in Vibration versetzt. Diese rasche und gleichmäßige Rüttelbewegung ist für die Gleichmäßigkeit des Auftrags bestimmend. Das Steuerorgan gestattet eine Veränderung der Schlagzahl und eine Anpassung an die Menge des jeweils notwendigen Siebgutes. Die Verwendung drehbarer Anschlüsse an die Preßluftschläuche macht ein Drehen, Neigen und Schwenken des Siebes in jeder Richtung möglich. Die Länge des Rohres kann beliebig gewählt werden und gestattet eine große Reichweite des Apparates⁴⁶⁸.

Das Pudern der rotglühenden Badewannen und sonstigen größeren Gefäße erfolgt auf einer Drehmaschine, die alle Teile des Stückes zeitweilig in horizontale Lage zu bringen gestattet, wodurch ein gleichmäßiges Überpudern ermöglicht wird. Jedes Stück wird 2—3mal gepudert. Verunreinigungen werden durch spitze Eisen oder Kratzen aus der Emailsicht entfernt. Das während des Pudervorgangs stark auskühlende Stück muß durch erneutes Einfahren in den Muffelofen wieder über die Schmelztemperatur des Emails aufgeheizt werden. Durch dieses erneute Erwärmen wird das meist nur lose klebende Email glattgeschmolzen und die Wanne wieder zur Aufnahme einer neuen Puderschicht befähigt. Das mehrmalige Anheizen bedingt daneben auch eine nicht unerhebliche Steigerung der Trübung. Es stellt ein mehrmaliges „Anlaufenlassen“ dar, wodurch die in jedem Glas vorhandenen Keime zu trübenden Kristalliten wachsen. Nach Kraze⁴⁶⁹ soll es auf diese Art sogar möglich sein, an sich ungenügende Trübung durch mehrmaliges Erhitzen auf dunkle Rotglut befriedigend zu gestalten. Allerdings bedingt dieses mehrmalige Erhitzen, insbesondere bei den verhältnismäßig wenig sauren Puderemails, die Gefahr der Entglasung im Ganzen. Durch öfteres Einfahren in die Muffel werden manche Emails durch Ausscheidungen an der Oberfläche matt und glanzlos, manchmal sogar rauh und runzlig.

Oftmals ist das Puderemail infolge zu geringen Ausdehnungskoeffizienten und zu geringer Elastizität den an den gewölbten Rändern auftretenden Druckkräften nicht gewachsen. Namentlich ist die Elastizität bei Puderemails erheblich geringer als bei den naßaufgetragenen Blechemails; denn bei Puder fehlen die elastizitätserhöhenden Gasbläschen gänzlich. Bei übermäßiger Druckbeanspruchung an den Rändern springen die Emails in großen Schollen ab. Man hilft sich bei einem sonst brauchbaren Email dadurch, daß man einen besonderen Ränderpuder erschmilzt, den man durch etwas erhöhte Verwendung von Ausdehnung und Elastizität erhöhenden Stoffen den auftretenden Druckkräften gegenüber widerstandsfähiger gestaltet.

Das Puderverfahren bedingt eine erhebliche Verstaubung an dem wertvollen Puderemail. Um dasselbe nicht verlorenzugeben, fängt man es in einem be-

sonderen Fangapparat auf, der sich direkt über dem Puderstand befindet. Dieses verstaubte Material kann ohne vorheriges Umschmelzen direkt wieder zur Puderingung verwendet werden. Das neben den zu pudern den Gegenstand auf die Erde fallende Puderemail wird nach vorherigem Umschmelzen ebenfalls erneut gebraucht.

Außer dem Streupuderverfahren wird auch das Tauchpuderverfahren ausgeübt. Die mit Grundemail überzogene Gußware wird in rotglühendem Zustand in den Puder eingetaucht und in ihm hin und her gewendet. Es findet nur ein einmaliges Eintauchen, kein Zurückbringen in den Ofen statt. Der Tauchpuder schmilzt auf dem Stück glatt auf. Streupuder und insbesondere Tauchpuder müssen selbstverständlich leichter schmelzbar sein als Naßemail. Sie müssen mit dem Beginn der Erweichung bereits in das Temperaturgebiet dunkler Rotglut fallen, damit sie an den glühenden Gegenständen haftenbleiben, Streupuder insbesondere nicht von den Steilwänden der Badewannen herabrieseln. Für Tauchpuderemails werden auch bleihaltige Flüsse angewendet. Da bei diesem Verfahren keine Staubentwicklung eintritt, sind gesundheitsschädigende Wirkungen in nennenswertem Grade weniger zu erwarten.

Das Einbrennen sowohl der naßemaillierten als auch der gepuderten Gegenstände erfolgt im Muffelofen. Nur sehr große Stücke, wie sie beispielsweise bei der Emaillierung mit säurebeständigem Email auftreten, werden ähnlich wie die Tanks in Kammeröfen gebrannt. Der Einsatz erfolgt bei gußeiserner Poterie wie bei Blech mittels Rost. Auch bei der Gußemaillierung geht das Bestreben dahin, das Eisen möglichst durch hitzebeständige Legierungen zu ersetzen. Badewannen werden ohne Rost eingeführt und im Innern des Ofens auf passenden Gußschieben abgesetzt. Entsprechend den bei Gußemaillierung in Bewegung zu setzenden größeren Massen sind die Einsetzvorrichtungen schwerer konstruiert und werden häufig maschinell betrieben⁴⁷⁰.

Die Leistung der Muffelöfen ist entsprechend den durchweg höheren Gewichten der zu emaillierenden Gegenstände eine ungleich höhere als bei Blechemaillierung. Ein Muffelofen für Badewannen (200 · 100 · 100 cm Muffelgröße) brennt ca. 40—45 Badewannen in 24 Stunden. Bei einem Gewicht von 80 kg pro Wanne ergibt dies eine Leistung von 3200 bis 3600 kg grundgebrannter und dreimal überpuderter Ware. Der Kohlenverbrauch schwankt je nach Konstruktion und Betriebsweise der Öfen zwischen 700—900 kg/Tag.

Bei Emaillierung nach dem Puderverfahren, bei dem ja bekanntlich so gut wie keine Trockenoperationen im Fabrikationsvorgang durchzuführen sind, lassen sich mit Vorteil die heißen Abgase zum Betrieb von Abhitzkesseln verwenden (vgl. S. 171).

In der Regel wird auch bei Gußemail, insbesondere bei Poterie, auf eine besondere Kühlung der gebrannten Gegenstände verzichtet. Die Abkühlung erfolgt unmittelbar an der Luft. Auch porzellanemaillierte Badewannen werden oft ohne jede Feinkühlung an der Luft erkalten gelassen. Andere Werke stülpen

wenigstens eine Blechhaube über dieselben, um den Abkühlungsprozeß etwas zu verlangsamern und die Wanne vor Zugluft zu schützen. Nur sehr große und dickwandige Stücke, wie sie bei säurefester Emaillierung vorkommen, machen einen regelrechten Kühlprozeß in einem Kühllofen durch. Kraze hat für diese Feinkühlung die Anwendung eines Kanalkühllofens vorgeschlagen, durch den die Stücke auf einem Transportband geführt werden. Inwieweit sich der Kanalofofen in der Industrie gußemaillierter Ware eingeführt hat, ist nicht bekannt. Da gußeiserne Geschirre eines Richtens nicht bedürfen, wäre der Kanalofofen, der eine langsame Abkühlung der Emails zuläßt, gerade für naßemaillierte Poterie und Sanitätsguß der geeignetste Ofentyp. Leider ist auf den meisten Werken die Produktion an solchen Gegenständen zu gering, um die Aufstellung und den Betrieb eines solchen Ofens rentabel zu gestalten. Für die Pudertechnik ist dagegen der Kanalofofen wohl kaum brauchbar.

c) Majolika. Als drittes in der Gußemaillierung häufig geübtes Verfahren des Emaillierens ist die Majolikaemaillierung zu nennen.

Die Technik der Majolika ist ursprünglich aus der Keramik übernommen: Auf einen weißbrennenden Scherben, der meist ein erhöhtes Relief trägt, wird eine durchsichtige, gefärbte Glasur aufgebrannt. Dieselbe überzieht das Relief in verschiedener Stärke. In den Tiefen sammelt sich die Glasur, die erhöhten Stellen sind nur mit einer ganz dünnen Schicht überzogen. Dadurch scheint der weiße Scherben an diesen Stellen durch und bildet zusammen mit den dunkleren Tönen der tieferliegenden Stellen reizende Farbeffekte.

Die Emailtechnik schafft sich zunächst die weiße Grundlage auf dem Eisen, indem sie dieses mit weißem Frittegrund oder mit Weißemail überzieht. Auf dieses wird die durchsichtige Majolikaglasur aufgelegt. Majolikatechnik ist besonders bei gußeisernen Öfen beliebt, die in den verschiedensten Farben emailliert werden. Der Gang des Emaillierens ist bis zum Auflegen der farbigen Glasur der gleiche wie bei dem Gußnaßverfahren. Auf die erzeugte Weißdecke wird die Majolikaglasur entweder aufgespritzt oder aufgedudert. Das Puderverfahren hat den Vorteil, daß es einen Brand erspart, in dem die mit Weiß überzogenen Gegenstände in noch heißem Zustand überpudert und anschließend ausgebrannt werden. Es besteht aber dabei der Nachteil, daß die meist vielgestaltigen Gegenstände leicht ungleichmäßig in der Emaillierung ausfallen. Auch führt das Verfahren unter Umständen zu schlechter Ausnutzung des Muffelofens. Ein weiterer Nachteil des Puderverfahrens ist die Gefahr des Verstaubens der meist recht wertvollen Emails, das nicht nur Verluste bringt, sondern auch infolge des hohen Bleigehaltes der Emails nachteilig auf die Gesundheit der Arbeiter einwirkt und daher auch vom gewerbehygienischen Standpunkt aus zu vermeiden ist.

Verbreiteter als das Puderverfahren ist der nasse Auftrag der Majolikaemails, der zumeist in Form des Aufspritzens vollzogen wird. Er gestattet ein viel gleichmäßigeres Auftragen, hat aber den Nachteil, eine Trockenoperation und einen Brand mehr zu erfordern. Auf der anderen Seite ist bessere Ausnutzung des Ofens möglich, auch erfordert

das Verfahren nicht die qualifizierten Arbeitskräfte wie das Puderverfahren.

Wichtig ist in der Majolikaemailierung die chemische Beschaffenheit der weißen Emailunterlage. Ist dieselbe leicht angreifbar, so kommt es zwischen Weißemail und Majolikaglasur zur Reaktion, die unter Blasenbildung zur Auflösung der Weißdecke führt. Das unter der Majolikadecke liegende Weiß soll daher kieselsäurereich und schwer angreifbar eingestellt werden. An dieser hohen Aggressivität der Majolikaglasur scheitern oft auch die Versuche, die Glasur direkt auf den weißen Frittegrund zu legen, da dessen raue Oberfläche dem Bleifluß stark erhöhte Angriffsmöglichkeit bietet.

Entsprechend dem niederen Schmelzpunkt der Majolikaglasur erfolgt das Aufbrennen bei relativ niedriger Muffeltemperatur. Beim Einbrennen ist es nötig, das Stück in gewissen Zwischenpausen aus dem Ofen zu nehmen und etwas abkühlen zu lassen, um zu rasches Schmelzen der Glasur und Ablaufen oder gar das Durchbrennen an den erhöhten Stellen zu verhindern.

Das Aufeinanderliegen von mehreren Emailsichten so grundverschiedenen Charakters wie bei der Majolikaemailierung erfordert natürlich ein sorgfältiges Zusammenpassen der Einzelschichten in bezug auf Ausdehnung und Elastizität. Majolikaemails haben meist großen Ansprüchen in bezug auf Wärmefestigkeit zu genügen. Auch der Auftragsdicke ist besondere Beachtung zuzuwenden. Dieselbe darf nicht zu groß sein, da die Widerstandsfähigkeit mit steigender Schichtdicke sinkt.

Neben dieser „echten Majolika“ wird bei billigen Waren noch eine andere Art der Emailierung angewendet, die häufig auch als Majolikaemailierung bezeichnet wird. Man sollte sie besser „falsche Majolika“ nennen. Diese Technik besteht darin, daß die bleihaltigen Gläser mit Ton und Farboxyden auf der Mühle vermahlen und ohne Verwendung von Grundemail direkt auf das Gußeisen nach vorhergehender Reinigung desselben aufgebrannt werden. Die Glasur stellt also nicht ein gefärbtes, sondern ein farbig getrübbtes Glas dar. Naturgemäß sind bei diesem Verfahren nur dunkle Farben (schwarz, braun, grün) anwendbar. Der Effekt ist selbstverständlich nicht derselbe wie bei echter Majolika, die Gegenstände sind stumpfer, glanzloser und ohne das Feuer, das echte Majolika auszeichnet.

C. Emails auf anderen Metallen⁴⁷¹.

Die Freude des Menschen am Schönen, das Bestreben sich zu schmücken hat schon vor Jahrtausenden zu der Emailierung edler Metalle geführt. Der viel einfachere Aufbau des Schmuckemails und die viel leichtere Technik des Emailierens hat dem Schmuckemail lange vor dem Gebrauchsemail seine ausgedehnte Anwendung gesichert. Auch die zu verzierenden Metalle sind im Laufe der Jahrtausende die gleichen geblieben. Noch heute werden vorzugsweise die Metalle Kupfer und

dessen Legierungen, Silber und Gold, sei es für besondere Gebrauchszwecke, sei es zum Schmuck mit Emailüberzügen, versehen. Die edlen Metalle wie auch das Kupfer bedürfen im Gegensatz zu Eisen keines besonderen Grundemails. Die weißgetrübten oder transparenten Farben werden direkt auf das Metall aufgebrannt. Email auf Kupfer wird besonders für Zifferblätter an Taschenuhren verwendet. Emailliertes Kupfergeschirr ist dagegen ganz außer Gebrauch gekommen und durch emailliertes Eisengeschirr ersetzt worden. Die verschiedenen Metalle stellen infolge ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften bestimmte Ansprüche an das Email und bedingen auch manchmal gerade für diese Metalle charakteristische Arbeitsweisen.

Platin eignet sich als massives Metall nur für verhältnismäßig wenige Techniken. Dagegen ist es als Folie auf anderer Grundlage wegen seines hohen Schmelzpunktes und seiner chemischen Indifferenz sehr gut verwendbar. Andererseits haftet aber auch nicht jedes Email auf Platin.

