

Die Emailfabrikation

Ein Lehr- und Handbuch für die
Emailindustrie

von

Dr.-Ing. Ludwig Stuckert

Leiter des Untersuchungslaboratoriums für Silikatchemie
und Lehrbeauftragter an der Technischen Hochschule München

Zweite, vollständig neubearbeitete Auflage

Mit 43 Abbildungen im Text



Berlin

Verlag von Julius Springer

1941

ISBN-13:978-3-642-90451-6 e-ISBN-13:978-3-642-92308-1
DOI: 10.1007/978-3-642-92308-1

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

Copyright 1929 and 1941 by **Julius Springer** in Berlin.

Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1941

Vorwort zur zweiten Auflage.

Seit dem ersten Erscheinen der „Emailfabrikation“ sind nunmehr fast 12 Jahre verflossen. Das Buch hat die ihm seinerzeit gestellte Aufgabe, dem Wissenschaftler und Techniker auf dem Gebiete des Emails Berater und Wegweiser zu sein, erfüllt, so daß es auch heute noch als Standardwerk der Emailindustrie gilt. Aber in den 12 Jahren hat dieselbe so große Fortschritte gemacht, daß das Buch mehr und mehr zu veralten drohte. An den Verfasser und den Verlag trat also von Jahr zu Jahr stärker die Notwendigkeit heran, in einer Neuauflage den gegenwärtigen Stand unserer wissenschaftlichen Erkenntnis festzulegen und eine neue Ausgangsstellung für den weiteren Fortschritt der Emailindustrie zu schaffen. Dies bedeutete naturgemäß eine völlige Neubearbeitung des gesamten Stoffes. Nur der bewährte allgemeine Rahmen des Buches blieb erhalten. Durch Ausmerzung alles Überholten und eine unter Hinweis auf die betreffenden Spezialwerke durchgeführte Kürzung aller nicht unmittelbar zum Stoff gehörigen Kapitel, wie z. B. der Ausführungen über die Feuerungstechnik und die Metallurgie des Eisens, wurde für die Darstellung des Neuen Raum geschaffen, ohne daß der Umfang der 1. Auflage wesentlich überschritten wurde. Kapitel, wie die „Elektrischen Eigenschaften des Emails“, die „Borfreien Emails“, die „Gastrübungsmittel“, wurden neu eingefügt. Andere Abschnitte, z. B. die „Wärmeleitfähigkeit“, die „Haftung des Grundemails“, die „Trübung“, das „Chemische Verhalten der Emails“, die „Eigenschaften des Schlickers“, die „Elektrischen Emaillofen“ usw., wurden weitgehend ausgebaut. Die Schriftumsnachweise wurden gegenüber der Erstauflage fast auf das Doppelte erhöht. Neben der besonders dem Techniker oft nur sehr schwer zugänglichen ausländischen Quelle ist in fast allen Fällen auch das deutsche Referat mitgeteilt. Mehrfach ist auf die Literatursammlung im Maiheft 1929 des J. amer. ceramic Soc. und die „Referatkartei der Silikatliteratur“ (Litinsky) Leipzig, die auch bei uns gut bekannt sind, Bezug genommen. Dadurch wird es jedem, der sich wissenschaftlich oder technisch mit Email befaßt und Angaben benötigt, die das Buch aus räumlichen Gründen nicht geben kann, möglich, ohne mühevoll Suchen das Originalschrifttum zu finden und zu benützen. Auch die Autornamen sind

diesmal im Schrifttumverzeichnis wiederholt, weil sich der Modus des Literaturnachweises in der 1. Auflage nach meinen eigenen Erfahrungen nicht bewährt hat. Das Schrifttum ist bis Anfang April 1941 berücksichtigt. Auf die Herstellung eines ausführlichen Namen- und Sachregisters wurde Wert gelegt, um das Buch auch für den momentanen Gebrauch als Nachschlagewerk geeignet zu machen.

Leider war Herr Dr. THILENIUS dieses Mal nicht in der Lage, das Kapitel über die „Spannungen im Email“ neu zu redigieren. Ich wollte aber diesen, besonders didaktisch so wertvollen Abschnitt des Buches nicht missen und habe ihn deshalb selbst in engster Anlehnung an die THILENIUSSchen noch heute mustergültigen Rechnungen und Überlegungen neu bearbeitet. Eine Reihe von Druckstöcken ist wieder nach Werkphotos oder Abbildungen in verschiedenen Büchern und Zeitschriften, z. B. DRALLE-KEPPELER, „Glasindustrie“, LANGE, „Photoelemente“, MAURACH, „Der Wärmefluß in einer Schmelzofenanlage für Tafelglas“, dem „Sprechsaal“, der „Keramischen Rundschau“, der „Emailwarenindustrie“, den „Berichten der Deutschen keramischen Gesellschaft“ und der „Glashütte“, hergestellt. Den betreffenden Firmen, Schriftleitungen und Autoren sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin, ist auch diesmal wieder in altüberlieferter Weise auf alle Wünsche und Anregungen des Verfassers eingegangen und hat trotz des Krieges die Ausstattung des Buches in bekannt vornehmer Art durchgeführt. Dafür gilt ihr mein besonderer Dank.

Beim Aufsuchen der fremdsprachigen Literatur unterstützte mich meine Tochter IRENE, bei der Abfassung des Manuskriptes meine Frau EMILIE STUCKERT. Beiden gebührt mein Dank für diese Mitarbeit. Mit Dank hervorgehoben sei auch die Tätigkeit meiner Assistentin Fräulein IRMGARD KÄSTNER, die sich durch das Lesen der Korrekturen, die Aufstellung und gewissenhafte Durchprüfung des Schrifttumsverzeichnisses sowie die Herstellung der Register besonders verdient gemacht hat.

München, im Mai 1941.

LUDWIG STUCKERT.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Namen und geschichtliche Entwicklung	1
I. Email als wissenschaftlicher Begriff.	
A. Definition, physikalisch-chemische Grundlagen	5
a) Der einheitliche Stoff 6. — b) Gemische zweier Stoffe 7. — c) Gemische dreier Stoffe 10. — d) Gemische von vier Stoffen 10. — e) Kinetik des Kristallisationsvorganges und das Wesen des Glaszustandes 10.	
B. Einteilung der Emails, mechanische, thermische, elektrische, optische und chemische Eigenschaften	14
1. Mechanische Eigenschaften	16
a) Dichte (spezifisches Gewicht, Wichtezahl) 16. — b) Zugfestigkeit 17. — c) Druckfestigkeit 18. — d) Elastizität 19. — e) Biegefestigkeit 20. — f) Härte 21. — g) Ritzhärte 22. — h) Schlagfestigkeit 24.	
2. Thermische Eigenschaften	26
a) Spezifische Wärme 26. — b) Wärmeleitung 27. — c) Schmelzbarkeit (Kegelfallprobe, Knopfprobe, Fließprobe, Viskosität) 29. — d) Wärmeausdehnung 34. — e) Wärmefestigkeit 40.	
3. Spannungen im Email und Widerstand gegen mechanische Beanspruchungen (von R. THILENIUS und L. STUCKERT)	42
4. Elektrische Eigenschaften	49
a) Leitungswiderstand 49. — b) Einfluß der Zusammensetzung 50.	
5. Optische Eigenschaften	50
a) Brechungsexponent 50. — b) Trübung (Weißtrübung, farbige Trübung, Messung der Trübung) 51. — c) Auswählende Absorption 64.	
6. Chemische Eigenschaften	70
a) Auslaugbarkeit durch Wasser 70. — b) Durch verdünnte Alkalien 73. — c) Durch verdünnte und konzentrierte Säuren 74. — Prüfverfahren 79.	
C. Systematik des Emails	83
II. Die Darstellung des Emails.	
A. Die Rohstoffe der Emailfabrikation	87
1. Glasbildende Stoffe	89
a) Rohstoffe zur Einführung saurerer Oxyde 89. — b) Zur Einführung basischer Oxyde 92. — c) Zur Einführung saurerer und basischer Oxyde 96.	
2. Hilfsstoffe	101
a) Oxydationsmittel 101. — b) Haftoxyde 103. — c) Trübungsmittel 104. — d) Farbkörper 121.	
B. Der Aufbau des Emails	130
1. Grundemail	132
a) Grundemail für Stahlblech 132. — b) Grundemail für Gußeisen 142.	
2. Deckemail nach dem Naßverfahren	146
a) Weißemail für Stahlblech 146. — b) Farbemail für Stahlblech 147. — c) Weiß- und Farbemail für Gußeisen 150.	

	Seite
3. Pulveremail (Deckemail im Trockenverfahren)	152
a) Für Stahlblech 152. — b) Für Gußeisen 153.	
4. Majolikaemail auf Gußeisen	155
5. Säurefeste und hochsäurefeste Industriemails für Stahlblech und Gußeisen	156
6. Sonstige Emails auf Stahlblech und Gußeisen	158
a) Mattemail 158. — b) Granitemail 158. — c) Leuchtemail 159.	
7. Borfreie Emails auf Stahlblech und Gußeisen	159
8. Emails auf anderen Metallen	161
C. Die Herstellung der Emails	163
1. Lagerung der Rohstoffe	163
2. Abwägen und Mischen der Rohstoffe	164
3. Schmelzen der Emails (Schmelzvorgang, Schmelzofen und Wärmewirtschaft des Emailierwerkes. Überwachung des Schmelzvorganges)	167
a) Temperaturmessung 178. — b) Druck- und Zugmessung 179. —	
c) Analyse der Brenn- und Abgase. Schmelzofentypen 179.	
4. Das Mahlen der Emails (Allgemeine Gesetze des Mahlvorganges. Mahlfineinheit und ihre Bestimmung)	183
5. Aufbewahrung und Altern des Emailschlickers (Auslaugung. Viskosität und ihre Bestimmung. Beeinflussung derselben durch Stellen)	189
III. Die Herstellung emaillierter Gegenstände.	
A. Die Stahlblechemailierung	193
1. Rohmaterial	193
2. Formgebung	197
3. Reinigen und Beizen	199
4. Auftragen (Allgemeine und spezielle Auftragsmethoden)	211
5. Trocknen des Auftrages	214
6. Rändern der Emailgeschirre	218
7. Einbrennen des Emails	218
8. Richten der emaillierten Gegenstände (Dicke des Emailauftrages, Porigkeit)	230
9. Dekorieren emaillierter Gegenstände	234
10. Besondere Arten des Emailierens (Schilder, Tanks, Eisenkonstruktionen usw.)	235
11. Organisation des Emailierwerkes (Arbeitsdiagramm, Kalkulation, chemische und kaufmännische Überwachung, Lohnsystem usw.)	238
12. Abfallprodukte	241
13. Fehler (Blasen, Haarrisse, Haarlinien, Kupferköpfe, Fischschuppen, Abspringen, matte Emails, Schmutzpunkte)	243
B. Die Gußemailierung	246
1. Rohstoff	246
2. Formgebung	248
3. Vorbereitung des Gußeisens für das Emailieren	251
4. Emailieren des Gusses	253
a) Naßverfahren 253. — b) Trockenemailier- oder Pulververfahren 254. — c) Tauchpulveremailierung 257. — d) Naßpulververfahren 257. — e) Emailieren mit säurefestem Email 258. —	
f) Majolikaemailierung 260. — g) Fehler (Irisieren, Mattwerden, rauhe Stellen, Blasen und Nadelstiche) 262.	
C. Emails auf anderen Metallen (Platin, Gold, Silber, Kupfer und seinen Legierungen)	264
Literaturverzeichnis	270
Namenverzeichnis	291
Sachverzeichnis	294

Namen und geschichtliche Entwicklung.

Aus dem althochdeutschen Wort „smelzan“ soll über das lateinische „smaltum“ schließlich das französische Wort „émail“ entstanden sein, das wir heute im Deutschen benützen. Im Jahre 1935 erfolgte eine große Zahl von Verdeutschungsvorschlägen, die fast alle auf das mittelhochdeutsche „schmalten“ für schmelzen hinausliefen und zu den merkwürdigsten Wortbildungen führten. Glücklicherweise hat weder das praktische Leben, noch die Fachwelt sich mit diesen „Verdeutschungen“ identifiziert, sondern sich für die Beibehaltung des Lehnwortes „Email“ entschieden. Diese Schreibweise wurde schon in der ersten Auflage dieses Buches (1929) folgerichtig durchgeführt. Allgemein abgelehnt wird heute die früher häufiger auftretende Benennung „Die Emaille“ an Stelle von „Das Email“.

Das Email, ein auf Metall zum Zwecke der Verzierung aufgeschmolzener, durchsichtiger, getrübt oder gefärbter Glasfluß ist uralt. Schon lange vor unserer Zeitrechnung haben die ostasiatischen Völker, Chinesen, Japaner, Indier, ferner die Völker um das Schwarze Meer diesen Kunstzweig zu hoher Blüte entwickelt. Den Ursprung der mittelländischen und damit auch der europäischen Emailierkunst suchte man früher in Ägypten, doch dürfte es nach BURGER [1] wahrscheinlich sein, daß die Ägypter nur die Vorarbeiten in der Emailtechnik geleistet haben, indem sie vorzugsweise die Kunst des Einlegens von Edelsteinen und Glas in die Zellen eines Metalls ausbildeten, aber doch nicht imstande waren, den Schritt zur Verschmelzung von Glas und Metall zu tun. Es lag dies wahrscheinlich daran, daß das den Ägyptern bekannte Glas eine zu hohe Schmelztemperatur besaß. Dieser Schritt zum Verschmelzen von Glas und Metall wurde erst von den griechischen Goldschmieden getan. Ihre erste Blütezeit dürfte die Emailierkunst im ersten Jahrhundert der römischen Kaiserzeit erreicht haben, wobei allerdings die merkwürdige Tatsache bestand, daß sie in Italien selbst kaum heimisch wurde. In Deutschland erscheint das Email zuerst in den Gräberfunden am Rhein aus der Zeit der flavischen Kaiser (69 bis 96 n. Chr.).

Das Email trat also in die Geschichte als ein Zweig des Kunstgewerbes ein. Erst rund 2000 Jahre später begegnen wir ihm als Bedarfserzeugnis gewerbmäßiger und später großindustrieller Herstellung. Wir unterscheiden heute vier Arten des künstlerischen Emails:

1. Den Grubenschmelz oder „émail champlevé“, bei dem aus der Metallunterlage ausgestochene Tiefen und Gruben mit Emailfluß gefüllt werden.
2. Den Zellschmelz oder „émail cloisonné“, bei welchem die Vertiefungen zur Aufnahme des Emails aus schmalen, auf die Kante gestellten, gelöteten oder gekitteten Metalleisten hergestellt werden.

3. Den Tiefschnittschmelz, auch Reliefschmelz oder „*émail translucide*“: Auf einer Grundplatte wird ein Relief eingeschnitten und mit Email überzogen.

4. Das übermalte Email oder „*émail paint*“: Auf eine Metallunterlage wird ein dunkler Emailfluß aufgebrannt und auf diesen mit hellen Emails die Figuren und Ornamente aufgemalt und eingebrannt.

Das Kunstemail tritt in Deutschland erst in Form des Grubenschmelzes auf. Aber auch der Zellschmelz ist uralte, doch erreichte er seine höchste Blütezeit in der byzantinischen Kunst des 5. bis 10. Jahrhunderts unserer Zeitrechnung. Dynastische Beziehungen und Verbindungen des 10. Jahrhunderts bewirkten dann im Abendland im 10. und 11. Jahrhundert eine Blütezeit auch dieses Kunstzweiges. Daneben war aber auch die Technik des Grubenschmelzes nie vergessen. Sie trat sogar nicht selten in Verbindung mit dem Zellschmelz auf, und das 11. Jahrhundert brachte die Wiedererweckung der im stillen fortlebenden Kunst. Während der ganzen Zeit des romanischen Kunststiles war das „*émail champlévé*“ am Rhein und in Limoges die herrschende Technik, der wir die reichen Schätze sakraler und profaner Kunst jener Zeit verdanken. Als Emailgrundlage oder „*Rezipient*“ diente hauptsächlich Kupfer oder Bronze.

Das mit dem 12. Jahrhundert heraufziehende Zeitalter der Gotik schuf sich im Tiefschnitt oder Reliefschnitt (*émail translucide*) den Ausdruck seines Kunstwillens. An die Stelle des die Gruben füllenden und das Metall verdeckenden undurchsichtigen Emails, trat der durchsichtige, transluzente Fluß, der mit der Farbe des edlen Untergrundes zusammenwirkte und je nach der Tiefe des Reliefs heller und dunkler erschien. Das Ergebnis ist ein vollkommen modelliertes, glänzend funkelndes Miniaturgemälde. Die Blütezeit des Reliefschmelzes fällt in das 14. und 15. Jahrhundert.

Im 16. und 17. Jahrhundert erscheint in Frankreich, und zwar mit dem Hauptsitz in Limoges, eine neue Art der Emailtechnik, das sog. „*émail paint*“. Diese Blüte des Emails in Limoges knüpft sich hauptsächlich an die Namen der Familien Penicoud und Limousin. Auf eine Unterlage aus Kupfer oder Bronze wird ein dunkler Emailfluß aufgebrannt, der die Metallgrundlage völlig verdeckt und auf diesen Emailfluß werden die Figuren mit weißem Email aufgesetzt und eingebrannt. Die Erzeugnisse all dieser verschiedenen Zweige des Kunstemails finden sich heute in den verschiedensten Museen, hauptsächlich im Britischen Museum in London, im Louvre in Paris, in den Schatzkammern der Dome und Klöster, vielfach auch in privaten Sammlungen.