Gold als Feingold ist die beste Unterlage für feine Schmuckemails. Allerdings beeinflußt der gelbe Goldton die Farbe transparenter Emails, so daß dieselben, um voll zur Wirkung zu kommen, in verhältnismäßig dicker Schicht aufgetragen werden müssen. Der Schmelzpunkt des Goldes liegt bei 1064° , so daß die Gefahr des Schmelzens beim Einbrennen der Emails kaum besteht. Goldlegierungen mit Silber oder Kupfer lassen sich bei hohem Feingehalt sehr gut emaillieren, bei niedrigem Feingehalt ist die Verwendung kupferhaltiger Legierungen nur auf opake Emails beschränkt. Zu beachten ist bei solchen Legierungen der Schmelzpunkt der Emailgrundlage, der bei Au/Ag-Legierungen stetig fällt, während Au/Cu-Legierungen ein bei etwas unter 900° schmelzendes eutektisches Gemisch mit 82% Au aufweisen.

Silber ist für Transparentemails meist der beste Untergrund, da es keinen ausgesprochenen Farbton besitzt. Auf der anderen Seite erfordert sein niedriger Schmelzpunkt (961°) Beschränkung auf niedrigschmelzende Emails. Die chemische Einwirkung des Silbers auf manche transparente Emails macht nicht selten eine Zwischenlage vom farblosem Email („Kristall“ oder „Fondant“) notwendig, um das eigentliche Transparentemail vor Verfärbung zu schützen. Als beste emaillierfähige Silberlegierung gilt eine solche von 935—950 Teilen Feinsilber. Auf dieser lassen sich die allermeisten transparenten Emails aufschmelzen, nur einzelne wie Goldrosa verlangen auch hier eine isolierende Zwischenlage. Beim Emaillieren auf Silberlegierungen ist in noch erhöhtem Maß auf die Schmelzpunkte derselben Rücksicht zu nehmen, da die Ag/Cu-Legierungen ein bei 778° schmelzendes Eutektikum aufweisen.

Kupfer bildet im Zustande großer Reinheit wegen seines relativ hohen Schmelzpunktes (1084°), seiner Billigkeit und seiner dem Gold etwas ähnlichen Farbe eine beliebte Grundlage für Kunstemails. Für

transparente Flüsse gilt bezüglich der Beeinflussung durch die Farbe der Metallgrundlage das bei Gold Gesagte. Legierungen des Kupfers mit etwa 10% Zinkgehalt lassen sich noch emaillieren. Solche Legierungen sind als Emailliertombak im Handel. Über einem Gehalt von 10—12% Fremdmittel sind Kupferlegierungen als Emailgrundlage nicht mehr verwendbar. Messing muß entweder galvanisch verkupfert⁴⁷² oder die Oberfläche durch Herauslösen der Fremdmetalle an Kupfer angereichert werden.

Eisen wird in der Schmucktechnik entweder genau so verarbeitet wie bei der Blech- und Gußemaillierung besprochen, oder aber es wird durch Auflegen einer Silberfolie veredelt und diese als Grundlage der Emaillierung benutzt.

Alpaka (18—22% Ni, 50—55% Cu, 25—30% Zn) läßt sich ebenfalls als Emailträger verwenden, für Transparentemails allerdings nur in beschränktem Umfang.

Die Vorbereitung der Metalloberfläche für die Emaillierung muß auch bei den edlen Metallen sorgfältig durchgeführt werden, wenn das Email fehlerfrei haften soll. Kupfer- und Tombakwaren werden vor der Emaillierung mit einer Gelb- oder Glanzbeize blank gebeizt. Diese Beize besteht aus 1 Teil Schwefelsäure 66° Bé, 1 Teil Salpetersäure (konz.), 0,01 Teil Kochsalz und 0,008 Teilen Ruß. Die Metallgegenstände werden entweder in Steinzeugkörben oder aber an Kupferdrähten gebündelt in die Beize eingehängt (Abzug!) und darin so lange bewegt, bis sie blank und gelb geworden sind. Die Beizdauer beträgt je nach dem Alter der Beize 1½—2½ Minuten. Die gebeizten Gegenstände werden gut abgespült und dann in Sägespänen trockengelegt. Herzel⁴⁷³ beschreibt noch ein weiteres Reinigungsverfahren, wobei die unedlen Metalle mit Tabakpulver überstreut und mit konzentrierter Salpetersäure überschichtet werden.

Silber und Gold kann auf zweierlei Art für die Emaillierung vorbereitet werden. Die Arbeitsweise richtet sich nach dem Feingehalt des Metalls und den zu erzielenden Farben. Bei Silber bis 935 Feingehalt, ebenfalls bei Feingold, wird die Reinigung der Oberfläche auf mechanische Weise durch Schaben und Kratzen herbeigeführt. Zwecks Entfernung des Fettes wird mit verdünnter Lauge abgebürstet, mit heißem Wasser abgespült und getrocknet. Die so vorbereiteten Oberflächen eignen sich besonders für die Auflegung des Transparentrots, eines roten Goldemails. Besonders brillant erscheint dasselbe, wenn die Oberfläche des Metalls nicht glatt, sondern mit eingravierten Mustern versehen, „guillochiert“ ist. Metall mit geringerem Feingehalt wird durch Beizen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt (kurz mit „Sud“ bezeichnet). Auch für manche Emails, z. B. für Grün, ist die auf chemischem Weg behandelte Metalloberfläche geeigneter. Doch lassen

sich bestimmte Normen nicht geben. Läßt sich durch einfaches Auflegen des Farbemails der erstrebte Effekt nicht erreichen, so kann man durch Unterlegen farbloser Emails von hohem Glanz („Kristall-emails“) nachhelfen. Man erzielt dadurch schön glänzende Emails sowie Reinheit der Farben infolge Ausschlusses jeder chemischen Beeinflussung von seiten der Metalle.

Statt der massiven Metalle, insbesondere des Silbers, verwendet man oft der Billigkeit halber sog. Silberdublees. Dieses Doubleblech stellt auf Kupfer oder Tombak gewalztes Silberblech dar. Die verwendeten Emails müssen in diesem Falle besonders leicht schmelzbar sein, da die oftmals nur dünne Silberfolie infolge Bildung leicht schmelzender Legierungen sich im Feuer zusammenzieht. Auch auf galvanoplastischem Wege⁴⁷⁴ werden auf unedlen Metallen dünne Edelmetallschichten als Grundlage für die Emaillierung hergestellt. Für billige Waren, insbesondere Broschen, verwendet man vielfach auch Eisen als Grundlage. Auf dieses wird nach dem üblichen Verfahren ein leichtschmelzendes Grundemail aufgelegt und auf dieses eine Edelmetallfolie als Grundlage für das Schmuckemail aufgebrannt⁴⁷⁵.

Das Email wird in der Regel von den Goldschmieden oder Schmuckfabriken fertig bezogen, und zwar entweder in Platten oder grob zerkleinerten Stücken. Es wird zunächst im Stahlmörser zerstoßen und dann im Porzellanmörser unter Zusatz von etwas destilliertem Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure bis zur Unfühbarkeit zerrieben. Das trübwerdende Wasser wird weggegossen und durch frisches ersetzt. Das Auftragen erfolgt mittels Spachtel, nur bei Schmuckstücken von komplizierter Form wird das Email mittels Aerographen aufgespritzt.

Das Einbrennen geht wie üblich im Muffelofen vor sich. Wichtig ist bei diesen Emails die Einbrenntemperatur. Sie muß so hoch sein, daß die Gläser glatt schmelzen, darf aber andererseits den Schmelzpunkt der Metallgrundlage noch nicht erreichen. Die gebräuchliche Einbrenntemperatur liegt meist zwischen 700—800°. Nach dem Abkühlen werden die Stücke mit einer Schmirgelfeile und mit Wasser abgefeilt. Man beseitigt dadurch die Unebenheiten und Ungleichmäßigkeiten des Auftrags. Auf den ersten Brand folgt meist ein zweiter, der dem Email Hochglanz geben soll. Es wird „Glanz passiert“. Manche Emails werden auch noch mit Steinen von verschiedenem Korn, Holzkohlenpulver und schließlich mit Hirschhorn und Rüböl poliert. Zum „Glanzpassieren“ verlangen besonders transparente Rot- und Grünemails hohe Einbrenntemperaturen. Opake Emails werden bei zu hoch getriebener Temperatur glasig. Durch „Anlaufenlassen“ bei niedriger Temperatur läßt sich allerdings wieder eine gewisse Opazität erzielen. Der Glanz des erhaltenen Emails hängt in erster Linie von dem

Brechungsexponenten der verwendeten Gläser ab, zum anderen Teil aber auch von der Richtigkeit des Emaillierens, von der Form und Wölbung der Stücke, von der Prägung der Metallunterlage. Dasselbe Email erscheint oft auf einem flachen und nicht gravierten Grundmetall (Rezipient) leblos, während es auf einer gewölbten richtig geprägten und gravierten Metallfläche in schönstem Feuer erstrahlt.

Mit „A-jour-Emaillieren“ bezeichnet man das Emaillieren von Zellen ohne Metallgrund, z. B. Schmetterlingsflügel, Blätter usw. Das Email haftet zwischen den die Konturen bildenden Edelmetalleistchen (Filigranarbeit). Filigrangegegenstände aus Gold- oder Platindrähten werden auf Silber- oder Kupferfolie gelegt, die Zellen mit Email ausgefüllt und gebrannt. Nach dem Fertigbrennen wird die als Grundlage dienende Folie durch Auflösen mit HNO_3 entfernt. Nach gutem Auswaschen kann man das Stück auf einer Unterlage aus Marienglas (blättriger Gips) nochmals glattbrennen. Bei stark gewölbten Filigranarbeiten müssen die Zellen ohne Unterlagen gefüllt und gebrannt werden. Das Email wird mit Tragantlösung an den Zellenwänden gewissermaßen festgeklebt und eingebrannt.

Das Verzieren der Emailflächen erfolgt durch Handmalerei auf meist einfarbigem Grund. Die zur Emailmalerei verwendeten Farben sind weiche Bleiflüsse, die mit Sandelholzöl auf dem Läufer fein zerrieben werden. Die Auszeichnung mit den einzelnen Farben erfolgt stufenweise unter dazwischenliegendem Einbrennen der vorangegangenen Malerei. Zur besseren Erhaltung wird das fertige Bild oder Ornament mit einem transparenten Bleifluß, dem „Fondant“, überzogen. Beim Ausbrennen muß natürlich auch darauf geachtet werden, daß das als Bindemittel dienende Öl restlos entweichen kann. Manchmal geschieht das Einbrennen der Emails auch ohne Muffel mit der Gebläseflamme. Besonders einzelne Zellen und Ornamente getriebener Kupfergegenstände werden auf diese Art eingebrannt.

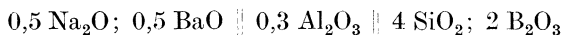
Matte Oberflächen werden durch Beizen mit Flußsäure erzielt. Nach dem Herausnehmen aus dem Mattierungsbad wird gut abgespült und getrocknet. Soll nur teilweise mattiert werden, so werden die nicht zu mattierenden Stellen durch Überpinseln mit Schellacklösung gegen den Angriff der Flußsäure geschützt.

Eine andere Art raue Flächen zu erzielen, ist das Emaillieren mit sog. Flimmeremail. Man versteht darunter ein schwer schmelzbares Email, das zusammen mit leicht schmelzendem verarbeitet wird, und zwar etwa im Verhältnis 1 : 3. Auftrag und Einbrennen der Emails erfolgt wie gewöhnlich. Es schmilzt nur das leichter schmelzende Email, das schwerer schmelzende Flimmeremail bleibt nur wenig angeschmolzen in dem leichteren Glase liegen und erzeugt durch die Verschiedenheit der Lichtbrechung den Flimmereffekt.

Fehlerhafte und unbrauchbare Emails werden durch Behandlung der Stücke mit Flußsäure entfernt. Auch Abschrecken in Wasser genügt oft zur völligen Entfernung. Nach D. R. P. 240 926 kann man auch die Entemailierung derart vornehmen, daß man Zyankali auf die bis etwa 700° erhitzten Stücke streut und noch etwas weiter erhitzt. Das Email läßt sich abschieben und das Stück nach dem Spülen neu emailieren.

D. Emails auf Glas und Keramiken.

Gemäß der Definition des Emails als eines weiß oder farbig getrühten Flusses von niedriger Schmelztemperatur gehören zu den Emails auch die farbig oder weiß getrühten niedrig schmelzenden Gläser auf Porzellan oder Glas. Im allgemeinen werden diese zwar in den Lehrbüchern der Keramik und der Glasindustrie abgehandelt und sollen darum hier nur kurz erwähnt werden. Aus einem Baryt-Borosilikat der Formel:



entwickelte Seger durch Einführung färbender Metalloxyde an Stelle äquivalenter Mengen Na_2O oder BaO die mit Emails bezeichneten farbigen Glasuren. Sie werden in dicker Lage auf Keramiken (Segerporzellan) bei Segerkegel 0 10 in der Muffel aufgeschmolzen.

Auch auf Glas werden solche farbig getrühten wie auch transparenten Flüsse aufgetragen. Weiß getrühte Emails sind als Schilder für Flaschen häufig in Anwendung. Sie sind meistens Bleiborosilikate, manchmal auch kryolithhaltig, mit den üblichen Trübungsmitteln SnO_2 , Sb_2O_3 oder As_2O_3 getrüht. Auch bei Preßglas werden die Vertiefungen häufig unter Anwendung eines Bindemittels (Terpentinöl oder Dicköl) mit den fein zerriebenen Emails gefüllt und im Muffelofen gebrannt. Auf diese Art lassen sich reizende Dekorationseffekte unbegrenzter Haltbarkeit erzielen.

Auch das Überziehen von Glühlampen mit Mattglasuren scheint neben der Mattierung durch Ätzung oder Sandstrahlgebläse oder durch Überfangen mit Opalglas üblich zu sein. Als Emails für diese Zwecke dienen besonders leichtflüssige Alkalibleiborosilikate ungefähr folgender Zusammensetzung⁴⁷⁶:

1 Teil PbO , 0,45—0,55 Teile B_2O_3 , 0,0—0,2 Teile SiO_2 , 0,04—0,2 Teile Al_2O_3 , 0,04—0,07 Teile Na_2O , 0,01—0,02 Teile K_2O , 0,0—0,01 Teile As_2O_3 , 0,0—0,04 Teile Co_2O_3 .

In dieser Zusammensetzung können die Alkalioxyde durch andere den Ausdehnungskoeffizienten stark herabsetzende Anteile wie ZnO , MgO u. a. ersetzt und auch das Verhältnis B_2O_3 : SiO_2 kann etwas variiert werden⁴⁷⁷. Diese Mischungen sollen nach Angaben des Patentes

zwischen 360 und 400° schmelzen. Die Emaillierung erfolgt derart, daß die Glühlampenkolben erhitzt und dann in das gepulverte Email eingetaucht werden. Rote Glasuren kann man nach D. R. P. 421424 dadurch erzielen, daß man einem basischen Grundglas außer Chromaten noch ein oder mehrere Trübungsmittel beifügt. Zur Durchführung der Emaillierung hat sich die Patent-Treuhand-Gesellschaft durch D. R. P. 428452 ein besonderes Verfahren patentieren lassen. Die Trübung kann nach D. R. P. 440298 auch durch geringen Zusatz von unlöslichen Verbindungen des Bors oder Siliziums mit anderen Metalloiden oder Säuren, wie z. B. Nitriden oder Phosphaten, erfolgen.

Nachtrag.

Harrison und Thaler (J. amer. ceram. Soc. Bd. 11, S. 803. 1928) haben in einer vor einiger Zeit erfolgten Veröffentlichung, die mir erst jetzt zugänglich war, eine Methode für die Messung der Haftkraft des Emails auf Eisen publiziert, die über die Größe derselben interessante Aufschlüsse gibt. Sie maßen die Zugkraft, die notwendig war, um zwei durch Grundemail zusammengekittete Probestreifen auseinanderzuziehen. Die gemessenen Werte betragen für kobalthaltiges Grundemail rund 70 kg/cm² und für kobaltfreien Grund 30 kg/cm². Die Zahlen erwiesen sich trotz der geringen Anzahl der Bestimmungen als recht gut in die nach der Theorie der Großzahlforschung zu erwartende Häufigkeitskurve passend, so daß darin eine erhebliche Wahrscheinlichkeit für ihre Richtigkeit liegt. Bemerkenswert ist vor allem die verhältnismäßig geringe Größe der Haftkraft, die mit den bisherigen Ansichten in Widerspruch steht. Insbesondere liegt dieselbe ganz erheblich unter dem numerischen Wert der Zugfestigkeit des Emails, während man bisher das Gegenteil allgemein annahm. Die Verfasser stellen eine systematische Bearbeitung dieser Frage in Aussicht, deren Resultate sicher in das Problem der Haftung wichtige Einblicke gestatten werden.

Literaturverzeichnis.

Abkürzungen.

| | |
|--|--|
| Amer. J. Science | = American Journal of Science. New Haven Co. |
| Ann. Physik | = Annalen der Physik. Leipzig. |
| A.P. | = Amerikanisches Patent. |
| Ber. dtsh. chem. Ges. | = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin. |
| Ber. dtsh. keram. Ges. | = Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. Berlin. |
| Bull. amer. ceramic Soc. | = Bulletin of the American Ceramic Society. Co- lumbus, Ohio. |
| Chem. Zbl. | = Chemisches Zentralblatt. Berlin. |
| C. r. Acad. Sci. Paris | = Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Academie des Siences. Paris. |
| Dralle-Keppeler | = Dralle-Keppeler: Die Glasfabrikation, 2. Aufl. Bd. 1. |
| D.R.P. | = Deutsches Reichspatent. |
| Emaillwarenindustrie | = Die Emaillwarenindustrie. Duisburg. |
| E.P. | = Englisches Patent. |
| F.P. | = Französisches Patent. |
| Glastechn. Ber. | = Glastechnische Berichte. Frankfurt a. Main. |
| H.P. | = Holländisches Patent. |
| J. amer. ceramic Soc. | = Journal of the American Ceramic Society. Co- lumbus, Ohio. |
| J. amer. chem. Soc. | = Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C. |
| J. physic. Chem. | = Journal of Physical Chemistry. Ithaca, N.Y. |
| J. prakt. Chem. | = Journal für praktische Chemie. Leipzig. |
| J. Soc. chem. Ind. | = Journal of the Society of Chemical Industry. |
| J. Soc. Glass Technol. | = Journal of the Society of Glass Technology. Sheffield. |
| Keram. Rdsch. | = Keramische Rundschau. Berlin. |
| Landolt-Börnstein | = Landolt-Börnstein: Phys.-chem. Tabellen, 4. Aufl. |
| Maurach | = Maurach: Der Wärmefluß in einer Schmelzofen- anlage für Tafelglas. München u. Berlin. 1923. |
| Mitt. Wärmestelle Ver. dt. Eisenhüttenleute | = Mitteilungen der Wärmestelle des Vereins Deut- scher Eisenhüttenleute. Düsseldorf. |
| Scient. Papers amer. Bur. Standards | = Scientific Papers of the American Bureau of Stan- dards. Washington, D.C. |
| Sprechsaal | = Sprechsaal. Koburg. |
| Stahl u. Eisen | = Stahl und Eisen. Düsseldorf. |
| Techn. Papers amer. Bur. Standards | = Technical Papers of the American Bureau of Stan- dards. Washington, D.C. |

| | |
|---------------------------|---|
| The Ceramist | = The Ceramist. Newark, N. Y. |
| The Enamelist | = The Enamelist. Cleveland, Ohio. |
| Trans. amer. ceramic Soc. | = Transactions of the American Ceramic Society. Columbus, Ohio. |
| Trans. engl. ceramic Soc. | = Transactions of the English Ceramic Society. London. |
| Z. angew. Chem. | = Zeitschrift für angewandte Chemie. Leipzig. |
| Z. anorg. u. allg. Chem. | = Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Leipzig. |
| Z. Elektrochem. | = Zeitschrift für Elektrochemie. Leipzig. |
| Z. physik. Chem. | = Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig. |
| Z. techn. Physik | = Zeitschrift für technische Physik. Leipzig. |

- | | |
|--|--|
| 1. Emaillewarenindustrie S. 178. 1924. | 14a. J. amer. ceram. Soc. Bd. 12, S. 193. 1929. |
| 2. Emaillewarenindustrie S. 234. 1926. | 15. Emaillewarenindustrie 1924, S. 155, 269. |
| 3. Dralle-Keppeler S. 2ff., s.a. Eitel: Phys. Chemie der Silikate. 1929. | 16. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 1011. 1923. — Sprechsaal Bd. 59, S. 80. 1926. |
| 4. J. physik. Chem. Bd. 28, S. 1167. 1924. | 17. Keram. Rdsch. Bd. 27, S. 203. 1919. |
| 5. Amer. J. Science (5) Bd. 4, S. 1. 1922. | 18. Keram. Rdsch. Bd. 27, S. 313. 1919. |
| 6. J. Soc. Glass Technol. Bd. 9, S. 226. 1925. — Sprechsaal Bd. 60, S. 5. 1927. | 19. Hütte, 22. Aufl. I, S. 484. |
| 7. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 3. 1923. — Keram. Rdsch. Bd. 31, S. 174. 1923. | 20. Ann. Physik Bd. 43, S. 61. 1891; Bd. 45, S. 262, 277. 1892; Bd. 58, S. 357. 1896. |
| 8. J. amer. ceram. Soc. Bd. 9, S. 29. 1926. — Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 232. 1926. | 21. Emaillewarenindustrie 1924, S. 137. |
| 9. Phys.-chem. Mineral. u. Petrographie. | 21a. J. amer. ceramic Soc. Bd. 12, S. 188. 1929. |
| 9a. Z. techn. Physik Bd. 7, S. 282. 1926. | 22. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 14, S. 489. 1912. — Sprechsaal Bd. 46, S. 67. 1913. |
| 9b. Physik. Z. Bd. 26, S. 297. 1925. | 23. J. amer. ceram. Soc. Bd. 7, S. 1, 1924. — Sprechsaal Bd. 57, S. 385. 1924. |
| 9c. J. Soc. Glass Technol. Bd. 9, S. 147. 1925. | 24. J. amer. ceram. Soc. Bd. 8, S. 735. 1925. — Emaillewarenindustrie 1926, S. 54, 59. |
| 9d. Theor. Chem., 7. Aufl., S. 403. 1913. | 25. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 326. 1928. |
| 9e. Kolloid-Z. Bd. 40, S. 1. 1926. | 26. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 637. 1927. |
| 9f. J. amer. ceramic Soc. Bd. 8, S. 1. 1925. | 27. Sprechsaal Bd. 45, S. 308. 1912. |
| 9g. J. Soc. Glass Technol. Bd. 11, S. 77. 1927. | 28. J. amer. ceram. Soc. Bd. 8, S. 795. 1925. — Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 126. 1926. |
| 10. Amer. J. Science Bd. 13, S. 1, 74, 133. 1927. — Sprechsaal Bd. 60, S. 540. 1927. | 29. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 11, S. 320. 1909. — Sprechsaal Bd. 43, S. 263. 1910. |
| 11. Ann. Physik Bd. 51, S. 730. 1893. | 30. Ann. Physik Bd. 49, S. 401. 1893. |
| 12. Dralle-Keppeler S. 110. | 31. J. amer. chem. Soc. Bd. 116, S. 133. 1919. |
| 13. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 606. 1926. | 32. Maurach S. 83. |
| 13a. Sprechsaal Bd. 59, S. 768. 1926. | 33. Sprechsaal Bd. 60, S. 238. 1927. |
| 13b. Z. techn. Physik Bd. 7, S. 105ff. 1926. | 34. Sprechsaal Bd. 61, S. 907. 1928. |
| 14. Jenaer Glas 1900, S. 149 (Hovestadt). | |

35. Z. angew. Chem. Bd. 14, S. 719. 1901.
36. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 13, S. 502. 1911. — Keram. Rdsch. Bd. 20, S. 276. 1912.
37. Emaillewarenindustrie 1925, S. 28.
38. Z. techn. Physik Bd. 7, S. 287. 1926.
39. Sprechsaal Bd. 61, S. 561. 1928.
40. Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 201. 1925.
41. J. amer. ceramic Soc. Bd. 7, S. 313. 1924. — Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 230. 1925.
42. Z. techn. Physik Bd. 7, S. 105, 260. 1926.
43. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 467. 1928.
44. Ann. Physik Bd. 51, S. 735. 1893.
45. Sprechsaal Bd. 44, S. 188ff. 1911.
46. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 1011. 1923. — Sprechsaal Bd. 59, S. 80. 1926.
47. Sprechsaal Bd. 44, S. 627. 1911.
48. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 551. 1927. — Sprechsaal Bd. 61, S. 66. 1928.
49. Sprechsaal Bd. 61, S. 895. 1928.
- 49a. J. Soc. Glass Technol. Bd. 9, S. 389. 1925.
50. C. r. Acad. Sci. Paris Bd. 181, S. 354. 1925.
51. Sprechsaal Bd. 47, S. 441ff. 1914.
52. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 9, S. 16. 1928.
53. Sprechsaal Bd. 42, S. 497. 1909.
54. Scient. Papers amer. Bur. Standards Nr 285. 1924. — Keram. Rdsch. Bd. 32, S. 686. 1924. — S. a. Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 1, S. 721. 1928. — S. a. Z. techn. Physik Bd. 10, S. 103. 1929.
55. J. Soc. Glass Technol. Bd. 11, S. 77. 1927. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 804. 1927.
- 55a. Sprechsaal Bd. 59, S. 249. 1926.
56. Ann. Physik Bd. 51, S. 730. 1893.
57. J. amer. ceramic Soc. Bd. 8, S. 29. 1925. Chem. Zbl. 1925 I, S. 2508.
58. Landolt-Börnstein S. 336.
59. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 4, S. 49. 1923.
60. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 14, S. 489. 1912. — Emaillewarenindustrie 1924, S. 227, 237.
61. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 785. 1926.
- 61a. Emaillewarenindustrie 1929, S. 144. — S. a. Lit. 21a.
62. Sprechsaal Bd. 42, S. 497. 1909.
63. Z. Elektrochem. Bd. 11, S. 631. 1905.
64. Tr. opt. Soc. Bd. 23, S. 115. 1921.
- 64a. Sprechsaal Bd. 59, S. 768. 1926.
65. Ostwald, W.: Licht und Farbe in Kolloiden, 1. Kap.
66. Ostwald, W.: Klassiker der exakten Wissenschaft.
67. Die Farbe 1925.
- 67a. J. amer. ceramic Soc. Bd. 9, S. 823. 1926.
- 67b. Sprechsaal Bd. 58, S. 513. 1925.
68. Sprechsaal Bd. 58, S. 32. 1925.
69. J. Chem. a. Ind. Bd. 33, S. 49. 1914.
70. Z. angew. Chem. Bd. 40, S. 525. 1927.
71. Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 390. 1925 cit.
72. Emaillewarenindustrie 1924, S. 155, 269.
73. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 14, S. 670. 1912. — Keram. Rdsch. Bd. 21, S. 47. 1913.
74. H.P. 5790.
75. Univ. Ill. Bull. Stat. 118 Bd. 18, Nr 15. 1920.
76. Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 464. 1925.
77. Z. angew. Chem. Bd. 40, S. 528. 1927.
78. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 579. 1908.
79. Sprechsaal Bd. 47, S. 305. 1914.
80. Sprechsaal Bd. 47, S. 305. 1914.
81. Die Adsorption, S. 54. Leipzig 1910.
82. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 339. 1927.
83. Kolloidchemie, 4. Aufl. 1924.
84. Ann. Physik Bd. 10, S. 33. 1907. — D.R.P. 138281.
85. Ann. Physik Bd. 4, S. 60. 1901.
86. Sprechsaal Bd. 59, S. 818ff. 1926.
87. Sprechsaal Bd. 61, S. 432. 1928.
88. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 134, S. 87. 1924.
89. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 804. 1927. — S. a. Lit. 9g.
90. Dralle-Keppeler S. 83.
91. Dralle-Keppeler S. 86.
92. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 90, S. 297. 1915.
93. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 817. 1926. — Sprechsaal Bd. 58, S. 5. 1925.
94. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 12, S. 463. 1910. — Sprechsaal Bd. 44, S. 375. 1911.