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

Die Geschichte der europäischen Emailindustrie, deren Aufstieg sich hauptsächlich in Deutschland, Schweden und England vollzog, hat O. VOGEL [2] eingehend erforscht. 1761 machte v. JUSTI mit Hinweis auf die Schädlichkeit kupferner Geschirre den Vorschlag, eisernen Geschirren einen glasigen Überzug zu geben. Um dieselbe Zeit (1764) hat das Emailierwerk Königsbrunn in Württemberg mit gutem Erfolg säurefeste Emails auf Gußeisen zur Destillation von Salpetersäure hergestellt. Also mit einer der am schwersten herzustellenden Emailart, dem hochsäurefesten Fluß, ist die deutsche Emailindustrie auf den Plan getreten! Im Jahre 1782 gab der schwedische Eisenhüttenmann RINMAN die Beschreibung von Versuchen zur Herstellung von Emailüberzügen auf Stahlblech. Ursprünglich galten diese nur dem Bestreben, das Eisen durch einen festhaftenden Überzug

vor der zerstörenden Wirkung des Feuers zu sichern, aber bald führten ihn die Versuche zur Überzeugung, daß seine einfachen und nach sehr primitiver Weise erzeugten Emails „den vorzüglichsten Nutzen für Koch- und Küchengeräte gewährten“. Als geeignetes Email fand RINMAN das geschmolzene Gemisch von Kristallglas, Mennige, Pottasche, Salpeter, Borax, Zinnasche und Kobaltkalk. Hier tauchen auch schon die Stoffe auf, die im späteren Werdegang des Emails zu so großer Bedeutung kommen sollten, Zinnoxid und Kobaltoxid, wenn sich auch RINMAN über die Rolle dieser Oxyde nicht klar war und insbesondere das Kobaltoxid 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. 1785 wurden auf dem Werk Lauchhammer gußeiserne Gefäße, Kasserollen und Kochtöpfe mit einem grauen Email überzogen. Das Verfahren bestand wahrscheinlich in einer Kombination von nassem Auftrag des Grundes mit darübergedrehter 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 Aufputzens der Deckemails zu der heute noch üblichen Technik des nassen Auftrages [3].

Die Chronologie der europäischen Emailindustrie ist also kurz zusammengefaßt folgende [4].

- 1761** macht Joh. Heinrich Gottlob JUSTI den Vorschlag, eiserne Gefäße ebenso zu glasieren wie Töpfergeschirr.
- Etwa um **1764** bringt das Hüttenwerk Königsbronn in Württemberg säurefest emaillierte Gußeisengefäße in den Handel.
- 1782** teilt der Schwede RINMAN seine Erfindung der Emaillierung von Stahlblech mit.
- 1783** macht ein Chemiker HEYER aus Braunschweig Versuche, Gefäße zur Herstellung von Arzneimitteln zu glasieren.
- 1785** ist dem Gräfl. Einsiedelschen Emaillierwerk Lauchhammer die Emaillierung gußeiserner Geschirre, Öfen und Röhren gelungen.
- 1793** werden in Birmingham für kurze Zeit emaillierte kupferne Geschirre hergestellt.
- 1799** erhält der Engländer S. S. HICKLING ein Patent auf seine Erfindung, Eisen und andere Metalle mit einer Glasur zu überziehen. Es wird auch für kurze Zeit auf Grund dieser Erfindung eine Fabrik betrieben.
- 1800—1835** Eine Reihe von Emaillierwerken für Gußeisen und Stahlblech (Eisenhütte Quedlinburg, Eisenhütte Gleiwitz, Carlshütte, Elberfeld, Neuwied, Zellenfeld, Pritz, Eisenwerk Thale) entstehen.
- 1836** Christoph ERBE aus Schmalkalden gibt ein Buch heraus, in welchem die Herstellung und Verarbeitung bleifreier Emails beschrieben wird [5].
- 1836** A. M. PLEISCHL in Prag gibt die Erfindung eines bleifreien Emails für Kochgeschirr bekannt. (Fabrikgründung in Wien.)
- 1839** erhalten die Engländer TH. und CH. CLARK ein Patent für die Emaillierung von Gußeisen. Hier wird zum erstenmal zwischen Grundfritte und Deckemail (beide bleifrei) unterschieden.
- Um **1850** ist die Verwendung des Gußgrundemails allgemein üblich, ebenso die Verwendung des Tones.
- 1851** erscheint bei Vieweg-Braunschweig das erste Lehrbuch für die Emailindustrie von Moritz VOGELGESANG.
- 1856** Bessemer-Verfahren zur Erzeugung von Flußstahlblech.
- 1863** Siemens-Martin-Verfahren zur Erzeugung von Flußstahlblech.
- 1880—1900** Entstehung der sächsischen Blechemaillierwerke.

1890—1900 erfolgt die Einführung von Kryolith als Flußmittel und Vortrüber.

1894 werden zuerst in England emaillierte Schilder hergestellt.

1895 erscheint als weiteres Lehrbuch: Die Emailfabrikation von P. BULL.

1900—1910 Das bisher nur eingeschmolzen verwendete Zinnoxid wird als Mühlenzusatz gegeben.

Ab 1900 erscheinen auch in Deutschland, Österreich, England, USA. und Rußland in steigendem Maße wissenschaftliche Untersuchungen über Email.

1934 erfolgt die Aufklärung des Haftproblems durch A. DIETZEL.

Das fabrikatorische Charakteristikum des ersten großen Aufschwungs der Emailindustrie ist die Art des Aufbringens des Emails auf die Stahlblech- oder Gußeisengrundlage, der sog. „nasse Auftrag“, wobei der sorgfältig gebeizte bzw. 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 Gußemaillierwerke dürfte sich schätzungsweise auf 15—20 % obengenannter Zahlen stellen. Genauere statistische Zahlen für die letzten Jahre und Jahrzehnte sind für die europäischen Staaten infolge der politischen Umwälzungen und der Veränderung der wirtschaftlichen und valutarischen Verhältnisse nicht zu erbringen.

ANDREWS [6] hat im Jahre 1935 angegeben, daß in USA. und Kanada zusammen 35···40 Emailfabriken mit je über 1000 Arbeitern sich befinden. Den Wert der erzeugten Emailwaren hat er für das Jahr 1925 mit 675 Mill. \$ geschätzt. Im Jahre 1937 gab GOLDBECK [7] einen Wert der deutschen Emailfertigung von etwa 120 Mill. RM. an. Doch ist anzunehmen, daß diese Angabe etwas zu niedrig ist.

I. Email als wissenschaftlicher Begriff.

A. Definition, physikalisch-chemische Grundlagen.

Die Definition, die in der ersten Auflage dieses Buches für Email gegeben wurde, hat sich als nicht allgemein genug erwiesen. Es wurden von verschiedenen Seiten neue Vorschläge gemacht. Am erschöpfendsten ist wohl folgende Definition, die auf dem DIETZELschen Vorschlag [8] als Grundlage fußt und als Begriffsbestimmung für Email in die Vorschriften des Reichsausschusses für Lieferungsbedingungen [9] aufgenommen ist:

Email ist eine durch Schmelzen oder Fritten (nicht zu Ende geführtes Schmelzen) entstandene, vorzugsweise glasig erstarrte Masse mit anorganischer, in der Hauptsache oxydischer Zusammensetzung, die in einer oder mehreren Schichten teils mit Zuschlägen auf metallische Werkstücke aufgeschmolzen werden soll oder aufgeschmolzen worden ist.

Diese Definition bezieht sich zunächst auf die physikalische Konstitution des Emails als eines glasig erstarrten Körpers anorganischer Zusammensetzung, ohne im einzelnen auf diese Zusammensetzung einzugehen. Das Email wird damit als ein an den EITELschen Glasbegriff [10] angelehntes Gebilde deutlich von dem im Handel vielfach auch als „Email“ bezeichneten organischen Lacken abgesetzt, für die in der Zukunft nur unter der Bezeichnung „Emaillack“ (nicht Lackemail) erworben werden darf. Das zweite wichtige Kriterium für das Email ist seine ausschließliche Anwendung auf metallischen Werkstücken. Damit wird dem keramischen und glastechnischen Begriff „Email“ [11] der für gewisse Aufglasurfarben gebraucht wird, der Boden entzogen und die Keram- und Glasindustrie auf die Wahl einer anderen Bezeichnung für diese Flüsse verwiesen. Auch eine noch nicht auf Metall aufgebrannte Schmelze oder Fritte darf als Email bezeichnet werden. Maßgeblich für diese Bezeichnung ist schon der Umstand, daß sie auf Metall aufgeschmolzen werden soll. Dadurch wird das Email auch ganz deutlich von dem ihm oft chemisch und physikalisch so ähnlichen Opalglas unterschieden, das entweder nur für sich allein, allenfalls auch als „Überfang“ in Verbindung mit anderem Glas, niemals aber in Verbindung

mit Metall benutzt wird. Die im Verlauf insbesondere der letzten Entwicklung erfolgte Hereinnahme zahlreicher bisher völlig „emailfremder“ Stoffe in das Schmelz- bzw. Frittegemisch hat es notwendig gemacht, die Zusammensetzung des Emails freizustellen und nicht einmal mehr die Kieselsäure als wesenswichtig hervorzuheben, sondern nur noch an der grundsätzlichen Forderung eines Aufbaues aus anorganischen Stoffen festzuhalten.

In rein chemischer und physikalisch-chemischer Beziehung besteht zwischen den drei ebengenannten Untergruppen des physikalischen Begriffes „Glas“ kein prinzipieller Unterschied. Emails, Opalgläser und keramische Glasuren gehen ohne scharfe Übergänge ineinander über [12]. Erst in der technischen Darstellung und besonders in der Art ihrer Verwendung (Email — nur in Verbindung mit Metall, Opalglas — selbständig oder als Überfang auf Glas, Glasur — nur in Verbindung mit keramischen Scherben) gehen die Begriffe auseinander und erscheinen als selbständige voneinander getrennte Gebiete wissenschaftlicher Forschung. Chemisch ist das heutige Email ein außerordentlich kompliziertes und in seinem Aufbau noch sehr unbekanntes Gebilde. Gewiß, wir sind über die Art der vielfach ausgeschiedenen festen Körper sehr weitgehend im klaren, aber über die Zusammensetzung und Konstitution der Grundgläser fehlt uns noch so gut wie jeder Anhalt. Zwar ist sicherlich die landläufige Ansicht richtig, daß es sich um eine gegenseitige Lösung verschiedener Teilgläser 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 im geschmolzenen Zustand, wie auch die Ausscheidung gewisser Kristallarten aus der Emailschmelze, zwingt dazu, sich auch wissenschaftlich mit den Erscheinungen des Schmelzens und Erstarrens zu beschäftigen. Eine so eingehende Darstellung wie in der ersten Auflage dieses Buches erübrigt sich jedoch, da diese Verhältnisse heute viel weiter bekannt und leicht aus Spezialwerken [13] entnommen werden können. Die Erforschung dieser Vorgänge des Schmelzens und Erstarrens, der monotropen und enantiotropen Umwandlungsgleichgewichte sowie der das Nebeneinanderbestehen verschiedener Aggregatzustände regelnden Phasenregel, ist an die Namen TAMMANN [14], BAKHUIS-ROOZEBOOM [15], GIBBS [16] geknüpft.

a) Der einheitliche Stoff. Erwärmt man einen einheitlichen Körper, so tritt bei bestimmter Temperatur (Schmelztemperatur) unter Aufnahme einer bestimmten latenten Wärmemenge der Übergang fest — flüssig ein. Eine Temperatur-Zeit-Kurve zeigt in ihrem Verlauf bei diesem Punkt einen waagerechten Ast. Verfolgt man bei der Abkühlung den zeitlichen Verlauf der Temperatur, so erhält man ebenfalls

im Temperatur-Zeit-Diagramm längs einer gewissen Zeit, bei einer genau reproduzierbaren Temperaturhöhe einen horizontalen Verlauf der Temperaturkurve. Diese Temperatur, die mit der Schmelztemperatur übereinstimmt, wird als Erstarrungstemperatur bezeichnet. Phasentheoretisch entsprechen sowohl Schmelze wie auch feste Phase monovarianten Gleichgewichten, der Stoff bei der Schmelztemperatur bzw. die Schmelze bei der Erstarrungstemperatur, einem invarianten Gleichgewicht.

b) Gemische zweier Stoffe. Im Falle zweier Stoffe, der beim Email selten, bei der Keramik etwas häufiger vorkommt, können wir drei verschiedene Arten unterscheiden: 1. Die beiden Stoffe sind im festen Zustand gänzlich ineinander unlöslich und bilden keine Verbindungen. 2. Die beiden Stoffe bilden im festen Zustand Verbindungen. 3. Die beiden Stoffe sind im festen Zustand ganz oder nur teilweise unter Mischkristallbildung ineinander löslich.

1. Geht man von der Schmelze des reinen Körpers A aus (Erstarrungstemperatur T_A in Abb. 1) und setzt zu diesem steigende Mengen des Körpers B , so findet entsprechend dem ROULT-VAN'T HOFF'schen Gesetz: $\Delta t = 0,02 T^2/q$ eine Erniedrigung der Erstarrungstemperatur statt, wobei Δt als molekulare Gefrierpunkterniedrigung des betreffenden Lösungsmittels bezeichnet wird. Diese Erscheinung der Schmelztemperaturerniedrigung eines Stoffes durch Zusätze eines zweiten und weiterer Stoffe als Beimischung, ist die elementare Grundlage zur wissenschaftlichen Behandlung solcher Systeme wie auch der technischen Darstellung des Emails an sich. Nach der Phasenregel handelt es sich beim Erstarrungsvorgang eines solchen Körperpaars um ein monovariantes, in Form eines Linienzuges $T_A - E$ im Temperatur-Konzentrations-Diagramm darstellbares Gleichgewicht. Bei weiterer Abkühlung der Schmelze wird bei Punkt E die Sättigungskonzentration C des Stoffes A erreicht. Die gleichen Verhältnisse gelten in bezug auf Körper B mit einer Schmelztemperatur T_B als Ausgang. E stellt also den Schnittpunkt zweier „Sättigungskurven“ dar, und die dem „eutektischen Gemisch“ E zugeordnete Temperatur T_E bedeutet die „eutektische Temperatur“ des Stoffpaares AB . Phasentheoretisch stellt die eutektische Mischung oder das „Eutektikum“ beim Schmelzpunkt, ebenso wie der reine Stoff, ein invariantes System dar, d. h. es besitzt im ganzen Zweistofffeld die konstante Zusammensetzung E und die gleiche eutektische Temperatur T_E .

Die Mengen des aus einem bestimmten Gemisch D (Abb. 1) sich primär ausscheidenden reinen Stoffes A und des sich schließlich ausscheidenden Eutektikums E berechnen sich entweder nach der Hebelregel $A : E = D C : D A$; oder mit Hilfe eines in Abb. 3 angedeuteten, graphischen Verfahrens von KEPPELER. Dieses gestattet, die Menge des jeweils aus einer Mischung z. B. S sich ausscheidenden Eutektikums in Prozenten des Gewichtes S zu bestimmen.

Erwärmt man ein erstarrtes Gemisch zweier Körper, das ein Eutektikum ausgeschieden enthält, so wird dieses bei einer bestimmten Temperatur T_E zu schmelzen beginnen. Je nach seiner Menge wird z. B. bei den Mischungen D und F , deren völlige Schmelzung bei T_2 und T_3 sich vollzieht, schon bei T_E eine mehr oder weniger starke Erweichung einsetzen. Beim physikalischen Gemisch zweier Stoffe vollzieht sich also die Schmelzung längs eines Temperaturintervalls, welches man als das „Schmelzintervall“ bezeichnet. Diese Verhältnisse haben Bedeutung für das System Al_2O_3/SiO_2 , das bei den im Emailschnitzbetrieb viel

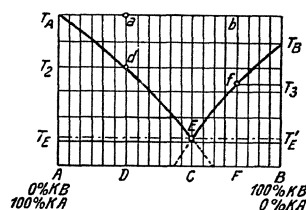


Abb. 1. System von zwei Stoffen ohne Verbindungs- und Mischkristallbildung (schematisch).

verwendeten Schamottmassen vorliegt, wo sie in der ganz typischen Art der Erweichung der Schamotte ihren Ausdruck finden.

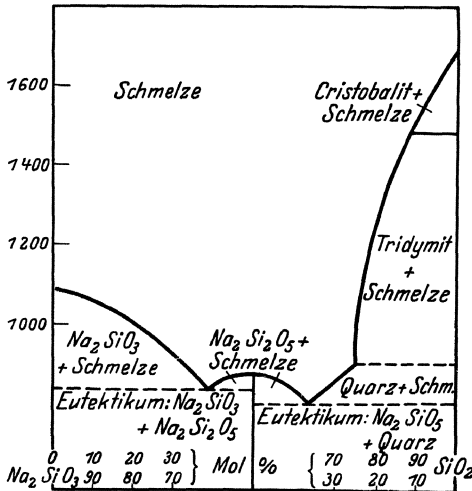


Abb. 2. Zweistoffgruppe $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2$ nach MOREY und BOWEN mit kongruent schmelzender schwach dissoziierter Verbindung.

2. Bilden die beiden Glieder der Zweistoffgruppe A und B eine chemische Verbindung Am Bn, so erscheint der Erstarrungspunkt derselben als ein Temperaturmaximum in der Sättigungskurve, dessen Schärfe von einer eventuellen thermischen Dissoziation abhängt. Oftmals kommt es vor, daß bei einem und demselben Stoffpaar, z. B. CaO/SiO_2 , sich ein flaches Maximum (CaSiO_3) neben einem scharfen (Ca_2SiO_4) findet. Man spricht im Falle eines scharf ausgebildeten Maximums von einem „kongruenten“ Schmelzpunkt und von einem „offenen“ Maximum. Ein emailtechnisch wichtiges System dieser Art ist das System $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (Abb. 2), das nach JAEGER [17], MOREY und BOWEN [18] sowie D'ANS und LÖFFLER [19] bei Na_2SiO_3

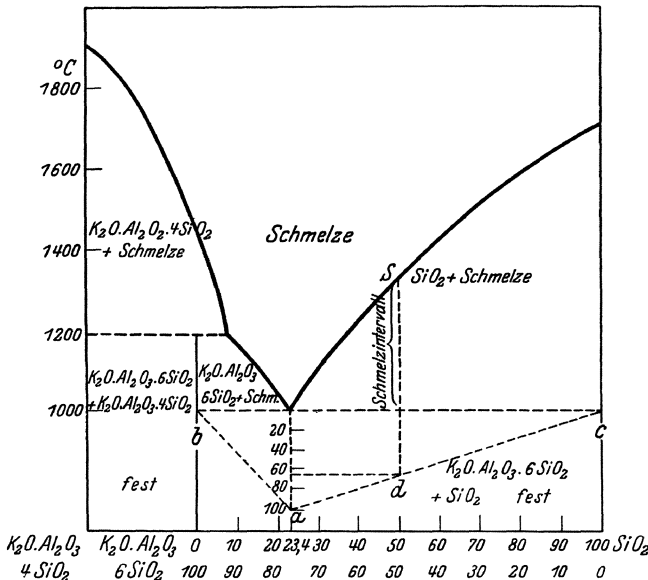


Abb. 3. Zweistoffgruppe Orthoklas/Quarz nach MOREY und BOWEN mit Übergangsgleichgewicht bei 1200° und Verfahren zur Ermittlung der jeweiligen Menge des Eutektikums nach KEPPELER.

(Schmelzpunkt 1088°), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (874°) und $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (1122°) solche Verbindungen mit kongruenten Schmelzpunkten enthält, die ihrerseits wieder mit den betreffenden Nachbarverbindungen Eutektikas bilden.

Schmilzt dagegen die Verbindung „inkongruent“, d. h. zersetzt sie sich z. B. unter Ausscheidung einer festen Phase anderer Zusammensetzung, so zeigt die Sättigungskurve kein Maximum beim Schmelzpunkt der Verbindung, sondern nur eine Richtungsänderung bei einer darunter liegenden Temperatur. Man spricht dann von einem „Übergangsgleichgewicht“ invarianter Art und von einem „verdeckten“ Maximum. Ein System dieser Art bildet das in der Emailtechnik besonders wichtige Körperpaar Orthoklas/Quarz (Abb. 3). Orthoklas schmilzt bei 1200° [18] unter Ausscheidung von Leuzit. Aus der Abbildung ist auch ersichtlich, daß die beiden in der Emailindustrie als die Prototypen feuerfester Stoffe geltenden Körper Orthoklas/Quarz bei einem Mischungsverhältnis von etwa 75 Teilen Feldspat und 25 Teilen Quarz ein Eutektikum bilden, das mit einem Schmelzpunkt von 1000° schon in den Schmelzbereich technischer Emails hineinreicht.

3. Findet bei der Ausscheidung der festen Phasen eine gegenseitige Durchdringung bis zu den Raumgittern der Stoffe statt, so bezeichnet man den sich ausscheidenden Körper als Mischkristall. Besteht in solchem Fall eine lückenlose Mischungsreihe, so können drei Fälle unterschieden werden, die durch die Kurvenpaare I, II und III der Abb. 4 dargestellt sind. Die Kurven I entsprechen dem Fall, daß die Erstarrungspunkte der Mischkristalle ausnahmslos zwischen den Erstarrungstemperaturen der Stoffe A und B liegen, bei den Kurven II besteht ein Mischkristall mit tiefstem, bei den Kurven III mit höchstem Schmelzpunkt. Die ausgezogenen Kurven werden als Liquiduskurven (L), die gestrichelten als Soliduskurven (S) bezeichnet. Die Verteilung der Stoffe A und B vollzieht sich entsprechend der Regel von KONOWALOW [20] dergestalt, daß die feste Phase stets eine Anreicherung an der höher schmelzenden, die Schmelze eine Anreicherung an der nieder schmelzenden Stoffart erfährt. Die zwischen beiden Kurven jeweils bestehenden Abstände in der Temperatur (z. B. $T_1 - T_2$) stellen die „Schmelzintervalle“ des betreffenden Stoffpaares dar.

Besteht dagegen in der Reihe der Mischkristalle eine Lücke, so ähneln die Schmelz- und Erstarrungserscheinungen denen der Ausscheidung reiner Stoffe mit dem Unterschied, daß sich zu Anfang des Erstarrens nicht der reine Stoff, sondern Mischkristalle entsprechend der Soliduskurve und bei der eutektischen Temperatur ein Eutektikum aus den beiden gesättigten Mischkristallen ausscheidet, wie man dies aus der Abb. 5 er-

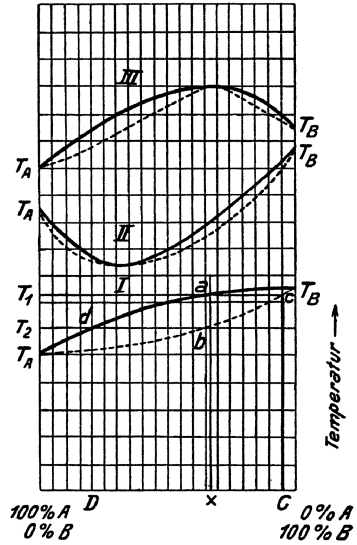


Abb. 4. Zweistoffgruppe mit lückenloser Mischkristallreihe (schematisch). Kurve I: Schmelzpunkt der Mischkristallreihe zwischen denen der reinen Stoffe. Kurve II: Mischkristallreihe mit minimalem Schmelzpunkt. Kurve III: Mischkristallreihe mit maximalem Schmelzpunkt bei bestimmter Zusammensetzung des Mischkristalls.

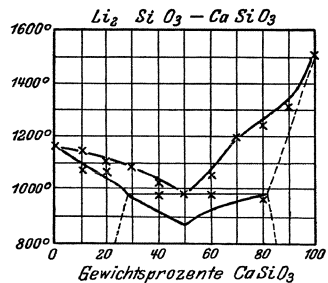


Abb. 5. Zweistoffgruppe mit Mischkristallbildung und Mischungslücke. Statt des Eutektikums scheiden sich zwei Grenzphasen aus, die im vorliegenden Fall sich unter anschließlicher Bildung eines Eutektoids im festen Zustand zersetzen.

kennen kann. Selbstverständlich besteht auch hier wie bei allen Zweistoffgruppen ein „Schmelzintervall“.

c) **Gemische dreier Stoffe.** Aus der Anwendung der GIBBSschen Phasenregel auf solche Systeme ist zu ersehen, daß wir bei drei Stoffen die Darstellung der Konzentrationsverhältnisse im ebenen Feld so durchführen können, daß wir zwei Koordinaten willkürlich wählen, während die dritte entweder von vornherein als konstant angenommen oder zu eins ergänzt werden muß. Im ersten Fall kann die Darstellung im rechtwinkligen Koordinatensystem, im zweiten Fall im gleichseitigen Dreieck erfolgen. Die Temperaturkoordinate liegt jedesmal im Raum, so daß sich über der für $t = 0$ geltenden Diagrammfläche prismatische, räumliche Gebilde mit den Sättigungsflächen als Abschluß ergeben. Durch Projektion der Sättigungskurven und Kennzeichnung in Richtung fallender Temperaturen durch Pfeile läßt sich dann das gesamte Stoffdiagramm mit allen Gleichgewichtskurven in der Ebene darstellen. Als Beispiel einer solchen Darstellung sei das Gleichgewicht des von MOREY und BOWEN [18] untersuchten glastechnisch wichtigen Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ genannt. Die Ternär- oder Dreistoffsysteme zeigen ausnahmslos niedrigere Schmelzpunkte als die zum Ausgang gewählten binären Systeme. Auf dieser Erscheinung, die sich bei allen Mehrstoffgruppen wiederholt, beruht die Möglichkeit, aus so hoch schmelzenden Stoffen wie Al_2O_3 , SiO_2 , CaO leichtschmelzende Gläser und Emails herzustellen. Insbesondere die Eutektika zeigen oft erstaunlich niedrige Schmelztemperaturen. So liegt z. B. das ternäre Eutektikum des „Glassystems“ $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ bei 800° , des Systems $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ bei 870° , des Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [21] bei 800° . Wir kommen mit diesen Temperaturen und Zusammensetzungen bereits in das Gebiet technischer Emails. Außerordentlich niedere Schmelzpunkte zeigen gewisse Eutektika bei Bleiborosilikaten [22]. Es wurde auch schon mehrmals der Versuch gemacht, diese niedrig schmelzenden eutektischen Mischungen verschiedener Systeme direkt zur Basis besonders niedrig schmelzender Emails zu machen [23]. Wir werden beim Aufbau der Emails nochmals auf diese Bestrebungen zurückkommen.

Natürlich wiederholen sich alle Erscheinungen der Verbindungs- und Mischkristallbildung usw., die bei den binären Systemen kurz besprochen wurden, bei den ternären Systemen mit immer steigender Mannigfaltigkeit. Die Verhältnisse werden so verwickelt, daß man zu ihrem Studium unbedingt auf Spezialwerke zurückgreifen muß.

d) **Gemische von vier Stoffen.** Systeme dieser Art lassen sich nach BOEKE-EITEL [24] im gleichseitigen Tetraeder darstellen. Für die zu den Gemischen gehörigen Schmelztemperaturen bleibt dann allerdings keine selbständige Koordinate übrig. Pfeile in fallender Richtung auf den Grenzlinien im Verein mit eingezeichneten Isothermen ersetzen die Temperaturachse. Weitere Vorschläge zur graphischen Darstellung haben u. a. SPINDEL [25] und v. PHILIPSBORN [26] gemacht.

e) **Die Kinetik des Kristallisationsvorganges und das Wesen des Glaszustandes.** Bei den eben beschriebenen Erscheinungen des Schmelzens und Erstarrens 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, zum mindestens zeitweilig, 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 etwa gebildeter 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 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. In der Literatur tauchen auch immer wieder Angaben auf, daß Gläser feinste Kristalle enthalten, die zwar noch nicht ultramikroskopisch, aber bereits röntgenographisch erkennbar sind. Dies behauptet z. B. MIALKI [27] in bezug auf die Ausscheidung trübender Fluoridkristalle. Auch PRESTON [28] nimmt die Anwesenheit feinsten Kristallkeime in den Gläsern an. RANDALL, ROOKSBY und COOPER [29] geben die Größe solcher aus dem Glas ausgeschiedener, nur röntgenographisch erkennbarer Kristallite, mit $10^{-6} \cdot \cdot \cdot 10^{-9}$ cm an, z. B. für Cristobalit 15 \AA [30].

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallkeime nach einer spontanen Kernbildung wird bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit welcher aus den Querschnitten höherer Konzentration der sich ausscheidende Stoff zu den durch seine Ausscheidung verarmten Gebieten nachströmt. Dieser durch das Ficksche Gesetz geregelte Diffusionsvorgang hängt seinerseits wieder auf das engste mit der inneren Reibung der Schmelze zusammen. Die Untersuchungen TAMMANS an organischen unterkühlten Schmelzen haben ergeben, daß deren Viskosität vom Schmelzpunkt ab erst langsam, dann aber sehr rasch ansteigt. Besonders hohe Zähigkeiten zeigen die Silikat- und Boratschmelzen. Auch der Anstieg derselben mit sinkender Temperatur ist außerordentlich hoch. Damit wird aber bei solchen Schmelzen das Wachstum der Keime zu sichtbaren Kristallen so erschwert, daß die erstarrten Schmelzen trotz vorhandener Kristallkeime als durchsichtige Gläser erstarren. Wir werden aber später sehen, daß wir bei den Emails in sehr zahlreichen Fällen, dieses vollständig „glasige“ Erstarren mit den verschiedensten Maßnahmen zu verhindern suchen, weil wir in vielen Fällen nicht glasige und durchsichtige, sondern getrübe und undurchsichtige Emails anstreben.

Die Auffassung des Glases als einer unterkühlten Lösung bedeutet zunächst rein thermodynamisch die Annahme eines 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 bestimmter Gesetzmäßigkeit in der geometrischen Ordnung der Moleküle. Demgemäß sind auch die physikalischen Eigenschaften im Glaszustand nach jeder Richtung gleich, skalar. Kräfte und Eigenschaften vektorieller Natur sind unbekannt. Außerdem zeichnen sich die Gläser durch den Ausfall aller der Erscheinungen aus, die für den Übergang fest-flüssig charakteristisch sind, z. B. das Fehlen plötzlicher Diskontinuität in bezug auf Viskosität und spezifische Wärme und einer genau bestimmbar 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 latent wird und verschwindet.

Wird die Viskosität als Temperaturfunktion bis zu tieferen Temperaturen verfolgt [31], so zeigt sich bei bestimmter Temperatur ein Wendepunkt in der logarithmischen Kurve der Viskosität, welche bei dieser Temperatur ganz generell für alle Gläser $\eta = 10^{13}$ Poisen beträgt [32]. Wir befinden uns also bei dieser Zähigkeit aller Gläser in einem für den glasigen Zustand im ganzen charakteristischen Gebiet, das wir als das „Transformationsgebiet“ oder auch als „Erweichungsintervall“ bezeichnen. Dieses Erweichungsgebiet ist aber seinem Wesen nach völlig verschieden von dem „Schmelzintervall“, das wir beim Zweistoffsystem kristallisierter Körper *A* und *B* besprochen haben. Die Erweichung solcher Systeme ist durch die rein mechanische Durchdringung des neben einem Eutektikum noch vorliegenden reinen Körpers durch das eutektische Gemisch bedingt. Demgemäß hängt der Grad der Erweichung hauptsächlich von der relativen Menge des Eutektikums ab. Vorgänge dieser Art haben z. B. besondere Bedeutung für das Erschmelzen von Emails. Auf ganz andere Weise kommt aber 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 Viskosität. Beim Aufbrennen des Emails dürfte wohl fast ausschließlich das „Erweichungsintervall“ des Glases 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 in vielen Fällen 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.

Die Tatsache, daß sich in den Temperaturverlauf aller Eigenschaften der Gläser, vor dem Übergang in den zähflüssigen und dann in den dünnflüssigen Zustand, ein Temperaturgebiet ausgesprochener Unstetigkeit einschaltet, an dessen Ausgang eine für alle Gläser generell gleiche Viskosität von 10^{13} Poisen steht,

zwingt dazu, den Begriff „unterkühlte Lösung“ mit individuell verschiedenem Charakter von dem Begriff „Glas“ mit gewissen, für diesen Zustand allgemein gültigen Eigenschaften deutlich abzusetzen. Die Auffassung der Gläser als einfach unterkühlte Flüssigkeiten erschöpft also das Wesen des Glaszustandes nicht. Wir könnten allenfalls die „unterkühlte Lösung“ oberhalb des Transformationsgebietes gelten lassen, unterhalb des Transformationsgebietes gilt eindeutig der Begriff „Glas“. Als thermodynamische Unterscheidung beider Zustände hat SIMON [33] den Satz geprägt: „Die unterkühlte Flüssigkeit befindet sich im reinen thermodynamischen Gleichgewicht, das Glas nicht.“ TAMMANN [34] nimmt Änderungen der Entropie und des inneren Druckes beim Übergang von unterkühlter Flüssigkeit zum Glas an. In bezug auf die intramolekulare Anordnung der Atome in den Gläsern entwickelt ZACHARIASEN [35] Vorstellungen, die dem Glaszustand im Gegensatz zum Kristall nur eine beschränkte, sich nicht wiederholende Orientierung der Atome im Molekül, etwa als Zwischenstufe zwischen Flüssigkeit und Kristall, zugestehen. Auch in der Darstellung des Natriumsilikatglases von WARREN und BISCOE [36] ist bereits eine solche beschränkte Orientierung der Atome zu erkennen. Etwas weiter geht in dieser Beziehung GROSSMANN [37], der die Gläser als Phasen ansieht, die bereits einen gewissen Ordnungsgrad erreicht haben, sich gleichsam im Urzustand kristalliner Verteilung befinden.

Demgegenüber vertritt BERGER [38] die Ansicht von einer stets zunehmenden Komplexität beim Übergang von der Unterkühlung zum Glas. Im flüssigen Zustand enthalten die komplizierteren Gläser, wie die Kalk-Alkali-Gläser, die Alkalien und Erdalkalien als Ionen Na^+ bzw. Ca^{++} , welche neben einfachen positiven SiO_2 -Ionen stehen. Beim eigentlichen Beginn der Unterkühlung, bei der „Aggregationstemperatur“, etwa 1200° , treten mit fallender Temperatur im „viskosen“ Zustand stetig komplexer werdende Ca-Silikate neben Zusammenlagerungen von SiO_2 -Ionen auf, während unterhalb der eigentlichen, durch eine Viskosität von 10^{13} Poisen ausgezeichneten Transformationstemperatur (im „spröden“ Zustand) hochkomplexe Molekülketten und Gerüste von Kieselsäureresten auftreten. Nur noch die Alkalimetalle finden sich in diesem Zustand als Ionen (Na^+) an die großen Komplexe verschieden locker angelagert [39] und sind unter dem Einfluß eines elektrischen Potentials beweglich, während die Erdalkalimetalle unbeweglich in die Komplexe eingebunden sind und erst bei höherer Temperatur beweglich werden. Diese Vorstellung BERGERS hat ihre Analogie in der Umwandlung von kolloiden Solen in Gele und leitet zu der Auffassung des Glases als eines im wesentlichen kolloiden Zustandes der Materie [40] über. Der kolloide Zustand der Materie trägt als besonderes Merkmal die außerordentliche Größe und Komplexität der Moleküle, was nach HEIMES [41] gerade im Hinblick auf günstige Adsorptionseigenschaften besonders bei gasgetrübten Emails von besonderem Vorteil sein soll. Über die Größe der Moleküle im Glaszustand läßt sich auf Grund einer von TURNER [42] 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 müßte 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 [43] ist die Molekulargröße 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. Auf Grund all dieser verschiedenen für den Glaszustand ganz charakteristischen Merkmale bezeichnet BERGER [44] Glas als den vierten Zustand der Materie.