95. Sprechsaal Bd. 58, S. 5. 1925.
 96. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 13, S. 494. 1911. — Sprechsaal Bd. 45, S. 4. 1912.
 97. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 11, S. 320. 1909. — Sprechsaal Bd. 43, S. 263. 1910.
 98. Glastechn. Ber. Bd. 5, S. 104. 1927/28.
 98a. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 17, S. 137. 1915. — J. amer. ceramic Soc. Bd. 2, S. 32. 1919; Bd. 3, S. 560. 1920. — Sprechsaal Bd. 60, S. 239. 1927.
 99. Sprechsaal Bd. 59, S. 708. 1926.
 100. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 972. 1923. — Keram. Rdsch. Bd. 32, S. 120. 1924.
 101. Emaillewarenindustrie 1927, S. 46.
 102. J. amer. ceramic. Soc. Bd. 3, S. 560. 1920.
 103. J. Soc. Glass Technol. Bd. 10, S. 102. 1926. — Sprechsaal Bd. 60, S. 156. 1927.
 104. Keram. Rdsch. Bd. 21, S. 380. 1913.
 104a. Sprechsaal Bd. 59, S. 725. 1926.
 105. Dralle-Keppeler S. 106.
 106. Sprechsaal Bd. 57, S. 366. 1924.
 107. Sprechsaal Bd. 42, S. 221. 1909.
 108. Sprechsaal Bd. 43, S. 108. 1910.
 109. Ill. Ztg f. Blechind. 1924.
 110. Sprechsaal Bd. 57, S. 274ff. 1924.
 114. Die Naturwissenschaften Bd. 6, S. 308. 1918.
 115. Sprechsaal Bd. 60, S. 239ff. 1927.
 116. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 275. 1927. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 541. 1927.
 116a. Sprechsaal Bd. 58, S. 15. 1925.
 117. Chem. Techn. d. Em. Rohm. Berlin: Julius Springer 1922.
 118. Sprechsaal Bd. 58, S. 547. 1925.
 119. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 406. 1928.
 119a. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 163, S. 1. 1927. — Z. angew. Chem. Bd. 41, S. 73. 1928.
 120. Theor. d. Glasschmelzkunst Bd. 2, S. 54.
 120a. Glastechn. Ber. Bd. 7, S. 28. 1929.
 121. Dralle-Keppeler S. 154.
 122. J. Soc. Glass Technol. Bd. 8, S. 205. 1924.
 123. J. amer. ceramic Soc. Bd. 7, S. 19. 1924.
 124. Amer. J. Science (4) Bd. 33, S. 551. 1912.
 125. Techn. d. Em. Rohm. — Sprechsaal Bd. 57, S. 362. 1924. — Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 4, H. 3. 1924.
 126. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 24, S. 275. 1924. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 274.
 127. The Ceramist Bd. 6, S. 512. 1925. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 242.
 128. Sprechsaal Bd. 60, S. 334. 1927.
 128a. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 10, S. 66. 1929.
 129. The Ceramist Bd. 5, S. 29, Bd. 6, S. 708. 1925. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 270; 1926, S. 2.
 130. J. amer. ceramic. Soc. Bd. 10, S. 264. 1927. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 591. 1927.
 132. Glastechn. Ber. Bd. 6, S. 489. 1928.
 133. J. amer. ceramic Soc. Bd. 7, S. 163. 1924. — Sprechsaal Bd. 58, S. 656. 1925.
 134. J. amer. ceramic Soc. Bd. 9, S. 399. 1926. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 456. 1927.
 135. J. amer. ceramic Soc. Bd. 9, S. 230. 1926.
 136. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 833. 1926.
 137. Emaillewarenindustrie 1924, S. 80. — D.R.P. 395824; D.R.P. 404442.
 138. Sprechsaal Bd. 53, S. 227. 1920. Bd. 56, 356. 1923.
 139. Sprechsaal Bd. 44, S. 190. 1911.
 140. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 9, S. 496. 1928.
 141. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 9. 1926.
 142. Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 464. 1925.
 143. Z. Elektrochem. Bd. 16, S. 104. 1910.
 144. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 451. 1927. — Sprechsaal Bd. 60, S. 795. 1927.
 145. D.R.P. 282348.
 146. Sprechsaal Bd. 42, S. 598. 1909.
 147. Landolt-Börnstein S. 708.
 147a. Sprechsaal Kal. 1928, S. 169/170.
 148. Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 201. 1925; Bd. 34, S. 67. 1926.
 149. Sprechsaal Bd. 44, S. 189. 1911.
 150. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 90. 1926.
 151. Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 201. 1925.
 152. Sprechsaal Bd. 46, S. 755. 1913.

153. Emaillewarenindustrie 1925, S. 103.
154. Sprechsaal Bd. 41, S. 552. 1908.
155. Sprechsaal Bd. 44, S. 6. 1911.
156. Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 343. 1925.
157. J. amer. ceramic Soc. Bd. 7, S. 105. 1924.
158. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 267. 1927. — Z. angew. Chem. Bd. 40, S. 886. 1927.
159. Sprechsaal Bd. 44, S. 7. 1911.
160. Z. angew. Chem. Bd. 40, S. 525. 804. 1927. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 267. 1927.
161. J. Soc. Glass Technol. Bd. 10, S. 274. 1926.
162. Die Absorption. S. 54. 1910.
163. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 74, S. 207. 1912. — J. physic. Chem. Bd. 30, S. 1073. 1926.
164. Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 11, (I), S. 118. 1911/12. — Sprechsaal Bd. 45, S. 483ff. 1912.
- 164a. Chem. Ind. Bd. 23, S. 108. 1900.
165. Sprechsaal Bd. 43, S. 727. 1910.
166. Zus. d. Em. Glasuren, S. 21.
167. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 65, S. 182. 1909.
168. Emaillewarenindustrie 1924, S. 80.
169. A.P. 1502241.
170. E.P. 148116, D.R.P. 331682, Österr.P. 90798, F.P. 518652.
171. Keram. Rdsch. Bd. 19, S. 118. 1911.
172. D.R.P. 274860, 283504, s. a. D.R.P. 422600.
- 172a. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 180, S. 19. 1929.
173. Sprechsaal Bd. 44, S. 188. 1911.
174. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 323. 1926.
175. Diss. München 1910.
176. J. amer. ceramic Soc. Bd. 4, S. 703. 1921.
177. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 3, S. 157. 1922.
178. Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 2, S. 302. 1923.
179. J. amer. ceramic Soc. Bd. 7, S. 1. 1924. — Sprechsaal Bd. 57, S. 385. 1924.
180. Z. Unters. Lebensmitt. Bd. 55, H. 1. 1928 cit.
181. Chemiker-Ztg Bd. 32, S. 446.
182. Keram. Rdsch. Bd. 20, S. 288. 1912; Bd. 21, S. 166. 1913.
183. Gutacht. f. d. Ver. d. Em. W. Deutschl.
184. Arch. f. exper. Path. Bd. 64, S. 352. 1911.
185. Chemiker-Ztg Bd. 48, S. 280. 1924.
186. Arch. f. exper. Path. Bd. 68, S. 186. 1912.
187. Arb. Reichsgesdh.amt Bd. 57, S. 265. 1926.
188. Sprechsaal Bd. 45, S. 115. 1912.
189. Chemistry and Industry Bd. 45, S. 815. 1926.
190. Z. angew. Chem. Bd. 40, S. 1134. 1927.
191. Ill. Ztg f. d. Blech-Ind. Bd. 56, S. 803. 1927 cit.
192. Z. angew. Chem. Bd. 40, S. 218. 1927.
193. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 274, 516. 1927. — Ill. Ztg f. d. Blech-Ind. Bd. 56, S. 803. 1927.
194. Z. Unters. Lebensmitt. Bd. 55, H. 1. 1928.
195. J. amer. ceramic Soc. Bd. 1, S. 502. 1918. — Keram. Rdsch. Bd. 28, S. 411ff. 1920.
196. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 801. 1926.
197. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 17, S. 173. 1915. — Sprechsaal Bd. 54, S. 71. 1921.
198. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 14, S. 740. 1912. — Keram. Rdsch. Bd. 21, S. 113. 1913.
199. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 266. 1928.
200. The ceramic Age Bd. 10, S. 46.
201. Arb. Reichsgesdh.amt Bd. 22, S. 653. 1905.
202. Sprechsaal Bd. 45, S. 115. 1912.
203. Z. angew. Chem. Bd. 40, S. 1134. 1927.
204. Die Glasfabr. Braunsch., S. 53. 1862.
205. Ber. dtsh. chem. Ges. Bd. 15, S. 49. 1896.
206. Physik. Farbenlehre, 2. Aufl.
207. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 634. 1923. — Sprechsaal Bd. 57, S. 123. 1924.
- 207a. Keram. Rdsch. Bd. 37, S. 270. 1929.
208. Keram. Rdsch. Bd. 25, S. 75. 1917.
209. Keram. Rdsch. Bd. 31, S. 450. 1923.
210. Sprechsaal Bd. 59, S. 609. 1926.
211. Physik. Farbenlehre, 2. Aufl., S. 200.
212. Sprechsaal Bd. 60, S. 219. 1927.
213. Landolt-Börnstein S. 718ff.

214. C. r. Acad. Sci. Paris Bd. 188, S. 328. 1929.
215. Sprechsaal Bd. 43, S. 153, 165. 1910.
216. Glastechn. Ber. Bd. 6, S. 51. 1928. — Sprechsaal Bd. 61, S. 411. 1928.
217. J. prakt. Chem. Bd. 10, S. 196. 1837.
218. Zerr u. Rübencamp: Hdb. d. FF., 2. Aufl.
- 218a. S. a. Z. Elektrochem. Bd. 16, S. 912. 1910. — Ber. dtsh. chem. Ges. Bd. 41, S. 703. 1908. — Landolt-Börnstein S. 399.
219. Z. angew. Chem. Bd. 21, S. 480. 1908.
220. Sprechsaal Bd. 56, S. 199. 1923 cit.
221. Emaillewarenindustrie 1924, S. 282.
222. Sprechsaal Bd. 60, S. 33, 48. 1927.
223. Ark. Kemi Bd. 5, Nr 16.
224. Malmaterialienkunde S. 152.
225. Keram. Rdsch. Bd. 31, S. 79ff. 1923.
226. Ark. Kemi Bd. 5, S. 27.
227. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 13, S. 502. 1911. — Keram. Rdsch. Bd. 20, S. 276. 1912. — S. a. Lit. 148.
228. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 266. 1928.
229. Theor. u. Prax. d. Eis.-Em., S. 77.
230. Sprechsaal Bd. 43, S. 728. 1910 cit.
231. D.R.P. 92024, A.P. 533945.
232. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 14, S. 756. 1912. — Sprechsaal Bd. 46, S. 385. 1913.
233. Z. physik. Chem. Bd. 110, S. 147. 1924.
234. Sprechsaal Bd. 43, S. 728. 1910.
- 234a. Eitel, W.: Phys. Chem. d. Silikate, S. 80. Leipzig 1929.
235. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 463. 1926.
236. J. amer. ceramic Soc. Bd. 7, S. 277. 1924. — Sprechsaal Bd. 58, S. 513. 1925.
237. Keram. Rdsch. Bd. 22, S. 262. 423. 1914.
238. Konstr. d. Em.-Vers. S. 51.
239. J. Ind. a. Eng. Chem. 1911, S. 631. — Keram. Rdsch. Bd. 19, S. 546. 1911.
- 239a. Bull. Soc. Chim. Belg. Bd. 33, S. 119. 1924; Bd. 34, S. 27. 1925.
240. Dralle-Keppeler S. 61, cit.
241. Freundlich: Kap. Chem., 1. Aufl., s. S. 303.
242. Sprechsaal Bd. 39, S. 1373. 1906.
243. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 339. 1927. — Sprechsaal Bd. 60, S. 795. 1927.
244. C. r. Acad. Sci. Paris Bd. 172, S. 152, Chem. Zbl. 1922 III, 116.
245. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 14, S. 665. 1912. — Keram. Rdsch. Bd. 21, S. 145. 1913.
246. Sprechsaal Bd. 41, H. 35—37. 1908.
247. Emaillewarenindustrie 1927, S. 149 cit.
248. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 9, S. 203. 1928.
249. The ceramic Age Bd. 9, S. 177. 1927.
250. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 163. 1927.
- 250a. Ceramic Abstracts of the amer. ceramic Soc. Bd. 8, S. 254. 1928.
251. Emaille-Fabr., 4. Aufl.; s. a. Emaillewarenindustrie 1924, S. 207.
252. Emaillewarenindustrie 1924, S. 207.
253. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 567. 1927.
254. Emaillewarenindustrie 1926, S. 149.
- 255/255a. Techn. Papers amer. Bur. Standards Nr 165. — Keram. Rdsch. Bd. 31, S. 313. 1923.
256. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 13, S. 530. 1911. — Sprechsaal Bd. 45, S. 423. 1912.
257. J. amer. ceramic Soc. Bd. 1, S. 99. 1918. — Sprechsaal Bd. 57, S. 487. 1923.
258. Konstr. d. Em.-Vers. S. 55—64.
259. Maurach S. 90.
260. Sprechsaal Bd. 54, S. 535, 548, 561. 1921.
261. J. amer. ceramic Soc. Bd. 3, S. 961. 1920. — S. a. Cer. Ind. 1927. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 162. 1927.
262. Emaillewarenindustrie 1927, S. 95.
263. Sprechsaal Bd. 54, S. 562. 1921.
264. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 266. 1928.
265. Sprechsaal Bd. 47, H. 33/34. 1914.
266. J. amer. ceramic Soc. Bd. 1, S. 703. 1918. — Sprechsaal Bd. 56, S. 321. 1923.
267. Sprechsaal Bd. 47, S. 536. 1914.
268. Konstr. d. Em.-Vers. S. 77.
269. Ceramic Abstracts Bd. 4, S. 59. 1925. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 105.
270. J. amer. ceramic Soc. Bd. 4, S. 827. 1921. — Sprechsaal Bd. 56, S. 505. 1923.