Die BERGERSche Auffassung des Glases läßt die Frage offen, ob sich dasselbe aus einheitlichen Glasmolekülen oder aus einem Gemisch verschiedener Moleküle, also gewissermaßen aus Teilgläsern zusammensetzt, die sich in gegenseitiger Lösung oder in überschüssiger SiO_2 gelöst vorfinden. Die Tatsache, daß die Eigenschaften der Gläser sich nicht streng additiv aus den „Wirkungsfaktoren“ der einzelnen Oxyde errechnen lassen, hat verschiedentlich zur Annahme einfacher Teilgläser als Bausteine komplizierterer Gläser geführt. Zahlreiche verwickelt zusammengesetzte Gläser lassen sich aus Einzelgläsern mit Hilfe der LICHTENNECKERSchen Mischungsregel [45] in ihren Eigenschaften mit besserer Annäherung an die gemessenen Werte errechnen, als dies aus den Einzeloxyden möglich ist [46]. Gerade im Hinblick auf die so vielseitig zusammengesetzten Emails ist hier die Ansicht ECKERTS von Bedeutung, daß die Gläser konzentrierte Lösungen einfacher und komplexer Silikate, Aluminate und Borate in Kieselsäure darstellen [47].

Seit dem ersten Erscheinen dieses Buches sind diese phasentheoretischen Betrachtungen über Mehrstoffsysteme, heterogene Gleichgewichte und auch Erörterungen über den „Glaszustand“ mehr und mehr in die emailtechnische Literatur eingedrungen. Die Ausdrücke Eutektikum, Schmelz- und Erweichungsintervall sind dem modernen Emailtechniker nicht mehr fremde und tote Begriffe. Mehrfach hat man versucht, sie sogar unmittelbar dem Aufbau der Emails nutzbar zu machen. Aber bei allen Betrachtungen solcher Art, muß immer wieder betont und beachtet werden, daß im Gegensatz zu Glas beim Email keineswegs von einer im Gleichgewicht befindlichen Mehrstoffgruppe gesprochen werden kann, sondern daß es sich vielfach nur um Teilgleichgewichte und oft sogar um völlige Ungleichgewichte handelt. Es ist auch in vielen Fällen gar nicht beabsichtigt, durch allzuweit gehendes Schmelzen eine Einstellung des endgültigen Gleichgewichtszustandes zu erzwingen. Oft muß dies sogar streng vermieden werden, da der Eintritt des Gleichgewichtes gleichbedeutend ist mit der Zerstörung des Charakters als „Email“. Immerhin hat aber die intensive Forschung des letzten Jahrzehnts bewiesen, daß gerade bei den wichtigsten Eigenschaften des Emails, bei Haftung und Trübung, wie auch für manche Fehler ganz ausgesprochene Mehrphasengleichgewichte eine große Rolle spielen und für die Qualität des emaillierten Gegenstandes von wesentlicher Bedeutung sind.

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

Die Anwendung des Emails als Gebrauchs- oder Luxusemail erfolgt immer in Verbindung mit Metallen, vorzugsweise Eisen, Kupfer oder Edelmetallen. Dieser Umstand bedingt naturgemäß eine Einschränkung 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 neuer deutscher 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 unter sich verschiedener Emailsichten notwendig, und zwar: 1. des Grundemails für Stahlblech oder Gußeisen 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 Schicht 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 völliger 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. Erst in neuerer Zeit hat STUCKERT [48] darauf aufmerksam gemacht, daß die Anwesenheit des Deckemails auch im Interesse der Porenlosigkeit der gesamten Emailschicht notwendig ist.

Nachstehend sollen nun die mechanischen, thermischen, optischen und chemischen Eigenschaften des Emails besprochen und in ihrer Bedeutung gewürdigt werden. Aus den klassischen Untersuchungen von WINKELMANN und SCHOTT [49] geht hervor, daß zahlreiche mechanische, thermische und optische Eigenschaften sich wenigstens annähernd additiv aus den Prozentgehalten der die Gläser aufbauenden Oxyde und der ihnen eigentümlichen „Faktoren“ errechnen lassen. Nach dem Vorgang von WINKELMANN und SCHOTT bei Gläsern, haben 20 Jahre später MAYER und HAVAS [50] ähnliche Beziehungen bei Email festgestellt und die „Faktoren“ emailtechnisch wichtiger Oxyde und Verbindungen berechnet. Fast 30 Jahre lang hat man in der Emailindustrie an dem Postulat von WINKELMANN und SCHOTT festgehalten. Erst die in neuerer Zeit an zahllosen Gläsern ganz anderen Aufbaues durchgeführten Untersuchungen haben die Theorie von der Additivität der Eigenschaften

des Glases sehr stark erschüttert. Zwar hat man versucht, den neuen Verhältnissen durch neue „Faktoren“ Rechnung zu tragen, aber deren Zahl wächst so stark an, andererseits sind die Faktoren durch die tatsächlichen Verhältnisse in ihrer Anwendbarkeit so beschränkt, daß die Theorie der einfachen Additivität der Eigenschaften von Gläsern und Emails unhaltbar geworden ist. Die Oxyde gehen zunächst einmal in verschiedene Grundgläser mit verschiedenen Faktoren ein, ferner sind nur selten die Faktoren auf der ganzen Breite einer Oxydbeigabe konstant, wie dies besonders GEHLHOFF und THOMAS [51] bewiesen haben. Wir werden bei den einzelnen Eigenschaften, wie auch am Schluß dieses Kapitels nochmals auf diese teilweise sehr verwickelten Verhältnisse eingehen.

1. Mechanische Eigenschaften.

a) Die Dichte (spezifisches Gewicht, Wichtezahl). WINKELMANN und SCHOTT haben die Dichte eines Glases aus den Oxyden $A_1, A_2, A_3 \dots$ in Prozentgehalten $a_1, a_2, a_3 \dots$ und den Dichtefaktoren $z_1, z_2, z_3 \dots$ nach der Gleichung berechnet:

$$a_1/z_1 + a_2/z_2 + a_3/z_3 + \dots = 100/z$$

Die von WINKELMANN und SCHOTT für 12 Oxyde bestimmten Wirkungsfaktoren sind neben den von anderen Beobachtern errechneten Werten in Tabelle I [52] enthalten.

Tabelle I.

	WINKELMANN und SCHOTT	TILLOTSON	BAILLIE	ENGLISH und TURNER	KITAI-GORODSKY	Wahrscheinlicher Wert
SiO ₂	2,3	2,3	2,2	2,2	—	2,25
B ₂ O ₃	1,9	2,2	2,9	—	—	2,90
Al ₂ O ₃	4,1	2,75	2,75	2,75	—	2,75
P ₂ O ₅	2,55	—	—	—	—	2,55
Li ₂ O	—	3,7	3,7	—	—	3,70
Na ₂ O	2,6	—	3,2	3,47	—	3,25
K ₂ O	2,8	—	3,2	—	—	3,20
MgO	3,8	4,0	3,6	3,38	—	3,50
CaO	3,3	4,1	4,3	5,00	—	4,30
ZnO	5,9	5,9	5,94	7,5	—	5,90
Sb ₂ O ₃	—	—	3,0	—	—	3,00
BaO	7,0	7,0	7,2	—	—	7,20
PbO	9,6	—	10,3	—	—	10,00
MnO	—	—	—	—	4,65	4,65

Die Übereinstimmung der mit obigen Faktoren errechneten Zahlen mit den direkt gemessenen Werten ist bei Emails mit höherer Zahl an aufbauenden Oxyden im allgemeinen nicht schlecht, und zwar sowohl aus dem Grund, weil sich die Fehler der Faktoren zum Teil gegenseitig aufheben und die Zusammensetzung der Emails nur in engen Grenzen schwankt. GEHLHOFF und THOMAS stellten aber fest, daß bei Gläsern innerhalb der durch die Messung gegebenen Grenzen strenge

Additivität nur für die Oxyde ZnO, BaO, Al₂O₃ und Fe₂O₃ besteht. Für die übrigen Oxyde ist der „Wirkungsfaktor“ von der Konzentration abhängig, in welcher das Oxyd im Glas vorliegt. Besonders ist dies bei B₂O₃ der Fall, dessen Wirkungsfaktor von einer zuerst positiven Größe durch den Wert Null nach einer negativen Größe läuft. Diese Borsäureanomalie ist wahrscheinlich durch das Auftreten besonderer Borosilikatverbindungen zu erklären. Die auf Grund der GEHLHOFF-THOMASSchen Wirkungsfaktoren berechneten Dichte-Werte stimmen mit den tatsächlich gemessenen Zahlen sehr gut überein. Für wirklich exakte Berechnungen, insbesondere wenn Borsäure in größerer Konzentration vorliegt, kommt wohl nur die Rechnung mit Wirkungsfaktoren nach GEHLHOFF und THOMAS in Frage. Auch bei stark bleihaltigen Gläsern sind nach KARMAUS [53] die Abweichungen von der direkten Additivität erheblich. Der Dichtewert der Emails liegt bei durchschnittlich 2,5, bei bleihaltigen Emails entsprechend höher. Bei gasgetriebenen Emails hat DAWIHL [54] einen Wert von 2,3 gefunden. Die Bestimmung der Dichte erfolgt mittels Pycnometer in der allgemein bekannten Weise.

b) **Die Zugfestigkeit.** Sie ist definiert durch die Kraft, die das Zerreißen eines Stabes von 1 mm² Querschnitt herbeiführt. Die additive Berechnung nach WINKELMANN und SCHOTT erfolgt nach der Gleichung: $P = a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 \dots$ mit Hilfe der Faktoren in Tabelle 2.

Tabelle 2.

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

Davon sind die Zahlen für CaO und MgO sehr unsicher. Die Übereinstimmung von Rechnung und Messung bei Gläsern und Emails ist meist nicht gut. WINKELMANN und SCHOTT haben Differenzen zwischen Berechnung und Befund von 6—12 % festgestellt. Besser ist die Übereinstimmung mit den nach der Methode von GEHLHOFF und THOMAS aufgestellten Wirkungsfaktoren, die insbesondere auch dem eigentlichen Verhalten der Borsäure Rechnung tragen, deren Wirkungsfaktor ebenso wie bei der Dichte von einem positiven zu einem negativen Wert umschlägt. Die Reihenfolge der günstigen Wirkung auf die Zugfestigkeit ist (wirkungsgleiche Oxyde unterstrichen): CaO/B₂O₃ (nur bis etwa 15 %) BaO/Al₂O₃/PbO/K₂O/Na₂O/SiO₂/MgO/ZnO/Fe₂O₃. Die Idee des „Wirkungsfaktors“ im Sinne GEHLHOFFS hat HALL [55] auf verschiedene Glastypen ausgedehnt. Er hat seine Grundglasuren in mehrere Gruppen eingeteilt und die Wirkungsfaktoren der Oxyde für jede einzelne Gruppe festgelegt. Die Zugfestigkeiten für Gläser liegen zwischen 7 und 9 kg [56].

Für Grundemails haben vor kurzem ANDREWS und COFFEEN [57] Zugfestigkeitswerte von 30·32 kg/mm² gefunden. Es bleibt abzuwarten, ob diese hohen Werte von anderer Seite ihre Bestätigung finden. Wahrscheinlich sind sie unter Bedingungen zustande gekommen (sorgfältige Kühlung usw.), die in der Praxis der Emailtechnik nur sehr selten bestehen. Die Bestimmung der Zugfestigkeit erfolgt mittels Zerreißmaschine an Stäben oder Fäden aus dem betreffenden Email.

Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Zugfestigkeit/qmm von dem Querschnitt des Stabes nicht ganz unabhängig ist. Ferner ist aber auch zu bedenken, daß diese Zugfestigkeiten nicht unbedingt für das aufgebrannte Email Gültigkeit haben. Die Veränderungen während des Brennens und die innige Verbindung mit dem Eisen schafft hier besondere Verhältnisse, die sich wahrscheinlich in einer Erhöhung der Zugfestigkeit äußern [58].

c) Die Druckfestigkeit. Als Druckfestigkeit bezeichnet man diejenige Kraft, die einen Würfel des zu prüfenden Stoffes von 1 mm Kantenlänge zerdrückt. Auch die Druckfestigkeit läßt sich nach WINKELMANN und SCHOTT nahezu additiv aus den für die einzelnen Oxyde bestimmten Faktoren (Tabelle 3) berechnen:

Tabelle 3.

SiO ₂	1,23	MgO	1,1	Na ₂ O	0,02
As ₂ O ₃	1,00	Al ₂ O ₃	1,0	PbO	0,48
B ₂ O ₃	0,9	BaO	0,05	CaO	0,20
P ₂ O ₅	0,76	ZnO	0,6	K ₂ O	0,05

WINKELMANN und SCHOTT fanden Unterschiede von + 17 und — 11 % zwischen gemessenem und berechnetem Druckfestigkeitswert.

In neuerer Zeit haben PARMELEE und SHAW [59] noch den Einfluß des MgO und CaO, in verschiedenen Konzentrationen, auf die Druckfestigkeit untersucht. Dabei zeigte sich bei 5 % CaO ein deutlicher Höchstwert, während bei MgO bis 10 % Zusatz dauernde Steigerung der Druckfestigkeit besteht. Der Anstieg der Kurve verlangsamt sich von etwa 5 % MgO ab.

Nach GEHLHOFF und THOMAS ist die Reihenfolge der Wirkung der Oxyde auf die Druckfestigkeit (gleichwertige Oxyde unterstrichen): Al₂O₃/SiO₂/MgO/ZnO/B₂O₃/Fe₂O₃/BaO/CaO/PbO, Na₂O/K₂O. Ein Wirkungshöchstwert für B₂O₃ scheint bei dieser nicht zu bestehen. Die absolute Größe der Druckfestigkeit schwankt bei Gläsern zwischen 70 bis 125 kg [56]. Ebenso wie bei der Zugfestigkeit wird beim Email wohl auch die Druckfestigkeit durch eingelagerte Bläschen stark beeinflusst. Vor allem fällt aber bei Vergleich von Druckfestigkeit und Zugfestigkeit die große zahlenmäßige Überlegenheit des ersteren auf, und es ist bei der technischen Anwendung der Emails stets darauf zu achten, daß dieselben auf Druck und nicht auf Zug beansprucht werden.

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. Nach WINKELMANN und SCHOTT gelten für die Oxyde in verschiedenen Glasgruppen verschiedene Werte der Elastizitätsfaktoren. Die gleichen Beobachtungen hat auch HALL gemacht. In der Tabelle 4 sind die gefundenen Werte verschiedener Autoren zusammengestellt. Als Reihenfolge der Oxyde in bezug auf elastische Wirkung geben WINKELMANN und SCHOTT

Tabelle 4. Elastizität.

	WINKELMANN u. SCHOTT			WINKELMANN und SCHOTT allgemeine Werte	MERNAGH [60]	CLARKE und TURNER [61]	FETTEROLF und PARMELEE [62]	HALL [55]
	Silikat-Gläser	Bleifreie Boro-silikate	Blei-haltige Boro-silikate					
SiO ₂	70	70	70	65	70	60	—	60
B ₂ O ₃	—	60	25	20	60	80	—	160—40
ZnO	52	100	—	15	100	100	80	100
MgO	—	40	30	600	—	190	—	190
Al ₂ O ₃	180	150	130	160	100	100	—	100
BaO	—	70	30	100	70	75	55	75
Na ₂ O	61	100	70	100	100	53	35	53
K ₂ O	40	70	30	71	70	43	—	43
CaO	70	70	—	100	70	150	—	150
PbO	46	—	55	47	—	72	—	72—45
As ₂ O ₃	40	40	40	40	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	70	38	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	100

Tabelle 5. Elastizität.

Glasur Nr.	PbO	ZnO	BaO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	E beob.	E ber.	% Diff.
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
1	0,7	—	—	0,3	—	—	—	0,2	2,1	0,4	6030	6060	+ 0,5
2	0,35	—	—	0,20	—	0,20	0,25	0,28	2,1	0,5	6200	6750	+ 9
4	0,36	—	—	0,42	—	0,06	0,16	0,29	2,75	0,59	6500	6600	+ 2
6	—	—	0,06	0,13	0,28	0,27	0,26	0,69	3,93	1,29	5730	8620	+ 50
8	0,21	—	—	0,40	—	0,14	0,25	0,45	3,93	0,62	5900	7200	+ 22
10	—	0,03	0,44	0,25	0,04	0,12	0,12	0,17	2,0	—	6830	8810	+ 30

(Spalte 2...11 Zusammensetzung in Molen.)

an: ZnO/B₂O₃/PbO/SiO₂/K₂O/BaO/Na₂O/Al₂O₃. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Befund lag zwischen — 8 und + 9%, war also nicht schlecht. Wie weit aber auch gelegentlich die Werte auseinander liegen können, lassen Messungen von RIEKE und STEGER [63] an Glasuren erkennen, die in Tabelle 5 wiedergegeben sind. Die tatsächliche Elastizität der Glasuren ist demnach, bei komplizierter zusammengesetzten Gläsern, viel höher als sie durch Rechnung gefunden wird. GEHLHOFF und THOMAS haben auch für die Elastizität die spezifischen „Wirkungsfaktoren“ der einzelnen Oxyde bestimmt und festgestellt, daß K₂O bessere Elastizitätswerte als Na₂O ergibt, CaO, MgO sehr stark verschlechternd wirken, während Al₂O₃ eine mittlere Stellung einnimmt. Vor allem wirkt B₂O₃ bis 15% Zusatz verschlechternd und von diesem Punkt ab verbessernd auf die elastischen Eigenschaften. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Befund und der Rechnung mittels Wirkungsfaktoren nach GEHLHOFF und THOMAS ist (wenigstens bei dem gerechneten Beispiel) besser und beträgt rund + 5%. Für die Berechnung des Elastizitätsmoduls der Emails fehlt auch heute

noch die Nachprüfung der Additivität, ferner die Kenntnis der Faktoren für die im Aufbau des Emails so wichtigen Fluoride.