271. J. amer. ceramic Soc. Bd.4, S.350. 1921. — Chem. Zbl. 1922 IV, S. 431.
- 271a. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 10, S. 189. 1929.
272. Sprechsaal Bd. 59, S. 645. 1926.
273. J. amer. ceramic Soc. Bd. 11. S. 307. 1928. — Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 945. 1928.
274. J. amer. ceramic Soc. Bd.7, S.857. 1924. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 74.
275. Trans. amer. ceramic Soc. Bd.13, S. 514. 1911. — Sprechsaal Bd.45, S. 466. 1912.
276. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 584. 1927.
277. Sprechsaal Bd. 46, S. 518. 1913. — D.R.P. 261114.
278. D.R.P. 386277.
- 278a. The Ceramic Age, Mai/Juni-Heft 1927.
- 278b. Ceramic Abstracts Bd. 2, S. 240. 1923.
279. J. amer. ceramic Soc. Bd.3, S.961. 1920. — Emaillewarenindustrie 1924, S. 145.
280. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 185. 1928. — Glastechn. Ber. Bd. 7, S. 16, 45. 1929.
281. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 454. 1927 cit.
- 281a. Glastechn. Ber. Bd. 7, S. 20, 21, 126 ff. 1929.
282. Dralle-Keppeler S. 207.
283. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 149, S. 21. 1925.
284. J. Soc. chem. Ind. Bd.29, S.69ff. 1910.
285. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 127, S. 43. 1923. — S. a. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 768. 1927.
- 285a. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 174, S. 11. 1928.
286. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 98, S. 57. 1916.
287. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 84, S. 229. 1914; Bd. 98, S. 241. 1916.
288. J. Soc. Glass Technol. Bd. 10, S. 114, 213. 1926.
- 288a. Glastechn. Ber. Bd. 7, S. 29. 1929.
289. Sprechsaal Bd. 58, S. 7. 1925.
290. Sprechsaal Bd. 61, S. 978. 1928.
291. Seger: Ges. Schr. 1893, S. 509.
292. Emaillewarenindustrie 1924, S. 315.
293. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 50, S. 355. 1906.
294. Sprechsaal Bd. 61, S. 7. 1928.
295. Keram. Rdsch. Bd.34, S.474.1926.
- 295a. J. Soc. Glass Technol. Bd. 8, S. 205. 1924.
- 296/97. Dralle-Keppeler S. 265 cit.
298. Maurach S. 23.
299. Stahl u. Eisen Bd. 43, S. 84, 1303. 1923.
300. Dralle-Keppeler S. 271ff.
301. Glastechn. Ber. Bd. 3, S. 8. 1925.
302. Sprechsaal Bd. 58, S. 343. 1925.
303. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 221. 1928.
304. Z. angew. Chem. Bd.38, S.930. 1925.
305. Stahl u. Eisen Bd. 44, S. 532. 1924.
306. Sprechsaal Bd. 59, S. 807. 1926.
307. Mitt. Wärmestelle Ver. dt. Eisenhüttenleute Nr 87.
308. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 9, S. 639. 1928.
309. Mitt. Wärmestelle Ver. dt. Eisenhüttenleute Nr 117. — Stahl u. Eisen Bd. 48, S. 1777. 1928.
310. Z. V. d. I. Bd. 62, S. 601. 1918.
311. J. amer. ceramic Soc. Bd.8, S.259. 1925. — Sprechsaal Bd.59, S.271. 1926.
312. Sprechsaal Bd. 59, S. 664. 1926.
313. Keram. Rdsch. Bd.36, S.66. 1928.
314. Keram. Rdsch. Bd. 18, S. 495, 507, 520. 1910.
315. Stahl u. Eisen Bd.49, S.941. 1929.
316. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 675. 1928.
317. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 694. 1928.
318. Emaillewarenindustrie 1927, S. 103.
319. Zbl. Hütten- u. Walzwerke Bd.36, S. 79. 1926.
320. Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 5, S. 309. 1926. — Sprechsaal Bd.59, S. 655. 1926.
321. Sprechsaal Bd. 57, S. 321. 1924.
322. Glastechn. Ber. Bd.6, S.489. 1928.
323. J. Soc. Glass Technol. Bd.7, S.207. 1923.
324. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 9, S. 19. 1928.
325. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 1150. 1923.
326. J. Soc. Glass Technol. Bd.7, S.218. 1923.
327. J. amer. ceramic Soc. Bd.7, S.583. 1924.
328. Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 13 (I), S. 12. 1913. — Sprechsaal Bd. 47, S. 493. 1914.

329. Sprechsaal Bd. 60, S. 412. 1927.
 330. Stahl u. Eisen Bd. 27, S. 1627. 1907. — S. a. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 904. 1923. — Sprechsaal Bd. 57, S. 135. 1924.
 331. Sprechsaal Bd. 61, S. 772. 1923. Glastechn. Ber. Bd. 7, S. 48. 1929.
 332. J. amer. ceramic Soc. Bd. 7, S. 238. 1924. — Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 599, 633. 1926.
 333. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 404. 1927.
 334. Glastechn. Ber. Bd. 6, S. 498. 1923.
 335. Emaillewarenindustrie 1926, S. 80.
 336. J. Soc. Glass Technol. Bd. 9, S. 370. 1925. — Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 705. 1926.
 337. Stahl u. Eisen Bd. 34, S. 832. 1914. — S. a. Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 12 (II), S. 279. 1913. — Sprechsaal Bd. 47, S. 306. 1914.
 337 a. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 180, S. 19. 1929.
 338. Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 19, S. 84. 1919/20. — S. a. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 9, S. 285. 1928.
 338 a. Abstr. amer. ceramic Soc. 1929, Januarheft. — Keram. Rdsch. Bd. 37, S. 222. 1929.
 339. Sprechsaal Bd. 59, S. 405. 1926. — S. a. Sprechsaal Bd. 60, S. 412. 1927.
 339 a. Stahl u. Eisen Bd. 49, S. 464. 1929.
 340. Litinsky: Messung gr. Gas-mengen. Leipzig 1922.
 341. Fuchs: Wärmetechn. d. Gas-generator u. Dampfkesselbetr. S. 125ff. Berlin: Julius Springer. — Mitt. Wärmestelle Ver. dt. Eisenhüttenleute Nr 38.
 342. Gaskursus 1912, S. 59.
 343. Hempel: Gasanal. Meth., 4. Aufl. 1913. — Winkler: Techn. Gasanal., 4. Aufl. 1919. — Neumann: Gasanal. 1901.
 344. Mitt. Wärmestelle Ver. dt. Eisenhüttenleute Nr 28.
 345. Gas- u. Wasserfach 1924, S. 197.
 346. Emaillewarenindustrie 1924, S. 340.
 347. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 26, S. 240. 1925. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 216. — J. amer. ceramic Soc. Bd. 12, S. 48. 1929. — Glass Industry Bd. 9, S. 241. 1928. — Sprechsaal Bd. 62, S. 469—70. 1929.
 347 a. Stahl u. Eisen Bd. 49, S. 65. 1929.
 348. Emaillewarenindustrie 1927, S. 73.
 349. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 450. 1927.
 350. Emaillewarenindustrie 1927, S. 135.
 351. Ceramic Ind. Bd. 8, S. 434, 454. 1927.
 352. Sprechsaal Bd. 54, S. 263. 1921.
 353. Emaillewarenindustrie 1926, S. 136.
 354. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 972. 1923. — Keram. Rdsch. Bd. 32, S. 120. 1924.
 355. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 973. 1923. — Keram. Rdsch. Bd. 32, S. 120. 1924.
 356. Emaillewarenindustrie 1925, S. 249.
 357. D.R.P. 249 129.
 358. Emaillewarenindustrie 1927, S. 16.
 359. Sprechsaal Bd. 58, S. 838. 1925.
 360. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 175. 1926. — S. a. Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 10, S. 306. 1929.
 361. Ceramic Ind. Bd. 7, S. 143, 1926. Emaillewarenindustrie 1926, S. 200. — J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 517. 1927. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 691. 1927.
 362. Sprechsaal Bd. 44, S. 723. 1911.
 363. The Enamelist Bd. 4, S. 7. 1927. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 68; 1927, S. 96.
 364. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 517. 1927. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 691. 1927.
 365. J. amer. ceramic Soc. Bd. 5, S. 855. 1922. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 68.
 366. Keram. Rdsch. Bd. 19, S. 15. 1911.
 367. Sprechsaal Bd. 42, S. 288. 1909.
 368. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 334. 1927. — Sprechsaal Bd. 60, S. 795. 1927.
 369. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 339. 1927. — Sprechsaal Bd. 60, S. 795. 1927.
 370. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 83, S. 138. 1913.
 371. J. amer. ceramic Soc. Bd. 8, S. 303. 1925.
 372. Sprechsaal Bd. 58, S. 687. 1925.
 372 a. Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 270. 1925 cit.
 373. J. amer. ceramic Soc. Bd. 7, S. 303, 651. 1924. — Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 269. 1925.
 374. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 970. 1927. — Sprechsaal Bd. 61, S. 950. 1928.
 375. Chemiker-Ztg. Bd. 33, S. 109. 1909.

376. Keram. Rdsch. Bd. 18, S. 358. 1910.
377. J. amer. ceramic Soc. Bd. 8, H. 4. 1925. — Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 604. 1925.
378. J. amer. ceramic Soc. Bd. 1, S. 99. 1918. — Sprechsaal Bd. 56, S. 487. 1923.
- 378 a. Keram. Rdsch. Bd. 21, S. 455. 1913.
379. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 238. 1927.
380. J. amer. ceramic Soc. Bd. 10, S. 344. 1927.
381. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 506. 1926.
382. Sprechsaal Bd. 58, S. 419. 1925.
- 382 a. Stahl u. Eisen Bd. 49, S. 434. 1929.
- 382 b. Sprechsaal Bd. 60, S. 1049. 1927.
383. Emaillewarenindustrie 1924. S. 128.
384. Emaillewarenindustrie 1925, S. 264.
385. Emaillewarenindustrie 1925, S. 206.
386. Vortr. geh. a. d. Hauptvers. d. Ver. dt. Eisenhüttenleute 1924.
387. Emaillewarenindustrie 1927, S. 129.
388. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 873. 1923. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 138.
389. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 747. 1926.
390. Emaillewarenindustrie 1926, S. 191 ff.
391. Stahl u. Eisen Bd. 29, S. 137. 1909.
392. J. amer. ceramic Soc. Bd. 9, S. 593. 1926. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 28. 1927.
393. S. a. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 544. 1928.
394. The Enamelist Bd. 4, S. 16. 1927. Bd. 5, S. 10. 1927. — Emaillewarenindustrie 1927, S. 165, 239. J. amer. ceramic Soc. Bd. 9, S. 593. 1926. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 28. 1927.
395. Sprechsaal Bd. 41, S. 508. 1908.
396. Trans. amer. elektr. chem. Soc. Bd. 11, S. 181. 1907.
397. Stahl u. Eisen Bd. 46, S. 218. 1926.
398. The Enamelist Bd. 5, S. 21. 1927. — J. amer. ceramic Soc. Bd. 9, S. 481. 1926. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 73. 1927.
399. The Ceramist Bd. 7, S. 286. 1926. — Sprechsaal Bd. 60, S. 414. 1927.
400. J. amer. ceramic Soc. Bd. 9, S. 481. 1926. — S. a. Lit. 398.
401. Stahl u. Eisen Bd. 29, S. 137. 1909.
402. Stahl u. Eisen Bd. 47, S. 1165. 1927.
403. Emaillewarenindustrie 1926, S. 186.
404. Herzog: Lehrb. d. Techn. org. St., 2. Aufl., S. 952. (Pritzkow).
405. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 207. 1927.
406. Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 824. 1928 cit.
407. Emaillewarenindustrie 1924, S. 249.
408. Emaillewarenindustrie 1927, S. 160, 169.
409. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 73. 1927.
410. Emaillewarenindustrie 1927, S. 7.
411. Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 13, S. 489. 1911. — Sprechsaal Bd. 45, S. 241. 1912.
- 411 a. Keram. Rdsch. Bd. 37, S. 309. 1929.
412. D. R. P. 396 752.
413. Ceramic Ind. Bd. 3, S. 252. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 120.
414. D. R. P. 286 037.
415. Einrichtungen u. Anlagen eines Em.-W.: S. 20. 1925.
416. Emaillewarenindustrie 1924, S. 187.
417. Keram. Rdsch. Bd. 32, S. 442. 1924.
418. J. amer. ceramic Soc. Bd. 8, S. 259. 1925. — Sprechsaal Bd. 59, S. 271. 1926.
419. J. amer. ceramic Soc. Bd. 8, Nr. 4. 1925. — Emaillewarenindustrie 1926, S. 33.
420. Emaillewarenindustrie 1926, S. 44.
421. Emaillewarenindustrie 1926, S. 170.
422. Landolt-Börnstein S. 750 ff.
423. Maurach S. 83.
424. Em.-techn. Mbl. Bd. 4, S. 183. 1928.
- 424 a. Sprechsaal Bd. 61, S. 414. 1928.
425. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 785. 1927.
426. Z. V. d. I. Bd. 67, S. 89. 1923.
427. J. amer. ceramic Soc. Bd. 8, S. 623. 1925. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 269.
428. Sprechsaal Bd. 58, S. 160. 1925.
429. J. amer. ceramic Soc. Bd. 6, S. 794. 1923. — S. a. Stahl u. Eisen Bd. 45, S. 2113. 1925. — Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 124. 1927.
430. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 124. 1927.
431. Emaillewarenindustrie 1927, S. 29.

432. Keram. Rdsch. Bd. 35, S. 688. 1927.
433. Emaillewarenindustrie 1926, S. 139. — Cer. Ind. 1926, S. 60.
434. Kruppsche Mh. Bd. 6, S. 27. 1925.
435. Chemistery a. Ind. Bd. 46, S. 209. 1927.
436. Kruppsche Mh. Bd. 7, S. 165. 1926.
437. Keram. Rdsch. Bd. 34, S. 648. 1926.
438. Cereramic Abstracts Bd. 8, S. 20. 1929.
439. Emaillewarenindustrie 1926, 163.
440. Emaillewarenindustrie 1924, S. 429.
441. J. amer. ceramic Soc. Bd. 7, S. 326. 1924. — Sprechsaal Bd. 60, S. 407. 1927.
- 441 a. Chem. Zbl. 1924, II, S. 1508.
442. J. prakt. Chem. Bd. 117, S. 245. 1927.
443. Emaillewarenindustrie 1924, S. 247, 257.
444. S. a. D.R.P. 392737.
445. Emaillewarenindustrie 1924, S. 258.
446. Emaillewarenindustrie 1924, S. 417.
447. Emaillewarenindustrie 1925, S. 228; 1926, S. 110.
448. Sprechsaal Bd. 54, S. 139. 1921.
- 448 a. Emaillewarenindustrie 1926, S. 162.
449. Emaillewarenindustrie 1926, S. 74.
450. Emaillewarenindustrie 1927, S. 195.
451. Keram. Rdsch. Bd. 33, S. 409. 1925.
- 451 a. Becker, Plaut u. Runge, Anwendung der math. Statistik a. d. Probleme d. Massenfabrikation. Berlin 1927, Julius Springer.
452. D.R.P. 328092, 374114, 393792, 461267.
453. Emaillewarenindustrie 1925, S. 193.
454. J. amer. ceramic Soc. Bd. 4, S. 620. 1921; Bd. 5, S. 95. 1922.
455. Emaillewarenindustrie 1925, S. 268.
456. Emaillewarenindustrie 1925, S. 204.
457. J. amer. ceramic Soc. Bd. 8, S. 72. 1925. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 176.
458. J. amer. ceramic Soc. Bd. 8, S. 618. 1925. — Emaillewarenindustrie 1925, S. 274.
459. Stahl u. Eisen Bd. 45, S. 1455. 1925.
- 459 a. J. amer. ceramic Soc. Bd. 12, S. 183. 1929.
460. Emaillewarenindustrie 1927, S. 69.
461. Emaillewarenindustrie 1926, S. 104.
- 461 a. Ceramic Abstracts Bd. 8, S. 323. 1929.
- 461 b. Ceramic Abstracts Bd. 8, S. 254. 1929.
462. Emaillewarenindustrie 1926, S. 88. S. a. Lit. 459 a.
463. Sprechsaal Bd. 60, S. 1048. 1927.
464. Stahl u. Eisen Bd. 43, S. 425. 1923.
465. J. amer. ceramic Soc. Bd. 11, S. 227. 1928. — Keram. Rdsch. Bd. 36, S. 544. 1928. — S. a. Emaillewarenindustrie 1929, S. 233.
466. Emaillewarenindustrie 1924, S. 71.
467. The Enamelist Bd. 5, S. 29. 1927. — Emaillewarenindustrie 1927, S. 230.
468. Taschenb. f. Preßl.-Betr. Berlin: Julius Springer.
469. Ber. d. tech.-wiss. Abt. d. Verb. keram. Gewerke, Bd. 2, H. 2. 1914.
470. Emaillewarenindustrie 1926, S. 114.
471. Debo, Email. Pforzheim 1912. — Sprechsaal Bd. 45, S. 612. 1912.
472. E.P. 231327. — Emaillewarenindustrie 1927, S. 197.
473. Sprechsaal Bd. 53, S. 376. 1920.
474. S. a. Emaillewarenindustrie 1925, S. 32 ff.
475. D.R.P. 319207.
476. E.P. 223837. — Chem. Zbl. 1925 I, S. 888.
477. D.R.P. 429055. — Chem. Zbl. 1926 II, S. 483.

Namenverzeichnis.

- Agde, G. 47, 48, 65, 76, 87, 88, 89, 136.
 Angelucci, O. R. 235.
 Athenstädt, W. 190.
Bablik, H. 206, 207, 208, 211.
 Bauer, O. 177.
 Baumann, O. 158.
 Beck, K. 97, 98, 99.
 Berdel, E. 174.
 Bock, B. 86, 96.
 Boeke, H. E. 13.
 Boeker, V. W. 79.
 Bogenschutz, W. G. 246.
 Bowen, N. L. 9, 12, 69, 134, 154, 175.
 Brause-Hertwig-Möhrenbach 133, 134, 137.
 Brown, R. E. 99.
 Brunner 109.
 Brunner, O. 96.
 Bunte, H. 181.
 Burt, F. M. 125, 187.
Chaudron, G. 123.
 Clark, H. H. 227.
 Clausius, R. 43.
 Cloëtta, M. 96.
 Cobb, S. W. 154, 158.
 Cochran, J. 118.
 Coë, J. A. 130.
 Cohn, W. M. 30, 94, 177.
 Condrea, C. 111.
 Cook, H. L. 48, 57, 123, 194, 197.
 Cooke, R. D. 119, 121, 195, 219, 227.
 Cousen, A. 177.
Danielson, R. R. 20, 23, 28, 29, 102, 133, 142, 148.
 Deurvorst, F. 25.
 Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt 80, 144, 185.
 Dorst, M. 192.
 Ebert, F. 94, 177.
 Eichlin, J. C. 16.
 Eckert, F. 15.
 Eibner, A. 113.
 Eitel, W. 6, 13, 85.
 Emmerling, O. 96, 101.
 Endell, K. 173.
 English, S. 28, 29, 73, 160, 177.
 Eyer, Ph. 225.
Faber, A. 163.
 Fedotieff, P. P. 53, 84.
 Fetterolf, L. D. 20, 28, 29.
 Firth, E. M. 174.
 Fizeau 30.
 Flury, F. 96, 98, 101.
 Föppl, A. 23.
 Frehafer, M. K. 102.
 Friedmann, W. 163.
 Frölich, R. 65, 66, 134.
 Fry, A. 229.
 Fusselbaugh, R. R. 195.
Gehlhoff, G. 19, 27, 29, 78, 173, 174, 176.
 Gelstharp, F. 123.
 Gibbs, W. 11.
 Green, H. 183.
 Greig, J. W. 175.
 Greiner, W. 186, 228, 239.
 Grieshammer, E. 108.
 Griffith, A. A. 121.
 Groß, J. 199.
 Grünwald, J. 68, 117, 194, 205, 208.
Haber, F. 46.
 Hansen, J. E. 207, 211.
 Harrison, W. N. 22, 146, 196, 259.
 Hartmann, A. 93, 94, 95.
 Hartmann, M. N. 168.
 Haupt, H. 96, 97, 98, 101.
 Havas, B. 28, 29, 30, 39, 84, 86, 94, 114, 117, 134, 137, 143.
 Hedvall, J. A. 113, 155.
 Heinrichs, H. 108.
 Heräus 230, 231.
 Hermann 85.
 Hermann, H. 68.
 Hermansen, M. 169.
 Herzel, M. 255.
 Heyn, E. 177.
 Hickling 3.
 Hodkin, F. W. 174.
 Hostetter, J. C. 111.
Institut für Silikatfor-
 schung, russ. 22.
 Iljinski 84.
 Insley, H. 76, 174.
 Ippach, H. 57.
Jabs, A. 85.
 Jäger, F. G. 81, 153.
 Jaeschke, A. 170, 171, 172.
 Jander, W. 71, 154.
 Jobsen-Marwedel, M. 71, 153, 156.
Kai-Ching-Lu 13.
 Kaempfer, W. 247.
 Karmaus, H. 19, 43, 62.
 Keppeler, G. 6, 56, 57, 61, 62, 63, 67, 141, 145, 184.
 Kerstan, W. 61.
 Kinzie, C. J. 22, 32.
 Killing, A. 183.
 Kirchhoff, G. R. 43.
 Kitsigorodski, J. 28.
 Kochs, A. 24.
 Körber, W. 208.
 Kohl, H. 195.
 Krupp 228, 229.
 Krause, H. F. 47, 48, 65, 76, 87, 88, 89, 136.
 Krause, O. 77, 198.
 Kraze, F. 79, 92, 94, 140, 200, 201, 246, 247, 250, 252.
 Krynitzki, A. J. 245.
Landrum, R. D. 22, 32, 48, 60, 118.

- Le Chatelier, H. 178.
 Lecrenier, A. 121.
 Lehmann, W. M. 96.
 Leonhardt, J. 25, 157.
 Libmann, F. E. 121.
 Lindemann, W. C. 23.
 Lindsey, G. S. 207, 211.
 Lomax, A. 91.
 Lorenz, R. 85.
- MacBain, J. W. 16.
 Mahler 177.
 Malinowski, A. 61, 189, 245.
 Maurach, H. 23, 132, 163, 178, 183, 224.
 Mayer, M. 28, 29, 30, 39, 84, 86, 94, 114, 117, 143.
 Mellor, J. W. 174.
 Melzer, H. 99.
 Mernagh, L. R. 96.
 Merrit, G. E. 30.
 Meurer, N. 237.
 Minnemann, J. 146.
 Minton, R. H. 104.
 Morey, G. W. 9, 12, 69, 134, 154.
 Musiol, C. 87.
- Naeser, G. 178, 179.
 Nathusius, H. 228.
 Nernst, W. 16.
 Neubert, J. K. 197.
 Neumann, G. 162, 181.
 Niggli, P. 155.
 Normenbureau amerikanisches 62, 124, 125, 221.
 Norton, F. H. 31.
- Orton, E. J. 23, 60.
 Osann, B. 174.
 Ostwald, W. 102, 105, 106, 114.
 Otremba, A. 27, 84, 87, 185, 198, 240.
- Pape, W. 154.
 Parkin, M. 156.
 Parmelee, C. W. 20, 28, 29.
 Patent Treuhandgesellschaft 259.
 Peddle, C. J. 42.
 Pfaff, A. 198.
 Pick, H. 96.
 Piwowarski, E. 245.
 Poisson 34.
 Popp, G. 96, 97, 98, 101.
- Poste, E. P. 61, 79, 196.
 Pulfrich 106.
- Randau, P. 126.
 Rasenack, P. 101.
 Reed, J. O. 205.
 Reinecker, H. P. 142.
 Rewald, B. 96.
 Rice, B. A. 13, 79.
 Rickmann, R. 96.
 Riedel, N. 245.
 Rieke, R. 20, 29.
 Riggan, F. B. 246.
 Rinman 2, 3.
 Rittinger 199.
 Roberts, H. S. 111.
 Rohland, P. 195.
 Rodin, S. 28.
 Rosenhain, W. 16, 30, 56, 62.
 Ruff, O. 94, 177.
 Ruß, A. 24.
 Ryde, J. W. 89.
- Saglio, M. 80.
 Sasse, H. 243.
 Schack, A. 164.
 Schäfer, J. 104.
 Schauer, Th. 59, 61, 156.
 Scheel, W. 227.
 Scheller, E. 96.
 Schmidt, W. A. 97, 98, 99.
 Schmitz, F. 174.
 Schmitz, Dr. & Co. 187, 188.
 Schott, O. 18, 19, 20, 23, 28, 29, 30, 31, 32, 41, 114.
 Schreiber, E. 246.
 Schulze, E. 165.
 Scripture, E. W. 197.
 Seger, H. 28, 64, 123, 258.
 Seyfert, F. 24.
 Shaw, J. B. 59, 60, 61, 62, 64, 125, 133, 137, 138.
 Shenton, R. 194.
 Siedentopf, H. 50.
 Singer, F. 31, 210.
 Smith, E. K. 246.
 Sorby 47.
 Staley, H. F. 24, 26, 27, 47, 68, 77, 94, 95, 99, 100, 116, 140, 196, 205, 207.
 Steger, W. 20, 30, 124, 164.
 Stehman, E. M. 247.
 Stein 101.
- Sweely, B. T. 20, 28, 29, 142, 195.
- Tabata, K. 45.
 Tailby, R. V. 144.
 Tammann 14, 58, 154.
 Thaler, G. T. 259.
 Theiß, Kl. 184.
 Thilenius, R. 33, 242.
 Thomas, M. 19, 27, 29.
 Tillotson, E. W. 121, 122.
 Tool, A. Q. 16.
 Tostmann, K. 96, 98, 118.
 Turk, K. 194.
 Turner, D. 174.
 Turner, W. E. S. 16, 27, 28, 29, 62, 156, 174, 177.
- Uchida, T. 148.
- Van Bemmelen, J. M. 48, 91.
 Van Rinsum, W. 168.
 Veil, S. 108.
 Vielhaber, L. 25, 47, 79, 92, 121, 134, 137, 143, 188, 231.
 Vogel, O. 2.
 Vondracek, R. 48, 64, 122, 133, 137, 138, 142, 145.
- Washburn, E. W. 47, 121.
 Watts, A. S. 174.
 Weiß, L. 92.
 Wendt, K. 162.
 Wenning, W. F. 94, 125.
 Westmont, O. B. 168.
 Wetzler, E. 177.
 White, W. P. 23.
 Wiester, St. 189.
 Winkelmann, A. 18, 19, 20, 23, 28, 29, 30, 31, 32, 41, 114.
 Winks, F. 29, 62.
 Wöhler, L. 111.
 Wolf, J. 28, 106.
 Wolfram, G. H. 22, 94, 95, 146, 194, 246.
- Yates, D. E. 89.
- Zimmerley, S. R. 199.
 Zschimmer, E. 25, 31, 42, 51, 63, 65, 67, 72, 103, 145, 157.
 Zsigmondy, R. 50, 51.
 Zulkowski, K. 91.

Sachverzeichnis.

- Abfallbeize 209.
Abfallemail 98, 241.
Abgase 180, 184, 224.
Abhitzeessel 171, 224, 225.
Abnutzbarkeit des Emails 22.
Abplatzen des Emails 122, 242.
Absorption, selektive 50ff.
Absorptionskurven der Gläser 51, 52.
Abziehbilder 144, 235.
Addenten, nach Zschimmer 31.
Additivität, Störungen der 19, 27, 73.
A-jour-emaillieren 257.
Alpaka 255.
Aluminiumoxyd 20, 29, 60, 76, 89, 91,
116, 136.
Alundum 228.
Anlauffarben 49, 145.
Analysen der Gase 177, 180.
Antimonoxyde 95, 99, 100, 112.
Arbeitsdiagramm 240.
Armco-Ingot-Iron 202.
Arsenpentoxyd, -trioxyd 100, 101, 258.
Atome, Platzwechsel 14, 154.
Auftrag, nasser 3, 213, 244.
Ausdehnungskoeffizient 27, 28, 30, 31.
— scheinbarer 39.
— von Deckemails 137.
— von Emails auf Kupfer 142.
— von Grundemails 118, 129.
— von Zirkonoxyd 30, 94, 129, 177.
Auslaugbarkeit der Gläser 56ff.
Azidolyten 60.
- Badewannen, Produktion 4.**
Bariumoxyd 42, 75.
Beizbäder 209.
Beizblasen 208.
Beizbrüchigkeit 208.
Beizen 205, 207.
Beizräume 210.
Betriebskontrolle im Emaillierwerk 239.
Beziehungen, mathematische 181.
Biegefestigkeit 23.
Bimsstein 79.
Blaugrünoxyd, s. Neublau.
Blehbearbeitungsmaschinen 203.
- Bleche, doppeldekapierte 201.
— Entfernung des Fettes 205.
Blechemailierung, Rohmaterial 200.
Blechemailwaren, Produktion 4.
Blechstärken 203.
Bleiemails, Ausschlagen 63.
Bleigläser, chemische Resistenz 62ff.
Bleiglasregel 63, 141.
Bleimennige 75.
Bleioxyd 42, 75 174.
Borax 79, 197.
Borax-Quarzfritten 134, 247.
Borkalk 80.
Bornitrid 104, 259.
Borphosphat 104, 259.
Borsäure 19, 27, 57, 62, 72, 73, 121, 131,
157.
Braunfarbkörper 110.
Braunstein 53, 81, 82.
Brechungsexponent 42.
— der Farbkörper 106.
— der Trübungsmittel 46, 47, 101, 104.
Breitenabnahme des Emails 35.
Brennstoffe 160ff.
Bronze 1.
- Carbofraxmuffel 221.
Cerdioxyd 47, 104, 125, 126.
Chiolith 85.
Chrom 230.
Chromoxyd 51, 114.
Chromrot 110.
Cristobalit 9, 174.
- Deckemail für Blech 18, 135, 136.
— Einbrenntemperatur 233.
— Existenzfeld 66.
— Flußmittelwert 66.
— Grenzzusammensetzungen 138.
— für Gußeisen 18, 138, 244.
— Vortrübung 89ff.
Deckstoffe 65.
Dekorblasen 235.
Dekorieren 235.
Doppelrostverfahren 225.
Doppelsalzbildung beim Schmelzen 155.