Einige Bestimmungen wurden von DANIELSON und SWEELY [64] und in neuerer Zeit von HARRISON, SHELTON und WADLEYGH [65] ausgeführt. Erstere fanden für den Elastizitätsmodul Zahlen zwischen 7100 und 13400 kg, letztere für stark feldspat- und kryolithhaltige Emails. Diesem Befund widerspricht aber bezüglich der Wirkung des Feldspats die Angabe HARRISONS und seiner Mitarbeiter, daß der Ersatz des Quarzes durch Feldspat eine Erniedrigung des Elastizitätsmoduls von 8320 auf 8230 kg bewirkt. Allerdings dürfte diese geringfügige Veränderung eher auf Streuung der Meßresultate zurückzuführen sein. Im allgemeinen wird der Modul der Emails immer höher sein (etwa in der Größenordnung von 8000...9000 kg), als insbesondere derjenige der Glasuren, weil man bei Emails aus Gründen der Billigkeit mehr Gebrauch von dem schlecht elastischen Na_2O , an Stelle des besser elastischen K_2O macht. Merkwürdig niedrige Moduli (4950...7480 kg/mm²) hat in letzter Zeit ANDREWS [66] angegeben. Die rechnerische Erfassung der Elastizität eines Emails ist also wohl fast immer sehr unsicher, allenfalls ist sie zum Vergleich an sich nahe verwandter Flüsse anwendbar [67]. Will man also in der Beurteilung der elastischen Eigenschaften sicher gehen, so empfiehlt sich stets ihre direkte Bestimmung mittels einer in der Literatur [68] beschriebenen Methoden.

Eine rechnerische Erfassung der Elastizität aufgebrannter Emails ist natürlich noch unsicherer, da die Fritten sich beim Aufbrennen zunächst chemisch stark verändern. Grundemails nehmen Eisenoxyde in großer Menge und in verschiedener Oxydationsstufe auf, ferner Mühlenzusätze. Deckemails nehmen Trübungsmittel usw. in den glasigen Verband auf. Sie werden ferner gegenüber den ursprünglichen Fritten, teils durch absichtliche Zusätze (Quarz, Trübungsmittel, Farbkörper), teils durch Ausscheidung von Gasbläschen heterogen und dadurch in bezug auf elastische Eigenschaften unübersichtlich. Aber trotz dieser zahlreichen Unsicherheitsfaktoren ist die Kenntnis der Elastizität eines Emails im Interesse seiner Haltbarkeit in Verbindung mit dem Emailträger von großer Wichtigkeit; denn die Elastizität muß nicht nur die durch den unvermeidlichen Unterschied der Wärmeausdehnung bedingten Spannungen, sondern auch die bei mechanischer Beanspruchung auftretenden zusätzlichen Kräfte aufnehmen und unschädlich machen. Infolgedessen muß man beim Aufbau von Emails für jeden Zweck stets auch die Elastizität derselben berücksichtigen und sich wenigstens über deren ungefähre Höhe Rechenschaft geben können, wenn man Mißerfolge, insbesondere beim Arbeiten in größerem Maßstabe, ausschließen will.

e) **Die Biegefestigkeit.** Die elastische Dehnung eines Körpers wird nach oben abgeschlossen durch die Elastizitätsgrenze. Über diese ist bei Emails nichts bekannt. Es ist anzunehmen, daß kurz oberhalb derselben der Bruch erfolgt. Hat man das Email beim Biegen elastisch so überanstrengt, daß es zum Bruch kommt, so spricht man von Biegefestigkeit. Es ist nicht bekannt, ob man auch bei dieser von einer

additiven Eigenschaft sprechen kann. Praktische Bedeutung hat sie besonders bei emaillierten Schildern, großen Herdplatten, Kühlschrankschrankteilen, die nicht selten durch die Montage auf Biegung beansprucht werden. DANIELSON und LINDEMANN [69] 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 ORTON [70] beschrieben. Nach KINZIE und PLUNKETT [71] zeigte sich bei Untersuchung der Biegefestigkeit, daß fast allein der Einfluß der Zusammensetzung des Emails für diese Eigenschaft bestimmend ist, und daß er so weit geht, daß Unterschiede bis zu 100% in der Biegefestigkeit auftreten, doch wird andererseits auch darauf aufmerksam gemacht [72], wie stark die Biegefestigkeit z. B. durch Oberflächenrisse herabgesetzt wird (42%). Auch die Schichtdicke, in welcher das Email aufliegt, ist von erheblichem Einfluß, derart, daß mit steigender Emailschichtdicke die Festigkeit beträchtlich fällt. Bei den Deckemails interessiert besonders die Frage des Einflusses des Trübungsmittels. Hier hat STUCKERT [73] festgestellt, daß Zinnoxid einen überragend günstigen, Ceroyd und die Antimoniate einen günstigen Einfluß auf die Biegefestigkeit des Emails ausüben. Aber auch äußere, scheinbar gar nicht mit dem Email zusammenhängende Umstände, wie die Luftfeuchtigkeit, beeinflussen die Bruchfestigkeit der Emails. Sie steigt bei manchen Emails mit zunehmender Trockenheit der Außenluft [74].

f) Die Härte. In der Emailindustrie wird der Begriff der Härte oft im Sinne der Schwerschmelzbarkeit verstanden und dahin gedeutet, daß „harte“ Emails widerstandsfähig gegen mechanische Beanspruchung und chemischen Angriff sind. Die wissenschaftliche Kennzeichnung 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 Werte für die Härte sind in der Festigkeitslehre unter der Bezeichnung „Brinell-Härte“, „Auerbach-Härte“, „Rockwell-Härte“ bekannt [75]. Nach AUERBACH ist die absolute Härte der Maximaldruck im Mittelpunkt der Druckfläche im Augenblick des Springens oder der bleibenden Deformation. Für die absolute Härte gilt dann: $H = 1/\pi \sqrt[3]{3/2 E'^2 \cdot F}$, wobei E' die Elastizität und F die Festigkeit darstellt.

In der Praxis, und zwar sowohl bei der Herstellung emaillierter Gegenstände als auch bei der Verwendung derselben bestehen keinerlei Beanspruchungsparallelen zu der rein statischen Belastung des Emails bei diesen Prüfverfahren. Diese waren darum auch kaum im Gebrauch, trotzdem grundsätzliche Bedenken gegen sie nicht bestehen und Schwie-

rigkeiten infolge der Sprödigkeit des Emails durch Abänderung der Brinell-Apparatur zu beheben wären. Erst vor kurzem haben HEIMSOETH und WEINIG [76] diese Prüfmethode eingeführt. Sie verwendeten ein „Dia-Testor“ genanntes Instrument, bei welchem eine Diamantpyramide unter bestimmter Druckwirkung auf das Email einwirkt, und bestimmen die Flächengröße der Druckfigur. Die sogenannte „Vickers-Härtezah!“ berechnet sich dann nach der Formel:

$$V = \frac{P \cdot 2 \sin 68^\circ}{A^2} = \frac{P \cdot 1,8554}{A^2} .$$

Die Reproduzierbarkeit der Messungen betrug $\pm 2\%$, die Größenordnung der Vickers-Härte ergab etwa $500 \cdots 600 \text{ kg/mm}^2$ mit einem Meßfehler von rund 4% . Aus zwei Reihen von Emails suchten nun HEIMSOETH und WEINIG das Gesetz der Additivität herauszuarbeiten und die Vickers-Härte aus den Faktoren der Einzeloxyde herzuleiten. Es ergab sich aber keine strenge Additivität. Wohl wirken die Oxyde in verschiedenen Emails — mit Ausnahme der Borsäure — in der gleichen Richtung, aber der „Wirkungsfaktor“ hängt doch (z. B. bei Al_2O_3 , K_2O) sehr stark von der Art des Grundglases ab. So ergeben sich z. B. bei zwei Emails die Faktoren:

Tabelle 6.

SiO_2	18,5	22,8
B_2O_3	— 3,6	5,2
Al_2O_3	85	13,1
Na_2O	—33	—50
K_2O	—24,5	— 8,1

Nach ihren „Härtefaktoren“, mit denen sie wahrscheinlich in viele Flüsse eingehen, geordnet, ergeben die emailbildenden Oxyde folgende Reihe:

Sb_2O_3	SiO_2	BeO	AlF_3	ZnO	TiO_2	Al_2O_3	SnO_2	ZrO_2	P_2O_5	CaF_2	NaF
31,9	22,8	22,8	22,8	17,7	17,7	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1
Li_2O	B_2O_3	CeO_2	MgO	BaO	PbO	CaO	Na_2O	K_2O	SrO	As_2O_3	
5,2	5,2	5,2	1,7	1,7	1,7	—1,7	—5,0	—8,1	—8,1	—11,0	

AUERBACH [77] hat die Reihenfolge für SiO_2 (3,32) und Al_2O_3 (10,2) umgekehrt gefunden wie oben, und zwar in der gleichen Härtefolge wie Quarz (Härte $308 \text{ kg/mm}^{-5/3}$) und Korund (Härte $1150 \text{ kg/mm}^{-5/3}$). Von den als Mühlenzusatz angegebenen Trübungsmitteln und sonstigen Stoffen, verändern SnO_2 und CeO_2 die Härte des Emails nicht, Zirkonoxyd und Natriummetaantimoniat erhöhen sie kräftig, auch die Zugaben von Quarz und Ton bewirken beim Eingehen in den Fluß kräftige Härtesteigerung.

g) Die Ritzhärte. Im Gegensatz zur oben beschriebenen statischen Härteprüfung wird bei der Ritzhärteprüfung die Beanspruchung der Emailoberfläche dynamisch durchgeführt. Mit bestimmter Belastung wird ein harter Körper (Stahl, Wolframkarbid, Diamant) über die Ober-

fläche des Glases oder Emails geführt und der dadurch entstehende Strich wird mit dem Meßmikroskop nach seiner Breite ausgemessen. Ein Instrument dieser Art ist der Ritzhärtemesser nach MARTENS, dessen Grundprinzip bei allen Ritzhärteprüfern gewahrt ist. In ihrer Größenordnung liegt die Ritzhärte des Emails in der Nähe der des chemischen Apparateglases oder der einer mittleren Steingutglasur [78]. Ritzhärteprüfungen an Gläsern und Emails haben insbesondere GEHLHOFF und THOMAS [79], PARMELEE und LYON [80], VIELHABER [81] und insbesondere KÖNIGER [82] ausgeführt. Beim Austausch von SiO_2 gegen B_2O_3 machten GEHLHOFF und THOMAS die Beobachtung, daß zunächst ein Anstieg bis etwa 15% B_2O_3 und dann wieder ein Abfall der Ritzhärte eintrat. KÖNIGER fand ein anfängliches Gleichbleiben und bei höheren B_2O_3 -Konzentrationen ein Abgleiten der Ritzhärte. Die Alkalioxyde bewirken stets einen kräftigen Abfall der Ritzhärte, und zwar bei Gläsern Na_2O stärker als K_2O , während bei den weicheren Emails beide Oxyde gleich stark verschlechternd wirken. Bei Vermehrung der Tonerde setzt ein kräftiger Härteanstieg ein, der bei 11% Al_2O_3 ein Maximum erreicht und dann einer Härteminderung Platz macht. Auch bei Flußspat zeigt sich bei 9% ein solcher Höchstwert der Ritzhärte. Der Einfluß der als Mühlenzusatz gegebenen Trübungsmittel ist derart, daß eine Härtesteigerung in Richtung SnO_2 — CeO_2 — TiO_2 zu NaSbO_3 eintritt. Bei NaSbO_3 tritt mit höherem Zusatz ein Absinken der Härte ein (durch das in die Fritte eingehende Na_2O). Bei eingeschmolzenem Trübungsmittel treten weit stärkere Härtesteigerungen ein als bei Mühlenzusatz. Im allgemeinen stimmt die Reihenfolge, in der die Emailbildner auf die Ritzhärte einwirken, mit der überein, wie sie HEIMSOETH und WEINIG bei der Prüfung der „Vickers-Härte“ gefunden haben. Ebenso wie man bei der statischen Härteprüfung gelegentlich mit Streuwerten infolge Ungleichmäßigkeit der Emailoberfläche rechnen muß, findet man auch, wie VIELHABER beobachtet hat, bei der Ritzhärteprüfung oft beträchtliche Härteunterschiede in der Emailoberfläche infolge unterschiedlich eingeschmolzener Mengen von Mühlenzusätzen.

In engster Beziehung zur Härte des Emails steht seine Abnutzbarkeit durch mechanische Einflüsse [83], Scheuern, Bürsten usw. Die Prüfverfahren zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen den mechanischen „Abrieb“ sind der praktischen Behandlung nachgebildet und bemühen sich in der Hauptsache, diese Beanspruchung gleichmäßig und genau reproduzierbar zu gestalten. Die zahlreichen Vorschläge lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: 1. Abnutzungsprüfung auf trockenem Wege, 2. Abnutzungsprüfung auf nassem Wege [84].

Zu ersterer gehören die Vorschläge, losen Sand [85], das Sandstrahlgebläse [86] oder die Sandschleuder [87] unter genau festgelegten Bedingungen zu benützen. Auch einen Vorschlag von FRANKE [88], den Sand durch einen Regen von Schrot-

körnern zu ersetzen, könnte man hierher zählen. Aber gegen den Sand als alleiniges und loses Abriebmittel müssen doch gewisse Bedenken erhoben werden, dahingehend, daß in der Praxis neben losem Schleifmaterial auch die Reibung der Emails mit festen Körpern in Rechnung zu stellen ist. In gewissem Grade trägt dieser Tatsache das Verfahren von SHARTSIS und HARRISON [89] Rechnung, die auf einer glasierten Oberfläche ein Gemisch von feinem Schleifpulver (Feldspatmehl) mit Gewichtskugeln rütteln lassen. Bei der zweiten Prüfungsart ist neben Schleifpulver und festen reibenden Körpern, wie Stäbe oder Mahlkugeln, auch noch Wasser oder eine andere Flüssigkeit zugegen. Hierher gehören Mahlproben, d. h. die Verfahren, innen emaillierte Hohlkörper nach Art der Mahlbüchsen, entweder mit Porzellankugeln oder Sand oder beiden zugleich eine gewisse Zeitlang auszumahlen wie dies KINZIE [90] beschreibt, oder aber den Mahlprozeß nach einer gewissen Umdrehungszahl zu unterbrechen. Zum anderen ist hier auch als Beispiel eines Schleifverfahrens die Bestimmung des Abriebs nach KIEFFER und WETTIG [91] zu nennen. Nach dieser Prüfmart rotieren glasierte ebene Platten unter gleichmäßig belasteten Kupferstäben und werden dabei mit Glycerin und Sinterkorund abgeschmirgelt. Als Maß des Abriebs dient bei allen Verfahren entweder der nach einer gewissen Zeit, z. B. 10 Minuten, entstandene Gewichtsverlust oder aber der nach einer bestimmten Zeit eingetretene Glanzverlust. Der Gewichtsverlust betrug nach KINZIE bei Ausmahlung mit Porzellankugeln nach 40 Stunden 0,075 bis 0,180 g/dm² (etwa 0,7···1,5 Gew. % des Emails), während bei Prüfung nach SHARTSIS und HARRISON nach einer bestimmten Schüttelzeit ein hartes Blechemail noch 70 %, ein weiches Gußemail (bleihaltig) noch 20 % seines ursprünglichen Glanzes behielt. Als Maßstab kann bei letzterem Verfahren auch die Anzahl der Rüttelstöße dienen, durch welche verschiedenartige Emails auf einen Restglanz von 50 % herabgesetzt werden. Dies Verfahren würde dann der Bestimmung der „Halbwertszeit“ entsprechen, die wir ja bei zahlreichen Stoffen als Maßstab für ihre Lebensdauer benützen. Diese Herabsetzung des Glanzes auf 50 % erfolgte bei dem beschriebenen Verfahren von SHARTSIS und HARRISON bei Email mittlerer Härte nach 5500, bei weichem Email nach 3400, bei Lackemail nach 400 Rüttelstößen. Auch die Abschleifbarkeit der Emails wird durch die Mühlenzusätze beeinflusst [92].

h) Die Schlagfestigkeit. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Eigenschaften, die alle das Verhalten des Emails in einer bestimmten Richtung festlegen, ist die Schlagfestigkeit, gelegentlich auch Stoßfestigkeit genannt, ein ausgesprochener Eigenschaftskomplex. Zum mindesten wirken hier mehrere Eigenschaften zusammen: die Oberflächenhärte, die Elastizität, die Druckfestigkeit des Emails und die Haftfestigkeit desselben auf der Metallunterlage. Die Schlagfestigkeit ist eine der in der Praxis — meist unfreiwillig — eintretenden Beanspruchung emaillierter Gegenstände nachgebildete Prüfweise. Man versteht darunter den Widerstand, den das Email der Wucht einer aus bestimmter Höhe herabfallenden Stahlkugel oder eines Pendelhammers entgegensetzt. Die aus der Wucht des Einzelschlages und der Anzahl der Schläge ermittelte Wertziffer gibt ein Maß für die Größe der Beanspruchung. Die Art des Abspringens, ob in großen Schollen oder kleinen Splintern, läßt Vergleiche zwischen verschiedenen Emails durchführen und gestattet die Beurteilung der jeweiligen Güte. Die Bestimmung

der Schlagfestigkeit nach der Pendelprobe ist heute so gut wie völlig aufgegeben. Der von KINZIE beschriebene Kugelfallapparat, von VIELHABER [93], BEYERLEIN [94] und besonders von LEMME, SALMANG und BRINK [95] verbessert und gut ausprobiert, besitzt heute die weiteste Verbreitung. In neuerer Zeit hat STUCKERT [96] auch den Schlaghärteprüfer von SCHWARZ (Abb. 6) nach entsprechender Anpassung an den speziellen Zweck, in die Emailindustrie eingeführt. Alle benutzten Fallprüfer müssen die Veränderung der anzuwendenden Schlagwucht gestatten, sei es bei gleichbleibender Fallhöhe durch Auswechslung der Kugel oder des Fallbärs, oder bei gleichbleibendem Fallgewicht durch Variation der Fallhöhe. Die Schläge auf das Email müssen in jedem Fall so hart ausgeführt werden, daß sie durch die Elastizität des Emails nicht mehr aufgefangen werden, sondern dessen Bruchgrenze überschreiten. LEMME, SALMANG und BRINK verwendeten eine polierte Stahlkugel von 40 mm Durchmesser und 258 g, die sie durch eine Messingröhre von 41 mm lichtigem Durchmesser mit Fallhöheränderung von jeweils 5 cm fallen ließen. STUCKERT verwendet auswechselbare Fallbären von $\frac{1}{4}$ bis 1 kg, die eine Stahlkugel von 6 mm Durchmesser in das Email hineintreiben. Besondere Sorgfalt ist in allen Fällen auf das glatte Auflegen der Emailproben zu legen, ferner bei der Kugelfallmethode darauf, daß alle Schläge auf die gleiche Stelle der Emailoberfläche treffen, ferner darauf, daß der Kugel beim Auslösen keine Drehung erteilt wird, weil sich ein Drehmoment auf Größe und Gestalt der Aufschlagfläche stark und unkontrollierbar auswirkt. Die Beurteilung der Schlagfestigkeit erfolgt bei LEMME und seinen Mitarbeitern durch die vereinigte Wucht mehrerer Schläge in dem Moment, wo die erste Emailabsplitterung eintritt, während STUCKERT schon den ersten Schlag so hart führt, daß eine richtige Zertrümmerung der Emailsicht auf einer kreisförmigen Fläche eintritt, deren Größe mittels Meßlupe ausgemessen werden kann und ein Maß für die Schlagfestigkeit des Emails ergibt. Wichtig ist auch bei der Vornahme der Proben die Blechstärke, auf die man das Email aufbrennt. Sie soll nach VIELHABER [97] entweder unter 0,5 oder über 2,0 mm liegen. Auch HOLSCHER [98] hat über die Zusammenhänge von Schlagfestigkeit, Blechstärke und Dicke der Emailsicht Angaben gemacht.

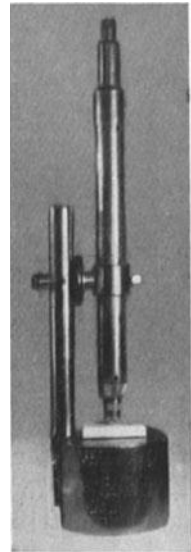


Abb. 6.
Schlaghärteprüfer
nach v. SCHWARZ-
STUCKERT in der für
Email gebräuch-
lichen Form.

Ein Zusammenhang zwischen Schlagfestigkeit und Zusammensetzung der Emails ist gerade wegen der schon eingangs erwähnten Komplexität der Schlag-

festigkeit nicht zu geben. Nur die Tatsache steht fest, daß von den Mülentrübungs-
mitteln das Zinnoxid einen verbessernden Einfluß auf die Schlagfestigkeit der
Emailflüsse ausübt [99]. Nach den Angaben von E. P. 501210 soll auch die Ein-
lagerung von Glimmer in das Email seine Schlagfestigkeit erhöhen. Dies würde
dafür sprechen, daß gewisse Ungleichmäßigkeiten in der Emailsicht unter Um-
ständen sogar einen günstigen Einfluß auf die Schlagfestigkeit ausüben. Sicher-
lich gilt dies aber nicht allgemein. Bei Glas ist andererseits bekannt [100], daß
Kristallisationen, Gispn und sonstige Ungleichmäßigkeiten einen nachteiligen
Einfluß auf die Schlagfestigkeit ausüben. Es ist daher anzunehmen, daß auch
bei Emails möglichste Gleichmäßigkeit vorteilhaft ist. Jedenfalls steht fest, daß
große Bläschen, wie sie z. B. kurz vor dem „Aufkochen“ der Emails erscheinen,
der Schlagfestigkeit äußerst abträglich sind.

Die Schlagfestigkeit der Emails ist nicht an allen Stellen gleichmäßig.
An den Rändern und Wülsten, wo ein Schlag keine elastischen Schwin-
gungen auslösen kann und wo die das Email abstoßenden Kräfte hohe
Werte annehmen, bedarf es viel geringerer Schlagwucht, um das Email
zu zerstören, als in der Mitte großer Flächen. LEMME und seine Mit-
arbeiter erhielten z. B. an Gußstücken:

	Für die Fläche mkg	Für den Wulst mkg
1. Bei schlechthaftendem Email (Gußemail)	0...0,23	0...0,05
2. Bei normalhaftendem Email	0,23...0,45	0,05...0,10
3. Bei sehr gut haftendem Email	> 0,45	> 0,1

STUCKERT konnte feststellen, daß bei Schilderemails in der Nähe des
Randes 0,075 mkg Schlagwucht noch ertragen wurden, während auf
dem Scheitel der Bombierung das Email bei dieser Schlagenergie in
großen Schollen absprang. Auch die Art des Abspringens ist verschieden,
für die einzelnen Emails ganz charakteristisch, und läßt Schlüsse auf
die Güte der Emaillierung zu, wie STUCKERT eingehend erörtert hat.
Bei Blechemails fordert ein russischer Normungsvorschlag [101], daß bei
einem Schlag von 0,5 mkg noch keine Haarrisse, bei 1,0 mkg noch keine
Aussplitterung eintreten soll. SCHEFFEL [102] wies auch noch auf den
Einfluß der Zeit bei diesen Bestimmungen hin, derart, daß auch bei
schwächeren Schlägen durch elastische Nachwirkungen die Abspreng-
ungen erst nach längerer Zeit eintreten können.

2. Thermische Eigenschaften.

a) Die spezifische Wärme. Man versteht darunter die Wärmemenge
in cal, die zur Erhöhung der Temperatur von 1 g Email um 1° C
aufgewendet werden muß. Direkte Messungen liegen bei Email nicht
vor, dagegen bestehen solche an Gläsern. WINKELMANN [103] hat eben-
falls bei vielen seiner Gläser Additivität aus den von REGNAULT [104]
und von ihm selbst bestimmten Werten der Einzeloxyde festgestellt.

Bei Email fehlen vor allem die Zahlen für die Fluoride. Nach neueren Messungen von WAGNER und SCHWIETE [105] ergeben sich für technische Gläser Werte in der Größenordnung von 0,20 bis 0,30 cal, während MAURACH [106] mit Werten von 0,32 cal zwischen 0° und 1400° rechnet. Die spezifischen Wärmen der Emails liegen ungefähr in der gleichen Größenordnung. Ihre Kenntnis kann gelegentlich zur Berechnung des Nutzeffektes von Schmelzöfen von einiger Bedeutung sein.

b) **Die Wärmeleitung.** Fließt ein Wärmestrom von Q cal durch eine Platte vom Querschnitt q cm² und der Dicke l cm, so gilt bei einer Temperaturdifferenz der Endflächen von Δt °C die Gleichung

$$Q = K \cdot \frac{q \Delta t}{l},$$

wobei K eine Stoffkonstante bedeutet und die in der Zeiteinheit durch einen Würfel von 1 cm³ bei einer Temperaturdifferenz von 1° C fließende Wärmemenge darstellt.

WINKELMANN [107] hat für die Wärmeleitfähigkeit eines Glases auf Grund des Additivitätsgesetzes die Gleichung aufgestellt:

$$1/K = (b_1/K_1 + b_2/K_2 + b_3/K_3 + \dots) \cdot 1/100$$

und K aus den Volumprozenten der glasbildenden Oxyde (b_1, b_2 usw.) und ihren „Faktoren“ berechnet. Die Volumprozent der Oxyde berechnete er aus den Gewichtsprozenten (a_1, a_2, \dots) und den spezifischen Gewichten der Oxyde. RUSS [108] hat auf Grund seiner Wärmeleitfähigkeitsmessungen an einer großen Anzahl von Gläsern für die Einzeloxyle folgende Faktoren errechnet:

Tabelle 7.

Oxyd	1000 K	Oxyd	1000 K	Oxyd	1000 K
SiO ₂	3,33	Fe ₂ O ₃	1,528	PbO	0,850
B ₂ O ₃	2,704	ZnO	1,155	BaO	0,844
MgO	2,295	CaO	1,135	K ₂ O	0,746
Al ₂ O ₃	1,600	Na ₂ O	0,935		

Die Reihenfolge, in der die Oxyde wirken, ist aus der Tabelle gut zu ersehen. Die Wärmeleitfähigkeit zeigte sich bei fast allen Gläsern als additive oder nahezu additive Eigenschaft. Die größten Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten betragen nach RUSS $\pm 1,76\%$.

Bei den Emails ist die Wärmeleitfähigkeit nicht nur für die Verwendung emaillierter Geschirre, z. B. der Kochgefäße, im Vergleich zu Gefäßen aus Metall von Wichtigkeit. Sie besitzt auch eine gewisse Bedeutung für die „Wärmefestigkeit“, wenn auch in dieser Beziehung noch keine genaueren Angaben bestehen. Schlechte Wärmeleitfähigkeit kann unter Umständen schon während der Fabrikation der Emailwaren zu Fehlern führen. Vollzieht sich z. B. Abkühlung der Oberfläche infolge zu langsamen Nachströmens der Wärme aus dem Inneren zu

rasch, so kann es in der Oberflächenschicht zu Beanspruchung des Emails auf Zug und damit zum Reißen der Schicht kommen. Bei der Konstruktion technischer emaillierter Apparaturen spielt aber auch die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit zur Berechnung des Wärmeflusses und damit der Wärmeökonomie eine unmittelbare Rolle. Solche direkten Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit an emaillierten Kochbechern hat DAWIHL [109] vorgenommen, nachdem bereits KARMAUS [110] und BELL [111] mehr qualitative Vergleichsversuche ähnlicher Art durchgeführt hatten. Die Versuche von DAWIHL ergaben bei den aufgebrannten Emails gut reproduzierbare Werte für die spezifische Wärmeleitfähigkeit und bei 40° einen Wert von $1000 \lambda = 2,533 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, bei 875° Emailbrenntemperatur. Die Hauptquelle der Unstetigkeit der gemessenen Werte war die Durchsetzung der Flüsse mit Bläschen, deren Menge von der Einbrennzeit und Einbrenntemperatur der Emails stark abhing. Diese Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Gehalt der Emails an Gasbläschen war besonders deutlich, wenn die Blasenbildung durch Zusatz wechselnder Mengen Methylenblau mit Absicht durchgeführt wurde. Es ergab sich dann folgende Tabelle:

Tabelle 8.

Zusatz an Methylenblau %	Raumgewicht des Emails	λ (bei 40° C)	Emailbeschaffenheit
0,0	2,48	0,0028	normal
0,05	2,45	0,0026	stärker blasig
0,2	2,40	0,0025	viele feine Blasen
0,7	2,32	0,0019	wenig Glanz, etwas schaumig
1,5	2,20	0,0011	schäumig

Die Einwirkung dieses Porenraumes auf die Größe der Wärmeleitfähigkeit ist also derart, daß sie den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Emails meistens vollständig überdeckt. Als Mittelwert der Wärmeleitfähigkeit von Geschirremails, die unter verschiedenen Aufbrennbedingungen hergestellt waren, kann die spezifische Wärmeleitfähigkeit von 0,0027 gelten. Zum Vergleich sei die Wärmeleitfähigkeit einiger Metalle angegeben. Sie beträgt bei Zimmertemperatur für Eisen: 0,1550, Kupfer: 0,8950, Aluminium: 0,4804. Demgegenüber ist also Email ein „Wärmeisolator“, und es nimmt nicht weiter Wunder, daß man in der Literatur auch Vorschlägen [112] begegnet, emaillierte Platten an Stelle von richtigen Isolierstoffen als wärmeisolierendes Material zu verwenden. Andererseits ergeben sich aber beim Vergleich von Kochzeiten und Energieverbrauch (berechnet auf 1 Liter Frischwasser von 15° · 100° C) auf elektrischen Kochgeräten für emaillierte Kochgeschirre außerordentlich günstige Verhältnisse, was besonders aus der einer Arbeit von KARMAUS entnommenen Tabelle ersichtlich ist:

Tabelle 9.

Nr.	Baustoff	Schutzüberzug und Bearbeitung auf der Oberfläche	Wandstärke mm	Erwärmungszeit min	Wirkungsgrad %
1	Stahl . . .	beiderseits emailliert	1,8	9,31	86,0
2	Eisenblech.	innen verzinkt, außen lackiert	0,65	9,34	85,7
3	Stahl . . .	innen nickelplattiert, außen oxydiert	1,8	9,41	84,5
4	Kupfer . .	innen verzinkt, außen poliert	0,6	9,44	84,2
5	Aluminium	innen geschmirelt, außen poliert	3,0	9,45	84,0
6	Stahl . . .	beiderseits nickelplattiert	0,75	9,51	83,2
7	Aluminium	innen geschmirelt, außen poliert	1,5	9,55	82,5
8	Aluminium	innen geschmirelt, außen poliert . .	0,8	10,07	80,1
9	Porzellan .	innen glasiert, außen braun gefärbt	4,4	10,42	70,0

Dieses günstige Abschneiden kommt daher, daß das Email gegenüber dem Metall den Wärmeübergang zum Wasser zwar behindert, andererseits aber auch die Wärmeableitung der nicht von der Heizquelle berührten Flächenteile stark herabsetzt, so daß schließlich sogar gegen Kupfer und Aluminium ein etwas besserer Heizeffekt zustande kommt. Ähnliche Verhältnisse hat auch SCHÄFER [113] festgestellt.

Die Apparatur zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit muß die Bedingung erfüllen, daß stets Gleichgewicht zwischen erzeugter und abströmender Wärmemenge besteht. Entweder muß sowohl die erzeugte wie auch die abströmende Wärme sowie der jeweilige Temperaturunterschied stets genau aufgezeichnet werden, oder es muß das Gleichgewicht derart eingestellt sein, daß die gesamte in der Zeiteinheit erzeugte Wärme restlos wieder abströmt. In diesem Falle ist Δt , der Temperaturunterschied, der maßgebliche Meßfaktor neben der durch elektrische Heizung ständig in gleichem Umfang erzeugten Wärmemenge.

DAWIDL hat dieses gleichmäßige Abströmen der Wärme dadurch herbeigeführt, daß er das mit Paraffinöl fast gefüllte Emailgefäß in einen Thermostaten einstellte und durch eine im Paraffinöl liegende Spirale so lange heizte, bis die Temperatur im Emailgefäß konstant blieb. War diese T_1 , die Temperatur des Thermostaten T_2 , q die vom Wärmestrom durchflossene Fläche, l die Stärke der Emailschicht und t die Zeit, während der die Wärmemenge abströmt, so gilt:

$$Q = K \cdot (T_1 - T_2) \cdot q \cdot t / l,$$

wobei $Q = 0,24 \cdot E \cdot J \cdot t$ bedeutet.

c) Die Schmelzbarkeit. Gläser haben bekanntlich keinen festen Schmelzpunkt, sondern gehen kontinuierlich aus dem spröden in den zähflüssigen und dann in den dünnflüssigen Zustand über. Das wesentliche Kennzeichen dieses Überganges ist die stets fallende Zähflüssigkeit. Die „Schmelzbarkeit“ stellt also nur einen bestimmten Punkt oder eine Strecke der Viskositätskurve dar, wo die von außen wirkenden Kräfte, z. B. die Schwerkraft, ein Gleiten der Moleküle unter Veränderung der Form eines bestimmten Probekörpers herbeiführen. Dieser Auffassung

gemäß wird die „Schmelztemperatur“ der Temperatur gleichgesetzt, bei der z. B. ein kegelförmiger Emailkörper das Seger-Phänomen zeigt.

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 Mehrstoffsyste m e 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 Mehrstoffsyste m en 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 sehr gut stimmen, 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 Bestandteile 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 SEYFERT [114] die rechnerische Beurteilung der Schmelzbarkeit der Emails durchzuführen. STALEY [115] 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 Einzeloxyde multipliziert. Der Quotient aus der Summe der Produkte zwischen den sogenannten feuerfesten Oxyden und der Produktsomme der Flußmittel ergibt den „Feuerfestigkeitswert“. Als Einzelfaktoren gelten für die verschiedenen Oxyde folgende Zahlen:

Tabelle 10.