- Drehrostgeneratoren 163.
 Dreieck, Gibbssches 11, 106.
 Druckfestigkeit des Emails 19.
 Druckmessung 177, 179.
 Druckregler 164.
 Dupleblech 256.
- Eigenschaften, additive 30, 31.**
Eisen, alitiertes 229.
 — Rekristallisation 201.
 — Schlackeneinschlüsse 202.
 — für Schmuckemail 255.
Eisenoxyd 52, 119ff.
Elastizität 19, 20, 21.
Elastizitätsmodul 19, 31.
Elastizitätsgrenze 32.
Email, Abkühlen 58.
 — Aufbau 114.
 — Auffassung 65.
 — Auftragen 213.
 — Aufspritzen 214.
 — auf Blech 2, 18, 200.
 — auf anderen Metallen 18, 146, 200, 253.
 — auf Glas und Keramiken 258.
 — auf Gußeisen 18, 126, 138, 145, 244ff.
 — Ausbeute 131.
 — Auslaugbarkeit 59.
 — basenbeständiges 148.
email champlevé 1.
 — cloisonné 1.
Email, chemische Eigenschaften 54ff.
 — chemische Vorgänge beim Schmelzen 154.
 — Definition 5.
 — Einbrennen 219, 233.
 — Einfluß trockener Gase 62.
 — Einteilung 17.
 — Einwirkung von Säuren 60ff.
 — Färbungen 50ff.
 — farbige 145, 254.
 — geflecktes 211.
 — gewolktes 215.
 — Grenzzusammensetzung 133, 138, 140.
 — graphische Darstellung 66, 67.
 — Herstellung 149ff.
 — luftgekühltes 61, 189.
 — Mahlen 190.
 — Mattwerden 45, 219, 227.
 — mechanische Eigenschaften 18ff.
 — optische Eigenschaften 42.
email paint 2.
Email, Rauwerden 45, 250.
 — Schaumigwerden 94, 233.
 — Schmelztemperaturen 115.
 — säurebeständiges 147.
 — Segerformeln 64.
- Email, Systematik 63, 64, 68.**
 — Teilchenform 194.
 — thermische Eigenschaften 23.
email translucide 2.
Email, Zusammenstimmen 67.
Emailauftrag, spezielle Technik 215.
Emailfabrikation, Rohstoffe 68.
Emailflüsse, schwarze 108.
Emaillieröfen 219ff.
Emailindustrie 3.
Emaillierwerk 238ff.
Emailschlicker 194, 195, 196.
Emailschmelzen 154ff., 158, 189.
Emailschmelzöfen 183.
 — rotierender 187.
Emailüberzug, Prüfung auf Dichte 235.
Entemallierung 241, 258.
Entfärbung 53.
Entmischung 153, 156.
Erdgas 162.
Erstarrungstemperatur 6.
Erweichungsintervall 8, 16, 67.
Eutektika 7, 13, 61, 175.
- Farbemail 142.**
 — Einbrenntemperatur 233.
Farben 105ff.
Farbentheorie 105.
Farbkörper 49, 105ff.
Färbung der Gläser 53.
Fehlerhafte Emails 242, 245.
Feinemailieröfen 227.
Feldspäte 77.
Feuerfestigkeit, Berechnung 24, 25.
Feuerrot, s. Kadmiumrot.
Filigranarbeit 257.
Fischschuppen 205, 243.
FlieBarbeit 238.
Flimmeremail 257.
Flugasche 174.
Fluorabbrand 86ff.
Fluorverbindungen 27, 83, 174.
Flüssigkeiten, unterkühlte 14, 45.
Flußmittel 65.
Flußmittelfaktoren 24.
Fondant 254, 257.
Frittegrund 134, 247.
- Gascavities 47.**
Gase, in Grundemail 122, 123.
 — trübende Wirkung 47ff.
Gasstrahlung 165ff.
Gegenstromschnellmischer 153.
Gemisch, eutektisches 7.
Gemische, physikalische 6.
Generator, Wärmestrombild 163.
Generatorgas 162.
Gewicht, spezifisches 18.
Gispen 123.
- Stuckert, Emailfabrikation,

- Glanzbeize 255.
 Glanzgold 236.
 Glanzpassieren 256.
 Glasbildner 71.
 Gläser, Additivität der Eigenschaften 14ff.
 — Auffassung 15ff.
 — Auslaugbarkeit 17, 55, 59.
 — Dielektrizitätskonstante 16.
 — Eötvössche Konstante 16.
 — Färbung 49ff.
 — spezifische Wärmen 23.
 — Untergruppen 5.
 — Wärmevergangenheit 16.
 Glasuren 5, s. auch Farbemail.
 Glaswannenofen, Wärmestrombild 183.
 Glaszustand 13ff.
 Gleichgewichte heterogene 5ff., 17.
 — Festfrieren 58, 190.
 Glühlampen, Email 258.
 Gold 254.
 Goldpurpurfarben 112.
 Goldrubinemail 49, 145.
 Granitemail 148.
 Graufarbkörper 108.
 Grauleiter 105.
 Grubenschmelz, s. email champlevé.
 Grün, holländisches, s. Chromoxyd.
 Grundbrand 233.
 Grundemail, Aufbau 114, 130.
 — aufgehelltes 126.
 — Erweichungsgebiet 67, 130.
 — Existenzfeld 66.
 — Feuerfestigkeit 66.
 — für Blech 18, 117.
 — für Guß 18, 126, 135, 247.
 — Grenzzusammensetzung 133.
 — Haftbarkeit 117, 205.
 — Mühlenzusätze 127ff.
 — Oberflächenspannung 121.
 — ungeschmolzenes 126.
 — Versätze 133.
 — weißes 124.
 Grundglas 65.
 Grundgläser 53.
 Grundstoffe 65.
 Guillochieren 255.
 Gußeisen 126, 244ff.
 Gußemailwaren, Produktion 4.
 Gußgrundemail, amerikanisches 135.

 Haftkraft, Größe 124.
 Haftoxyde 70, 82.
 Halbmuffelofen 227.
 Härte 22.
 Herdemaillierung 214, 237.
 Hilfsstoffe 70, 80.

 Isolation der Öfen 183.

 Kadmiumgelb 109.
 — rot 110.
 Kalifeldspat 9, 77.
 Kaliumoxyd 74.
 Kalkfeldspat 77.
 Kalkspat 74, 155.
 Kalziumborat 80, 197.
 Kalziumfluorid 27, 84.
 Kalziumoxyd 74.
 Kanalofen 204, 252.
 Kanalrekuperator 169.
 Kaolin 78, 190.
 Karborundum 168, 173, 221.
 Kastenrekuperator 169.
 Kegelfallpunkt 25, 67.
 Kieselsäure 9, 16, 71, 72, 156, 174.
 Knochenasche 45.
 Kobaltkalk 2.
 Kobaltoxyd 51, 82, 118, 278.
 Kobaltoxydul 82.
 Kobaltrot und Kobaltviolett 113.
 Kohlensäure in Rauchgasen 181.
 Kohlenstoff 174.
 Kombinationen mehrerer Oxyde 53.
 Konstante, Eötvössche 16.
 — Poissonsche 32, 37.
 — der schwarzen Strahlung 165.
 Kristallisationskerne 14, 45.
 Kryolith 85.
 Kunstemail 1, 145, 253.
 Kupfer 1, 146, 254.
 Kupferoxyd 51.

 Laubgrün, s. Chromoxyd.
 Lauchhammer 3.
 Leidenfrostsches Phänomen 159.
 Lepidolith 79.
 Limoges 1.
 Löslichkeit 55.
 Ludwig-Soret-Phänomen 119.
 Luncker 201, 204.

 Magnesia 74.
 Mahlen, nasses 190.
 — von Puderemail 199.
 Mahlfeinheit 193.
 Maigrün, s. Chromoxyd.
 Majolika, echte, falsche 144, 253.
 Majolikaemail 145.
 Majolikaemaillierung 252.
 Manganoxyde 52.
 Marsgelb 209.
 Mattemail 146, 257.
 Mediantenrechnung 31.
 Mischkristalle 10.
 Mischmaschinen 152.
 Mischungslücke 10.
 Mischungsregel, Lichteneckersche 15, 43.
 Monelmetall 211, 230.

- Muffelöfen 219ff.
 Mühlenwasser 48, 57, 192.
 Mullit 176.
 Naßemaillieren von Blech 213.
 — von Guß 247.
 Natriumaluminiumfluorid, s. Chiolith
 und Kryolith.
 Natriummetaantimoniat 100ff.
 Natriumoxyd 73, 157.
 Natriumsilikofluorid 86.
 Natronfeldspat 77.
 Neapelgelb 109.
 Neublau 113.
 Nickeloxyd 52, 82.
 Nickeloxydul 82.
 Nikrotherm 211, 230.
 Normung 62, 238.
 Oberflächenspannung 121.
 Ofenanlagen 177ff.
 Ofenatmosphäre, Einfluß auf Emails
 119, 181, 219, 227.
 Olivgrün, s. Chromoxyd.
 Opalgläser 5, 258.
 Orangefarbkörper 110.
 Oxydationsmittel 70, 80.
 Pandermit 80.
 Pechstein 79.
 Pegmatit 77.
 Pentaborate 80.
 Perlit 244.
 Permutanten 31.
 Phonolith 79.
 Phosphate 83.
 Pinkfarben 112.
 Plastizitätswasser 216.
 Platin 254.
 Plattenrekuperator 169.
 Poldistahl 230.
 Puderemail für Gußeisen 3, 138, 249.
 Pyrometer 178.
 Quarz, s. Kieselsäure.
 Querkontraktion bei Emails 35.
 Ränderemail 219.
 Rändermaschinen 219.
 Rauchgasprüfer 182.
 Reaktionen im festen Zustand 71, 154.
 Refraxmuffeln 221.
 Regeneratoren 169.
 Rekuperatoren 169ff.
 Richten emaillierter Gegenstände 226,
 234.
 Richtwerkzeuge 234.
 Rinmans-Grün 114.
 Rittingersches Gesetz 199.
 Rohstoffe 70ff.
 — Abwägen und Mischen 151.
 — Lagerung 149.
 Rohware 212.
 Roste 232ff.
 Rostgabeln 232.
 Rotbraunfarbkörper 111.
 Safflor, s. Kobaltoxyd.
 Salpeter 48, 80, 157, 174.
 Sandstrahlgebläse 205, 247.
 Sankey-Diagramme, s. Wärmestrom-
 bilder.
 Schablonen 237.
 Schamotte 172, 175, 220.
 Schicht, unendlich starke 166.
 Schilder, emaillierte 236ff.
 Schilder-Email 23, 62, 140, 236.
 Schlagfestigkeit 22, 23.
 Schmelzbarkeit des Emails 24, 25, 27.
 Schmelzbasalt 210.
 Schmelzdiagramm 8, 9, 12, 176.
 Schmelzen, polyeutektische 155.
 Schmelzfarben, säurefeste 144.
 Schmelzintervall 8, 176.
 Schmelzprozeß 159, 188.
 Schmelzpunkt, kongruenter, inkongru-
 enter 9.
 Schmelzwärme 6.
 Schmuckemail 256ff.
 Schutzwirkung, räumliche 58.
 Schwarzer Körper, Strahlung 165, 178.
 Schwarzfarbkörper 107.
 Schwefeldioxyd, Mattwerden des Emails
 durch — 219.
 Schweißen, elektrisches 203.
 Segerformeln 64, 65, 66.
 Signalrot, s. Kadmiumrot.
 Silber 146, 254.
 Siliziumnitrid und -phosphat 104, 259.
 Silikasteine 172, 174, 176, 220.
 Silit 173, 228.
 Smalte 113.
 Spannungen im Email 33ff.
 Sparbeizen 208.
 Speziallegierungen 229.
 Spinelle 104.
 Spritzemaillierung 237.
 Sprödigkeitszahl 23.
 Stahlblech 200.
 Stefan-Boltzmannsches Gesetz 165, 178.
 Steinkohlen 160.
 Steinstrahlöfen 228.
 Steinzeug für Beizgefäße 210.
 Stellmittel 196ff.
 Stoff, einheitlicher 6.
 Stoffe, feuerfeste 172ff.
 — Gemische mehrerer 6, 11, 13.
 — glasbildende 70.

- Streckgrenzen 230.
 Ströbelspat 77.
 Ströderwäscher 164.
 Sulfate 48, 123, 157, 158.
- Tanks** 237.
 Tauchpuderemail 140, 251.
 Teeröle 161.
 Teerwolf 164.
 Temperaturempfindlichkeit 31.
 Temperatur, eutektische 7.
 Temperaturleitzahl 167.
 Temperaturmessung 177.
 Temperaturunstetigkeiten 167, 168, 221, 224.
 Temperaturzeitkurven 6ff.
 Theisenwäscher 164.
 Thenardsblau 113.
 Tiefenschmittschmelz, s. email translucide.
 Tiegelöfen 184ff.
 Titandioxyd 47, 104, 125, 129.
 Ton 79, 130, 197.
 Traß 79.
 Tridymit 9, 174.
 Trikalziumphosphat 83, 125.
 Trommelmühlen 191.
 Trocknung des Emailauftrages 216.
 Trübung, absichtliche durch Gase 49.
 — Anwendungsformen 44.
 — durch Anlaufenlassen 45, 100.
 — durch Entglasung 45.
 — durch Fluoride 89.
 — durch Gase 46, 47 48, 49.
 — farbige 49.
 — Messung der Intensität 102, 103.
 — Theorie 43ff.
 Trübungsmittel, Anwendungsformen 83.
 — Brechungsexponenten 46, 47, 104.
 — im engeren Sinn 90.
 — Verglasung 91, 159, 233.
 Tunnelofen 225ff.
- Verbindungen in Mehrstoffsystemen 8.
 Verbrennungstemperatur 164, 224.
- Versatz, Wahl der Einheit 131.
 Verzunderung 229ff.
 Vortrübungs mittel 89.
- Wannenschmelzöfen** 183, 185.
Waagen 151, 152.
 Wasserdampfbläschen 48, 123, 236.
 Wassergasreaktion 162.
 Wärme, spezifische 23, 177.
 Wärmefestigkeit 31, 32, 135.
 Wärmeleitfähigkeit 23, 168.
 Wärmestrombilder 163, 183.
 Wärmeübergang 164ff.
 Weißemail für Kupfer 141, 142, 254.
 Widerstand des Emails gegen mechanische Beanspruchung 41 ff.
 Widerstandskoeffizient, thermischer 31.
 — mechanischer 41.
 Wirkungsgrad, pyrometrischer 162, 164, 224.
 Wolkiermaschinen 215.
- Zaffer**, s. Kobaltoxyd.
 Zähigkeit des Emails 14, 48, 73, 99, 160.
 Zellenschmelz, s. email cloisonné.
 Zementit 200, 244.
 Zinkoxyd 57, 75, 76, 104, 126.
 Zinkulfid 104.
 Zinnoxid 90ff.
 — Brechungsexponent 47.
 — Löslichkeit im Email 91.
 Zinnoxidhydrat 90.
 Zirkonemail 94.
 Zirkonoxyd 92, 95, 120, 125.
 — Ausdehnungskoeffizient 30, 94, 129, 177.
 — Brechungsexponent 47.
 — als Roherz im Email 92, 93.
 — Steine und Anstriche aus 177.
 Zirkonoxyd, Vorkommen 92, 93.
 Zirkontrübungsmittel 93.
 Zugfestigkeit 19.
 Zunder 201, 205.