$\text{SiO}_2 = 1$	}	feuerfeste Oxyde	$\text{CaO} = 0,5$	$\text{ZnO} = 1$	}	Fluß- mittel
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$			$\text{Na}_2\text{O} = 1,0$	$\text{B}_2\text{O}_3 = 1,25$		
(Feldspat = 0,67)			$\text{MgO} = 0,5$	$\text{CaF}_2 = 1,0$		

Es bedeutet nur eine Modifizierung der STALEYSchen Methode, wenn VIELHABER [116] von den Ausgangsmaterialien ausgehend, den reziproken Wert der Feuerfestigkeit, die sogenannte „Schmelzbarkeit“ der Emails berechnet.

Eine experimentelle Nachprüfung der Feuerfestigkeit der Emails auf Grund der STALEYSchen Faktoren wurde ermöglicht durch die von ZSCHIMMER und LEONHARDT [117] 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 DEURVORST [118] für zwölf Grundemails die Schmelzbarkeit bestimmt. Die gemessenen Temperaturen des Erweichungsbeginnes der Kegel (t_1) und die Tempe-

raturen des Seger-Phänomens (t_2) bei einer Heizgeschwindigkeit von annähernd 5° je Minute hat DEURVORST sowohl tabellarisch wie auch graphisch wiedergegeben (Abb. 7 u. 8).

Der Unterschied zwischen der Temperatur der völligen und der beginnenden Deformation kann als ungefährer Maßstab für die Größe des „Erweichungsintervalls“ des betreffenden Emails dienen. Er lag bei den untersuchten Emails zwischen $42 \dots 65^\circ \text{C}$ bei einer Temperatur des Seger-Phänomens von $626 \dots 655^\circ \text{C}$. Die graphische Darstellung der

DEURVORSTschen Messungen läßt zunächst einmal auch fast völlige Parallelität der Kurvenzüge der Seger-Temperatur wie auch der Deformationstemperatur erkennen. Nur einige Fritten machen davon eine Ausnahme. Trägt man die auf Grund der STALEYSchen Faktoren errechneten Feuerfestigkeitswerte kurvenmäßig auf, so ergibt sich eine angenäherte Übereinstimmung der Kurven, die sich noch verbessert, wenn man CaO nicht als Flußmittel, sondern als feuerfesten Bestandteil rechnet und ihm den Faktor 2 zu-

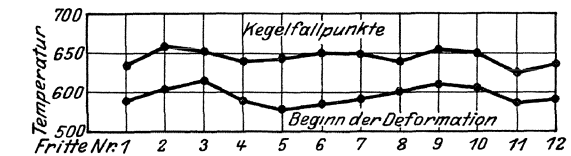


Abb. 7.

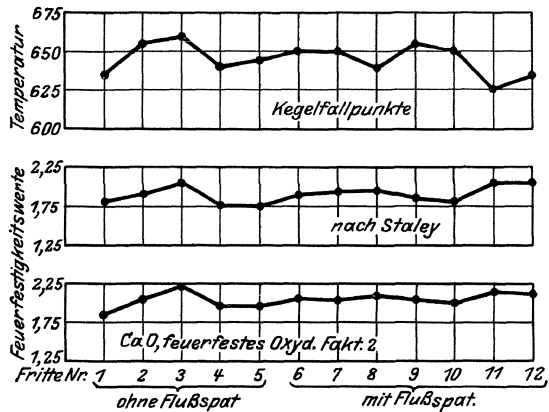


Abb. 8.

Abb. 7 und 8. Kegelfallpunkte verschiedener Emails nach DEURVORST.

teileren Abweichungen ergeben sich besonders bei den flußspathaltigen Fritten. Wichtig ist bei dieser Kegelfallmethode ebenso wie bei jeder anderen Bestimmungsart der Schmelzbarkeit die Einhaltung eines stets gleichmäßigen Temperaturanstieges, ferner einer gleichen Korngröße der gepulverten Emails. Wir werden später an einem Beispiel den großen Einfluß geringer Korngröße auf die Schmelzbarkeit sehen. Im Grundgedanken der Kegelfallmethode ähnlich ist die in Amerika vielfach noch übliche „Knopfprobe“, obwohl dort als Norm die Kegelfallmethode gilt [119]. An die Stelle des Kegels tritt ein aus Emailpulver gepreßter Zylinder oder eine Kugel. Das Seger-Phänomen wird durch das Ausfließen der Probe zu einem flachen knopfförmigen Schmelzkuchen ersetzt. Allerdings erfolgt das Niederschmelzen bei der Einbrenntemperatur des Emails. Als Maß für die Schmelzbarkeit dient der nach bestimmter Schmelzzeit erzielte

Durchmesser des Knopfes im Vergleich zu dem eines Standardemails. Als besonders vorteilhaftes Bezugssystem von allgemeiner Gültigkeit für jede Art der Schmelzbarkeitsbestimmung hat DAWIHL [120] die Seger-Kegel an Stelle des Thermoelements vorgeschlagen. Der Vorschlag scheint aber im Hinblick darauf, daß man heute alle Emails mit Thermo-Elementen und nicht mit Seger-Kegeln ausbrennt, nicht zeitgemäß.

Neben den genannten Methoden bestehen noch einige weitere Verfahren zur Bestimmung der Schmelzbarkeit. Nach der Definition derselben ergibt sich zunächst, daß es sich um den Fluiditätszustand des Emails handeln muß, der in der Nähe des Erweichungspunktes eintritt. Infolgedessen können alle die sprunghaften Änderungen, welche die verschiedensten Eigenschaften im Transformationsgebiet der Gläser durchmachen, auch als Kennzeichen der beginnenden Erweichung und damit als Kriterium für die Schmelzbarkeit dienen. So haben z. B. PARMELEE und SHAW [121], HARRISON und SWEQ [122] den Umkehrungspunkt der Ausdehnungskurve als die Temperatur der Schmelzbarkeit angegeben. SCHMIDT sowie RENCKER [123] haben als Schmelztemperatur diejenige angegeben, bei der ein zur Viskositätsmessung dienender Quarzstab 1 mm tief in der Zeiteinheit in die Schmelze einsinkt. Nach ihren Angaben soll die so ermittelte Temperatur etwa 100° unter der eigentlichen „Erweichungstemperatur“ liegen. Die Verarbeitungstemperatur soll für das betreffende Email ungefähr 300° über der „Schmelztemperatur“ sein.

Es ist neben der Kenntnis des unter der Bezeichnung „Schmelzbarkeit“ laufenden kurzen Stückes der Viskositätskurve häufig von Interesse, auch den weiteren Verlauf der Zähigkeit des Emails ge-

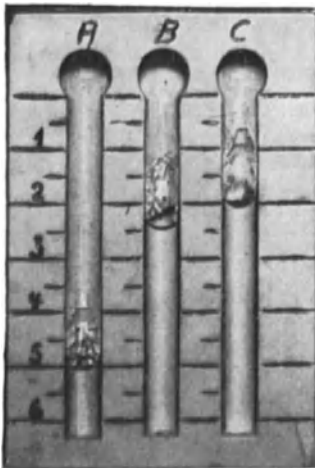


Abb. 9. Rinnviskosimeter
nach ENDELL und WENS.

nauer zu kennen, da wir daraus Schlüsse über das Ausfließen, die Benetzungsfähigkeit des Emails ziehen können. Eine solche „Fließbarkeits“bestimmung ist z. B. die Methode der Schmelzbarkeitsbestimmung von KINZIE [124], der das betreffende Email erst auf einer waagerechten, emaillierten Fläche bei der richtigen Brenntemperatur ausschmelzen läßt und das Blech dann im Ofen senkrecht stellt. Die Fläche des entstehenden Emailflusses — planimetrisch ausgemessen — im Vergleich zu der eines Standardemails dient als Maß für die Fließbarkeit. Hierher gehören auch alle „Schmelzbarkeits“bestimmungen mittels Rinnplatte oder Schmelzblock, wie sie z. B. RIEKE und TANNE [125], LAMPMAN [126],

HARRISON und SWEQ [122] beschrieben haben (Abb. 9). Sie alle geben uns ein verfeinertes Mittel in die Hand, ein weiteres Stück der Viskositätskurve und damit das Fließverhalten der Emails auch bei seinen Verarbeitungstemperaturen kennenzulernen.

Über den Zahlenwert der Viskosität einiger Emails bei verschiedenen Punkten der Erweichungskurve haben HARRISON, STEPHENS und SHELTON [127] Angaben gemacht. Die Viskositäten waren naturgemäß bei den untersuchten Grund- und Deckemails je nach deren Zusammensetzung äußerst verschieden. Bei allen war aber der Temperaturgang der Viskosität ein sehr großer. Eine Temperaturerniedrigung von 950° auf 750° erhöhte die Viskosität auf das Hundertfache. Die größte gemessene Zähigkeit in der Reihe der untersuchten Emails (61000 Poisen) war ungefähr 400mal höher als die geringste (155 Poisen). Die durchschnittliche Viskosität der Emails bei der Einbrenntemperatur lag bei ungefähr 4000 Poisen. Für die Zähflüssigkeit der Emails als Funktion ihrer Zusammensetzung dürfte wahrscheinlich der Befund von ENDELL und HELLEBRÜGGE [128] Geltung besitzen, wonach die Viskosität von dem Ionenradius der Kationen abhängig ist. Sie müßte also in der Reihe der Alkaliemails steigen von Li-Na-K-Emails ($0,78 \text{ \AA} - 0,98 \text{ \AA} - 1,33 \text{ \AA}$), bei den Erdalkalien von Mg-Ca-Sr-Ba, was auch nach den qualitativen Mitteilungen der Literatur durchaus der Fall ist. Vielfach besteht aber auch bei höheren Temperaturen eine völlige oder teilweise Umkehrung dieser Verhältnisse. Schmelzbarkeit und Zähflüssigkeit sind von Stoff zu Stoff ganz verschieden. Nicht selten ist die Viskosität gewisser Silikatschmelzen so groß, daß sie eine an sich bestehende niedrige Schmelzbarkeit eines Emails vollständig überdeckt und in ihrer praktischen Wirkung aufhebt.

Neben der Fließbarkeit der Emails, die für ein glattes Ausfließen mit ebener spiegelnder Oberfläche von Bedeutung ist, spielt für die Benetzung des Eisens durch das Email die Oberflächenspannung eine Rolle. Wir haben zwar bis jetzt noch keinerlei quantitative Beziehungen z. B. zwischen Haftkraft und Intensität der Benetzung finden können, wohl aus dem Grunde, weil die Haftung weitaus stärker durch andere Umstände als die Benetzbarkeit des Eisens durch das Email bedingt wird, aber es ist doch stark anzunehmen, daß während des Fabrikationsganges die Oberflächenspannung große Bedeutung hat. Die Oberflächenspannung verschiedener Emails wurde von HARRISON und MOORE [129] sowie ELCHARDUS [130] gemessen. Merkwürdig ist der Befund der amerikanischen Forscher, die an acht verschiedenen Emails bei 775 , 850 und 925° nur ganz wenig verschiedene Werte in der Größenordnung $250 \pm 20 \text{ Dyn/cm}$ feststellten. Nur ein Bleiemail mit 40% PbO , dessen Werte zwischen $187 \dots 205 \text{ Dyn/cm}$ lagen, machte hiervon eine Ausnahme. Wesentlich höhere Oberflächenspannungen als unsere früheren Emails, zeigen die neuen borfreien Flüsse (vgl. S. 160).

Der Einfluß der verschiedensten glasbildenden Oxyde auf die Schmelzbarkeit und die Fließbarkeit geht unter anderem dahin [131], daß besonders die Einführung von CaO und MgO an Stelle von SiO_2 eine große Erhöhung der Schmelztemperatur zur Folge haben. Mit steigendem Quarzgehalt der Emails rückt erwartungsgemäß der Erweichungspunkt gleichfalls in die Höhe. Einen großen Einfluß hat das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$, und zwar ruft der Ersatz von 3 Teilen Na_2O durch 3 Teile B_2O_3 Erhöhung der Schmelztemperatur um 25° hervor, während andererseits die Auswechslung von 10 Teilen Feldspat durch 10 Teile Quarz nur eine Erhöhung um 14° herbeiführt. Bei einem Verhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} \approx 1:2$ (Ges.-Konz. = 15%) erhält man einen Höchstwert der Schmelzbarkeit. Die stärkste Wirkung auf die Schmelzeigenschaften hat Al_2O_3 . LEONHARDT und ZSCHIMMER schreiben ihm einen Wirkungsfaktor von $+8,0$ zu [$\text{CaO}: 5,8 \dots 6$; $\text{SiO}_2: 3,6 \dots 3,0$; $\text{B}_2\text{O}_3:$

(—1,0)···(—1,2); PbO: (—1,0)···(—2,2); Na₂O: (—4,0)···(—8,0)]. Merkwürdig ist wieder das Verhalten der Borsäure. Sie zeigt ein Wirkungsmaximum auf die Viskosität, das allerdings bei Zusätzen liegt (30%), die in der Emailtechnik kaum jemals vorkommen. Sehr bemerkenswert ist ferner nach den Ergebnissen von GEHLHOFF und THOMAS eine gewisse Parallelität des Ritzhärteverlaufes mit der Viskositätskurve. An den Emails hat man bisher in dieser Richtung noch keine Versuche angestellt.

Auf einen Umstand muß zum Schluß noch hingewiesen werden. Die Angaben zahlreicher Forscher beziehen sich auf Glas verschiedener Art, also auf einen Körper, dessen Schmelzbarkeit uns sofort ein erschöpfendes Bild seiner Schmelzeigenschaften gibt. Bei Email sind die Verhältnisse aber insofern wesentlich verwickelter, als Emailfritten nur ausnahmsweise für sich allein verarbeitet werden. Meist erhalten sie Mühlenzusätze, Quarz, Ton, Trübungsmittel, Farbkörper, die während des Brennprozesses zum mindesten teilweise in das Email eingehen und seine Schmelz- und Fließeigenschaften gründlich verändern. Daher sagt uns auch der Kegelfallpunkt einer Fritte allein für das spätere Schmelzverhalten des aufzubrennenden Emails noch nicht viel aus. Es muß also auf jeden Fall auch das Verhalten bei Gegenwart der Mühlenzusätze geprüft werden. Dasselbe ist nach den eigenen Erfahrungen des Verfassers an Steingutglasuren, wo die Dinge ähnlich liegen, vom Verhalten der reinen Fritte deutlich verschieden, worauf auch KINZIE [132] hingewiesen hat.

Alle Bestimmungen der „Schmelzbarkeit“ bei der Erweichungstemperatur oder einem nur wenig höheren Hitzegrad geben aber auch aus dem Grund kein verlässliches Bild des wirklichen Schmelz- und Fließverhaltens bei der Einbrenntemperatur, weil die Zähigkeitskurven der verschiedenen Emails nicht parallel laufen, sondern sich überschneiden. Es muß daher auch aus die'er Ursache heraus eine direkte Bestimmung des Schmelzverhaltens, etwa nach der von KINZIE vorgeschlagenen Weise gemacht werden, wenn man über das Email vollständig orientiert sein soll. Zweckmäßig wird damit auch eine Beobachtung der Benetzungsfähigkeit des Flusses gegenüber dem Eisen, oder gegenüber einem anderen Email und der Oberflächenspannung des Emails verbunden.

d) Die Wärmeausdehnung. Die Größe des Wärmeausdehnungskoeffizienten 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 Emailschiicht 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 Fritten, 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.

Besitzt ein Körper bei der Temperatur t_0 die Länge l_0 , bei der Temperatur t' die Länge l' , bei der Temperatur t die Länge l_t , so gilt:

$$\begin{aligned} l' &= l_0 (1 + \alpha t') \\ l_t &= l_0 (1 + \alpha t) \end{aligned}$$

und

$$\alpha_{(t'-t)} = \frac{l' - l_t}{l_0 (t' - t)}, \quad (1)$$

wobei man $\alpha_{(t'-t)}$ als mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Temperaturen t' und t bezeichnet. Verläuft die lineare Ausdehnung des Körpers nach dem allgemeinen Gesetz:

$$l_t = l_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + \dots), \quad (2)$$

so gilt:

$$\alpha_{(t' \dots t)} = \frac{l' - l_t}{l_0 (t' - t)} = a + b(t' + t) + c(t'^2 + t't + t^2) + \dots,$$

z. B. für $\alpha_{(0^\circ \dots 100^\circ)} = a + 100b + 100^2c + 100^3d + \dots$.

Für Eisen [133] ($a = 11,45 \cdot 10^{-6}$; $b = 7,0 \cdot 10^{-9}$; $c = -3,63 \cdot 10^{-12}$; $d = 1,2 \cdot 10^{-15}$) gilt als mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 100°

$$\alpha_{(0^\circ \dots 100^\circ)} = 121 \cdot 10^{-7},$$

zwischen 0° und 500° :

$$\alpha_{(0^\circ \dots 500^\circ)} = 142 \cdot 10^{-7}.$$

Den „wahren“ oder, wie ihn PFAUNDLER [134] bezeichnet, den „momentanen“ Ausdehnungskoeffizienten erhält man, wenn man die Temperatur $t' = t$ setzt, d. h. den Differentialquotienten der richtigen Ausdehnungskurve bildet. Demnach gilt für den wahren Ausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha_{w,t} = dl/dt \cdot l/l_t$$

und für die Ausdehnungsgleichung (2) ($l_t \cong l_0 = 1$)

$$\alpha_{w,t} = a + 2bt + 3ct^2 + 4dt^3 + \dots,$$

z. B. für Eisen bei 50°

$$\alpha_{w,50^\circ} = 121,23 \cdot 10^{-7}$$

übereinstimmend mit dem mittleren Ausdehnungskoeffizienten, bei 20°

$$\alpha_{w,20^\circ} = 117 \cdot 10^{-7}, \quad \text{bei } 80^\circ$$

$$\alpha_{w,80^\circ} = 125 \cdot 10^{-7}.$$

Man erhält also den bei einer bestimmten Temperatur geltenden „wahren“ Ausdehnungskoeffizienten, wenn man die Ausdehnungsgleichung differenziert; und den mittleren Ausdehnungskoeffizienten als das bestimmte Integral zwischen

zwei festgelegten Temperaturen. Uns wird in Zukunft nur der mittlere Ausdehnungskoeffizient beschäftigen, und zwar nicht der lineare, sondern der kubische. Für diesen lautet die Grundformel:

$$\gamma_m = \frac{V_{t'} - V_t}{V_t(t' - t)} \approx 3\alpha_m.$$

Auf ihn beziehen sich alle später genannten Ausdehnungszahlen.