Chemische Technologie der Emailrohmaterialien für den Fabrikanten, Emailchemiker, Emailtechniker usw. Von Dr.-Ing. **Julius Grünwald**, gew. Fabrikdirektor, beratender Ingenieur für die Eisenemailindustrie. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. Mit 25 Textabbildungen. VIII, 276 Seiten. 1922. Gebunden RM 10.—

Mit Umsicht und Gründlichkeit hat der Verfasser alles zusammengestellt, was der Emailfachmann über die von ihm benutzten Rohstoffe bezüglich ihres natürlichen Vorkommens und ihrer Reinigung oder ihrer künstlichen Darstellung wissen muß . . . Das Buch enthält nicht nur für den Emailfachmann, sondern auch allgemein für den Chemiker und besonders den Keramiker manches Wissenswerte übersichtlich auf engem Raume wiedergegeben, was er sonst in der Fachliteratur nur an vielen Stellen verstreut findet. Der Verfasser hat es auch an der Mitteilung eigener Betriebserfahrungen und an anderen kritischen Bemerkungen nicht fehlen lassen, wodurch das Buch entschieden gewinnt . . .

„Zeitschrift für angewandte Chemie“.

Grünwalds Buch ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben und behandelt fast alle Rohstoffe mit Ausnahme der, die nur ganz selten verwendet werden. Die Materialien werden nicht nur beschrieben, sondern ihre Herstellung und Gewinnung sowie ihre Eigenarten und Verwendung werden eingehend erläutert. In erster Linie sollen die in der Emailindustrie benötigten Rohstoffe behandelt werden, da aber die Materialien in der rein keramischen Industrie fast dieselben sind, so wird das Buch auch dem Keramiker gute Dienste leisten. Im Anschluß an den richtigen Rohstoffteil werden noch einige Emailfarbkörper und einige allgemeine Emailvorschriften behandelt. Physikalische, chemische und Betriebstabellen beschließen die Ausführungen . . . „Emailwaren-Industrie“.

Das säurebeständige Email und seine industrielle Anwendung im Apparatebau. Ein Handbuch für die chemische Industrie, Nahrungsmittelfabrikation und andere der Chemie verwandte Industriezweige. Von **B. Liebing**. Mit 34 Textabbildungen. VI, 99 Seiten. 1923. RM 4.—; gebunden RM 5.20

Die industrielle Keramik. Ein chemisch-technologisches Handbuch. Von Prof. Dr. **A. Granger**, Sèvres. Deutsche Übersetzung von R. Keller, Nymphenburg. Mit 185 Textfiguren. VIII, 524 Seiten. 1908. RM 10.—; gebunden RM 11.20

Unbildsame Rohstoffe keramischer Massen. Magerungsmittel, Flußmittel und feuerfeste Stoffe. Von Prof. Ing.-Chem. **Rudolf Niederleuthner**, Wien. Mit 83 Abbildungen und 120 Tabellen im Text. XIV, 577 Seiten. 1928. Gebunden RM 39.—

Inhaltsübersicht:

Einleitung. — Allgemeiner Teil: Magerungsmittel. Ausbrennstoffe. Flußmittel. Feuerfeste Stoffe. — Besonderer Teil: Kieselsäure. Aluminiumverbindungen. Kohlenstoffhaltige Magerungsmittel. Alkalihaltige Tonerdasilikate. Kalziumverbindungen. Magnesiumverbindungen. Barium- und Strontiumverbindungen. Aschen und Schlacken. Chromoxydverbindungen. Zirkoniumverbindungen. Titansäure. Beryllerde. Seltene Erden. Nitride und Carbide.

Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie,
dargestellt an Hand der Deutschen Reichs-Patente. Herausgegeben von
Ing. **Adolf Bräuer** und Dr.-Ing. **J. D'Ans**.

- Erster Band (1877—1917). In drei Teilen. I. Teil. Mit zahlreichen
Abbildungen. VIII, 1184 Seiten. 1921. RM 90.—
II. Teil. Mit zahlreichen Abbildungen. IV, 1444 Seiten. 1922. RM 108.—
III. Teil. Mit zahlreichen Abbildungen. IV, 1286 Seiten. 1923. RM 100.—
Zweiter Band (1918—1923). I. Teil. Bearbeitet mit Unterstützung von
Josef Reitstötter und unter Mitwirkung von **W. Bertelsmann, J. Billiter,**
H. Pauling, F. Pollitzer, B. Waeser. Mit zahlreichen Abbildungen. IV,
1196 Seiten. 1925. RM 96.—
II. Teil. Bearbeitet mit Unterstützung von **Josef Reitstötter** und unter
Mitwirkung von **W. Bertelsmann, J. Billiter, F. Jost, B. Waeser**.
Mit zahlreichen Abbildungen. IV, 936 Seiten. 1926. RM 86.—
Dritter Band (1924—1927). I. Abteilung. Bearbeitet mit Unter-
stützung von **Josef Reitstötter** und unter Mitwirkung von Fachgenossen.
Mit zahlreichen Abbildungen. IV, 300 Seiten. 1928. RM 36.—
II. Abteilung. Bearbeitet mit Unterstützung von **Josef Reitstötter** und unter
Mitwirkung von Fachgenossen. Mit zahlreichen Abbildungen. IV,
416 Seiten. 1928. RM 56.—

(Die Abnahme eines Teiles eines Bandes verpflichtet zum Kauf des ganzen Bandes.)

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachleute herausgegeben von Ing.-Chem.
Dr. **Ernst Berl**, Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie
an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig
umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 4 Bänden.

Erster Band: Mit 291 in den Text gedruckten Figuren, einem Bildnis und
85 Tafeln. XXII, 1100 Seiten. 1921. Gebunden RM 36.—

Zweiter Band: Mit 313 in den Text gedruckten Figuren und 19 Tafeln.
XLIV, 1412 Seiten. 1922. Gebunden RM 48.—

Inhaltsübersicht:

- Metallographische Untersuchungsverfahren. Von Geh. Rat Prof. E. He'yn, Charlottenburg.
— Elektroanalytische Bestimmungsmethoden. Von Prof. Dr.-Ing. Wilhelm Moldenhauer,
Darmstadt. — Technische Spektralanalyse. Von Dr.-Ing. L. C. Glaser. — Eisen.
Von Prof. Dr. P. Aulich. — Metalle außer Eisen. Metallsalze. Von Geh. Bergrat Dr.
O. Pufahl, Berlin. — Tonerdepräparate. Von Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt. — Die Unter-
suchung der Tone. Von Ing.-Keramiker H. Ludwig, Friedrichsfeld i. B. — Die Unter-
suchung von Tonwaren und Porzellan. Von Ing.-Keramiker H. Ludwig, Friedrichsfeld i. B.
— Die Mörtelindustrie. Von Geh. Regierungsrat Prof. Dr.-Ing. e. h. M. Gary, Berlin-Dahlem.
— Glas. Von Dr.-Ing. L. Springer, Glashüttenchemiker in Zwiesel (Bayern). — Methoden
der quantitativen Analyse des Emails und der Emailrohmaterialien. Nach R. D.
Landrums „Methods of Analysis for Enamel and Enamel raw Materials“, deutsch
bearbeitet und ergänzt von Dr. J. Grünwald, Wien: Analyse von fluorhaltigen Emails.
Alkalienbestimmung im Email. Trennung und Bestimmung von Antimon, Zinn,
Mangan und Kobalt im Email. Die Bestimmung von Borsäureanhydrid in Email. Blei-
bestimmung. Bestimmung der Phosphorsäure in Email. — Calciumcarbid und Acetylen.
Von Prof. Dr.-Ing. E. Berl, Darmstadt. — Cyanverbindungen. Von Dr. W. Bertelsmann,
Chemiker der Berliner Gaswerke. — Boden. Von Prof. Dr. E. Haselhoff, Vorsteher der
Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in Harleshausen (Kassel). — Künstliche Düngemittel.
Von Prof. Dr. O. Böttcher †, neubearbeitet von Prof. Dr. Barnstein. — Futtermstoffe.
Von Prof. Dr. Barnstein, Leipzig-Möckern. — Sprengstoffe und Zündwaren. Von
Prof. Dr. H. Kast, Regierungsrat und Mitglied der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.
Dritter Band: Mit 235 in den Text gedruckten Figuren und 23 Tafeln.
XXXI, 1362 Seiten. 1923. Gebunden RM 44.—
Vierter Band: Mit 125 in den Text gedruckten Figuren und 56 Tafeln.
XXV, 1139 Seiten. 1924. Gebunden RM 40.—

**Lunge-Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische
Großindustrie.** Herausgegeben von Prof. Dr. **Ernst Berl**, Darmstadt.

Siebente, umgearbeitete Auflage. Mit Textabbildungen und 1 Gas-
reduktionstafel. Etwa 350 Seiten. Erscheint im September 1929.

Die Chemie des Fluors. Von Dr. **Otto Ruff**, o. Professor am Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau. Mit 30 Textfiguren. VII, 136 Seiten. 1920. RM 4.50

Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis. Von Ober-Ingenieur **J. Czochralski**. Mit 298 Textabbildungen. XIII, 292 Seiten. 1924. Gebunden RM 12.—

Lehrbuch der Metallkunde des Eisens und der Nichteisenmetalle. Von Dr. phil. **Franz Sauerwald**, a. o. Professor an der Technischen Hochschule Breslau. Mit 399 Textabbildungen. XVI, 462 Seiten. 1929. Gebunden RM 29.—

Mechanische Technologie der Metalle in Frage und Antwort. Von ord. Prof. Dr.-Ing. **E. Sachsenberg**, Dresden. Mit zahlreichen Abbildungen. VI, 219 Seiten. 1924. RM 6.—; gebunden RM 7.50

Hilfsbuch für Metalltechniker. Einführung in die neuzeitliche Metall- und Legierungskunde, erprobte Arbeitsverfahren und Vorschriften für die Werkstätten der Metalltechniker, Oberflächenveredlungsarbeiten u. a. nebst wissenschaftlichen Erläuterungen. Von **Georg Buchner**, selbständiger, öffentlicher Chemiker in München. Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 14 Textabbildungen. XIII, 397 Seiten. 1923. Gebunden RM 12.—

Metallfärbung. Die wichtigsten Verfahren zur Oberflächenfärbung von Metallgegenständen. Von Ingenieur-Chemiker **Hugo Krause**, Iserlohn. IV, 206 Seiten. 1922. Gebunden RM 7.50

Metallniederschläge und Metallfärbungen. Praktische Anleitung für Galvaniseure und Metallfärber der Schmuckwaren- und sonstiger Metall verarbeitenden Industrien. Von Dipl.-Ing. **F. Michel**, Direktor der Staatl. Probieranstalt, Pforzheim. Mit 13 Abbildungen. VIII, 179 Seiten. 1927. RM 6.90

Die elektrolytischen Metallniederschläge. Lehrbuch der Galvanotechnik mit Berücksichtigung der Behandlung der Metalle vor und nach dem Elektroplattieren. Von Direktor Dr. **W. Pfanhauser**. Siebente Auflage. Mit 383 in den Text gedruckten Abbildungen. XIV, 912 Seiten. 1928. Gebunden RM 40.—

Das Verchromungs-Verfahren. Zusammenfassende Darstellung des derzeitigen Standes der Verchromungstechnik mit Berücksichtigung aller Arbeits-Vorschriften von Direktor Dr. **W. Pfanhauser**. IV, 35 Seiten. 1926. Kartoniert RM 3.50

Die Gaufrage. Das Einpressen von Mustern in Textilien, Papier, Leder, Kunstleder, Zelluloid, Gummi, Glas, Holz und verwandte Stoffe. Von **Wilhelm Kleinewefers**. Mit 59 Textabbildungen. 117 Seiten. 1925. Gebunden RM 15.—

Waeser-Dierbach

Der Betriebs - Chemiker

Ein Hilfsbuch für die Praxis des
chemischen Fabrikbetriebes

Von

Dr.-Ing. **Bruno Waeser**
Chemiker

Vierte, ergänzte Auflage

Mit 119 Textabbildungen und zahlreichen Tabellen

XI, 340 Seiten. 1929. Gebunden RM 19.50

Inhaltsübersicht:

Allgemeines. — Die Hilfsmittel der Betriebstechnik. Baustoffe und ihre Bearbeitung. Mechanische Hilfsmittel. Maschinelle Hilfsmittel. Instandhaltung der Apparatur. — Bauliche Anlagen. — Die Arbeiten des Betriebschemikers. — Einrichtungen zur Verhütung von Unfällen und Betriebsgefahren. — Arbeitsmethoden. — Nebenprodukte und Abfälle. — Kalkulieren und Inventarisieren. — Aufbewahrung und Versand der Erzeugnisse. — Schlußwort. Allgemeine Literatur. Sachverzeichnis.

Brennstoff und Verbrennung. Von Professor Dr. **D. Aufhäuser**, Inhaber der Thermochemischen Versuchsanstalt zu Hamburg.

I. Teil: **Brennstoff.** Mit 16 Abbildungen im Text und zahlreichen Tabellen. V, 116 Seiten. 1926. RM 4.20

II. Teil: **Verbrennung.** Mit 13 Abbildungen im Text. IV, 107 Seiten. 1928. RM 4.20

I. und II. Teil gebunden RM 10.—

Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallographie. Von Dr. **Richard Glocker**, Professor für Röntgentechnik und Vorstand des Röntgenlaboratoriums an der Technischen Hochschule Stuttgart. Mit 256 Textabbildungen. VI, 377 Seiten. 1927. Gebunden RM 31.50

Das Mikroskop und seine Anwendung. Handbuch der praktischen Mikroskopie und Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen von Dr. **Hermann Hager**. In Gemeinschaft mit Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **O. Appel**, Berlin-Dahlem, Prof. Dr. **G. Brandes**, Dresden, und Privatdozent Dr. **E. K. Wolff**, Berlin, neu herausgegeben von Prof. Dr. **Friedrich Tobler**, Dresden. Dreizehnte, umgearbeitete Auflage. Mit 482 Abbildungen im Text. X, 374 Seiten. 1925. Gebunden RM 16.50

Betriebsverrechnung in der chemischen Großindustrie. Von Dr. rer. pol. **Albert Hempelmann**, D. H. H. C. VI, 107 Seiten. 1922. RM 4.80