Den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und der Wärmeausdehnung haben WINKELMANN und SCHOTT [135] für ihre Gläser und MAYER und HAVAS [136] für die Emails auf Grund der Annahme der Additivität mit Hilfe der „Ausdehnungsfaktoren“ berechnet. Schon die WINKELMANN-SCHOTTschen Berechnungen weisen bei verschiedenen Gläsern Unterschiede zwischen Rechnung und tatsächlichem Befund von -10 bis $+11\%$ auf. Von streng additivem Verhalten kann also von vornherein keine Rede sein. Immerhin lag aber bei der Mehrzahl der Gläser die Abweichung zwischen Rechnung und Befund zwischen -1 und $+3\%$. Die Wärmeausdehnung konnte also als angenähert additive Eigenschaft betrachtet werden. Die Ausdehnungsfaktoren von WINKELMANN und SCHOTT und von MAYER und HAVAS sind im gleichen Temperaturgebiet (unter 100°C) bestimmt. Trotzdem zeigen auch sie schon z. B. bei PbO deutliche Unterschiede, die auf Verschiedenheit im konstitutiven Aufbau der Gläser zurückzuführen sind [137]. Die in neuerer Zeit von anderen Forschern, insbesondere von ENGLISH und TURNER [138] gefundenen Faktoren weichen gegenüber den WINKELMANN-SCHOTTschen Zahlen vielfach so außerordentlich stark ab, daß sie nur durch konstitutive Einflüsse erklärbar sind. So hat z. B. SALMANG [139] darauf hingewiesen, daß MgO , Al_2O_3 und Fe_2O_3 gerade dann einen so abnormen Einfluß auf die Ausdehnung der Gläser ausüben, wenn sie im Glase die Rolle saurerer Oxyde spielen. Diese unstreitig konstitutiven Einflüsse in Verbindung mit dem Umstand, daß die meisten Bestimmungen des Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturen unter 100° durchgeführt wurden (WINKELMANN und SCHOTT, MAYER und HAVAS, ENGLISH und TURNER) läßt es erklärlich erscheinen, daß in der Literatur immer wieder Erörterungen über die generelle Gültigkeit der Faktoren oder die Bevorzugung der Faktoren des einen oder anderen Autors auftreten. In folgender Tabelle II sind die bis jetzt bekannten Ausdehnungsfaktoren der verschiedenen Oxyde und Fluoride zusammengefaßt: Spalte 6 enthält die Faktoren, mit denen das amerikanische Normenbüro [140] zu rechnen empfiehlt. Sie gelten für Grundemail, bei denen die Oxyde ohnehin 90% der Gesamtmenge ausmachen. Für die restlichen Oxyde und Fluoride sollen die Faktoren von MAYER und HAVAS benützt werden. Die Faktoren des Bur. of Stand. gelten für die Ausdehnung zwischen 0 und 100° . Für die Ausdehnung bis 200° sind sie mit $1,04$, bis 300° mit $1,09$, und bis 400° mit $1,15$ zu multiplizieren.

Tabelle 11.

Oxyde	WINKEL- MANN und SCHOTT	ENGLISH und TURNER	FETTEROLF und PARMELEE	HALL	Bur. Stand.	Oxyde und Fluoride	MAYER und HAVAS
1	2	3	4	5	6	7	8
Na ₂ O	10,0	12,96	12,5	11,4	9,0	NaF	7,4
K ₂ O	8,5	11,7	—	9	7,6	AlF ₃	4,4
Al ₂ O ₃	5,0	0,42	—	1,5	3,3	CoO	4,4
CaO	5,0	4,89	—	4,5	—	PbO	4,2
PbO	3,0	3,18	—	2,25	—	TiO ₂	4,1
BaO	3,0	4,2	5,7	3,6	—	Fe ₂ O ₃	4,0
ZnO	1,8	2,1	1,85	3,0	—	NiO	4,0
MgO	0,1	1,35	—	0,6	—	Sb ₂ O ₅	3,6
ZrO ₂	—	0,69	—	—	—	CaF ₂	2,5
SiO ₂	0,8	0,15	—	Verändl.	1,1	ZrO ₂	2,1
B ₂ O ₃	0,1	—1,98	—	0,6	1,0	SnO ₂	2,0

Den auffallendsten Einfluß auf die Wärmeausdehnung des Glases übt — ähnlich wie bei anderen Eigenschaften — die Borsäure aus. Schon das wechselnde Vorzeichen ihres Wirkungsfaktors, das verschiedene Forscher gefunden haben, läßt auf ein Minimum in der Ausdehnungskurve schließen. Von strenger Additivität über ein breiteres Borsäurekonzentrationsintervall kann also keine Rede sein.

WEINIG und ZSCHIMMER [141] versuchten bei sehr einfachen Natron-Borsilikat-Gläsern mit Hilfe der von GEHLHOFF und THOMAS so erfolgreich durchgeführten Methode der „spezifischen Wirkungsdifferenz“ eine Vor- ausberechnung des Ausdehnungskoeffizienten durchzuführen. Sie „permutierten“ in ihren Gläsern einerseits Na₂O, andererseits B₂O₃ und fügten die an 100 % fehlende Menge an dem dritten Bestandteil hinzu. Auf diese Weise erhielten sie bei jeweils steigendem Borsäuregehalt bei Gläsern mit 5, 10, 15 und 20 % Na₂O parabelähnliche Kurven, die sie längs einer durch das Ausdehnungsminimum bei 15 % B₂O₃ gelegten Geraden parallel zu sich selbst verschieben konnten, wodurch sie eine Ausdehnungsfläche entsprechend nebenstehender Abbildung erhielten (Abb. 10). Diese Ausdehnungsfläche stellte einen Teil der parabolischen Oberfläche eines Zylinders dar, deren Gleichung nach WEINIG und ZSCHIMMER lautet:

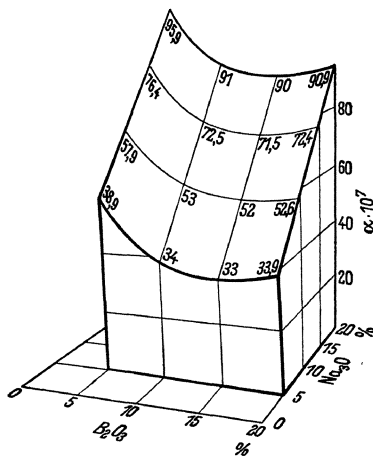


Abb. 10. Ausdehnungsfläche borsäurehaltiger Gläser nach WEINIG und ZSCHIMMER.

$$\alpha \cdot 10^7 = 0,0588 (B_2O_3 - 15)^2 + 3,80 (Na_2O - 5) + 33.$$

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und den aus dieser Gleichung berechneten Werten geht aus der Tabelle 12 hervor. Bei Anwendung dieser Gleichung auf die Messungen von ENGLISH und TURNER ergab sich wesentlich bessere Übereinstimmung errechneter und gemessener Ausdehnungszahlen, als sie mit dem von beiden Forschern festgelegten Borsäurewirkungsfaktor möglich ist. Infolgedessen kann derselbe vorläufig wohl kaum Gültigkeit beanspruchen.

Der Emailtechniker sieht sich nur selten vor die Aufgabe gestellt, Zugfestigkeit, Elastizität usw. rechnerisch festzustellen. Um so häufiger tritt aber diese Frage bei der Ausdehnung der Emails an ihn heran. Man muß sich zunächst bei einer solchen Rechnung darüber klar sein,

Tabelle 12.

$\alpha \cdot 10^7$ (linear) 25...150°		α (ber.) minus α (gem.)	Prozent des gem. Wertes
gemessen	berechnet		
33,1	33,07	—0,03	0,1
33,9	33,4	—0,5	1,5
71,0	71,1	0,1	0,1
69,9	68,5	—1,4	2,0
70,0	70,4	0,4	0,6
88,2	89,9	1,7	1,9
83,3	84,4	1,1	1,3
78,8	79,5	0,7	0,9
74,0	75,5	1,5	2,0
72,1	72,2	0,1	0,1

daß alle diese errechneten Ausdehnungszahlen Gültigkeit höchstens bis etwas über 100° besitzen. Man muß sich ferner darüber klar sein, daß die Ausdehnungskurve für höhere Temperaturen nicht etwa eine Fortsetzung der Ausdehnungsgeraden bis 100° darstellt. Erfahrungsgemäß treten besonders bei höherer Temperatur stärkere Abweichungen vom geradlinigen Verlaufe ein [142].

Eine schematische Übertragung der nur für niedrige Temperaturen errechneten Ausdehnung auf Temperaturen womöglich bis zur Erweichung des Emails ist also nicht zulässig. Immerhin hat sich aber zum Vergleich der Emails die Berechnung der Ausdehnung mit den Wirkungsfaktoren von WINKELMANN und SCHOTT sowie von MAYER und HAVAS durchaus bewährt. Es besteht also zunächst keine Veranlassung, diese bewährte Rechnungsart zu verlassen. Ist aber für die Beurteilung eines Emails die Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten bei höheren Temperaturen nötig, so muß derselbe nach einer der im folgenden genannten Methoden experimentell bestimmt werden.

Es ist ferner zu bedenken, daß — ebenso wie bei anderen Eigenschaften — die Mühlenzusätze ihren Einfluß auf die Ausdehnung der Fritten ausüben, ferner die Oxyde, die das Email beim Einbrennen von der Eisenoberfläche auflöst. Ton und Feldspat als Mühlenzusatz z. B. gehen in das Email ein und verändern die Ausdehnung desselben [143]. Das klassische Beispiel ist aber das Wachsen der Ausdehnung des Grundemails durch die Auflösung der Eisenoxyde, wie DIETZEL und MEURES [144] festgestellt haben.

Die Messung des Ausdehnungskoeffizienten [145] kann auf dreierlei Art erfolgen:

- a) nach der Komparatormethode;
- b) nach der Hebelmethode;
- c) nach der Interferenzmethode.

Alle drei Bestimmungsarten sind im Gebrauch. Bei der Komparatormethode wird neben der absoluten häufig die relative Messung, z. B. mittels des von LEMAN und WERNER [146] angegebenen, von GOERZ gebauten Dilatometers durchgeführt. Die Hebelmethode wird gleichfalls in der Form des Vergleichs des zu messenden Emailstabes mit einem Quarzstäbchen im Dilatometer nach CHEVENARD [147] zur Ausdehnungsmessung benutzt. Die Interferenzmethode nach FIZEAU in der

von PULFRICH verbesserten Form hat trotz ihrer großen Vorzüge in Deutschland weniger Anwendung gefunden, als die ihr sehr ähnliche Interferenzmethode nach MERRIT [148] in Amerika. Die Bauart des Dilatometers von GOERZ ist aus untenstehender Abbildung 11 ersichtlich. Die Berechnung des linearen Ausdehnungskoeffizienten erfolgt nach der Formel:

$$\alpha = \frac{(e_2 - e_1) 0,05}{t_2 - t_1} \cdot \frac{A}{4 f \cdot l} + \beta.$$

Darin bedeuten e_1 und e_2 die Abstände der gespiegelten Bilder der am Instrument angebrachten Meßmarken auf der Meßplatte des Autokollimationsfernrohres (1 Skalenteil = 0,05 mm) bei der Anfangs- (t_1) und Endtemperatur (t_2) des Emailstabes, l die „wirksame Länge“ des Stabes, f die Brennweite des Fernrohres, A den Abstand des Füßchens F_1 von F_2 (mm), β den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes = $5,3 \cdot 10^{-7}$ (von 30 bis 100°).

Eine Messung des Ausdehnungskoeffizienten nach FIZEAU-PULFRICH liegt zwar nicht für Email, wohl aber für Steingutglasuren vor [149]. Die Berechnung der Ausdehnung erfolgt nach einer etwas komplizierten Formel, da die Wärmedehnung des PULFRICHschen Quarzringes mit berücksichtigt werden muß. Die Formel vereinfacht sich aber sofort, wenn man den Quarzring ausschaltet und die beiden Quarzplatten, die den FIZEAUSchen Interferenzraum begrenzen, durch drei Stützen aus dem zu messenden Material auseinander hält, wie dies MERRIT getan hat: Auf der Quarzgrundplatte sitzen drei Kegel von der Höhe h , aus dem zu messenden Email, auf denen die Deckplatte aufliegt. Mit steigender Temperatur wandern wieder die FIZEAUSchen Streifen in bestimmter Zahl an der im Fernrohr oder auf der oberen Platte angebrachten Marke vorbei. Aus der Anzahl der gewanderten Streifen (n), der Höhe (h) der Kegel und der Wellenlänge (λ) des monochromatischen Lichtes ergibt sich der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Emails zwischen den Temperaturen t_2 und t_1 zu

$$\alpha = \frac{n \cdot \lambda}{2 h (t_2 - t_1)}.$$

Diese Ausdehnungsmessungen nach optischen Methoden eignen sich besonders für höhere Temperaturen und gestatten die Verwendung ganz dünner Emailplättchen [150].

Das in Deutschland mehr gebrauchte Dilatometer nach CHEVENARD überträgt durch zwei Schreibhebel die Ausdehnung eines Quarzstabes oder einer sich gleichmäßig ausdehnenden Legierung einerseits und eines Stabes aus dem zu messenden Stoff, in unserem Falle Email, andererseits auf eine Schreibtrommel. Es zeichnet also selbsttätig die Ausdehnungskurve auf. An den Instrumenten neuerer Bauart erfolgt die Aufzeichnung auf photographischem Wege. Ein auf optischem Wege ebenfalls selbstschreibendes Dilatometer, das sich sehr gut bewährt [151], hat HERAEUS, Hanau, in den Handel gebracht.

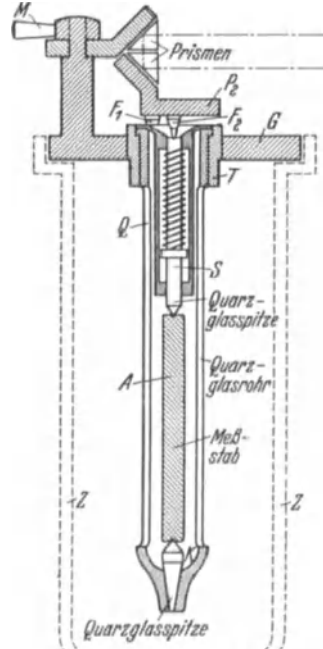


Abb. 11. Ausdehnungsmesser nach LEMAN und WERNER.

Die Berechnung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Emails zwischen den Temperaturen t_2 und t_1 zu

Es ist ohne weiteres verständlich, daß eine Eigenschaft wie die Wärmeausdehnung, von deren Größe die innere Spannung in der Emailschicht in überragendem Maße abhängt, auch die übrigen Eigenschaften des Emails, wie Schlag- und Biegefestigkeit, beeinflußt. In der Tat hat auch GAUTSCH [152] nicht nur ein allgemeines Fallen der Biegefestigkeit des Emails mit steigender Ausdehnung gefunden, sondern auch umgekehrte Proportionalität der beiden Zahlen festgestellt.

Wir haben mehrfach hervorgehoben, daß bei den verschiedensten Eigenschaften das Gesetz der Additivität höchstens angenähert besteht, oft aber völlig versagt. Bis heute ist es noch nicht gelungen, an seiner Stelle ein anderes Gesetz zu finden, das die Eigenschaften der Emails in jedem Fall rechnerisch zugänglich macht. Für rein praktische Zwecke der Glasindustrie hat zwar ZSCHIMMER [153] mit seiner „Addenten“- „Permutanten“- und „Mediananten“-Rechnung Richtlinien für die Berechnung der Zahlenwerte bestimmter Eigenschaften zu geben versucht, doch haben sich diese Rechnungsarten in der Emailindustrie nicht einzuführen vermocht.

e) Die Wärmefestigkeit. Als Maß für den Widerstand gegen plötzlichen Temperaturwechsel haben WINKELMANN und SCHOTT [154] den Begriff des thermischen Widerstandskoeffizienten eingeführt und demselben folgende mathematische Formulierung gegeben:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Therm.} \\ \text{Widerst.-Koeff.} \end{array} \right\} = \frac{\text{Zugfestigkeit}}{\text{Ausd.-Koeff.} \times \text{Elast.-Modul}} \cdot \sqrt{\frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{spez. Gew.} \times \text{spez. Wärme}}}$$

HOVESTADT, der die Ableitung dieses Ausdruckes einer kritischen Betrachtung unterzog, leitete für die Temperaturdifferenz θ , welche die Oberfläche einer Glaskugel gegenüber dem Inneren zu ertragen vermag, die Beziehung ab:

$$\theta = (l - \sigma) \cdot \frac{Z}{\alpha \cdot E}$$

(Z = Zerreißfestigkeit, σ = POISSONSche Konstante), eine Gleichung, zu der auch STOTT [155] gekommen ist. Einen ähnlichen Ausdruck hat NORTON [156] für die Temperaturempfindlichkeit aufgestellt. In neuerer Zeit hat ENDELL [157] eine gegenüber der NORTONSchen Formel etwas modifizierte Gleichung aufgestellt und deren befriedigende Gültigkeit bei feuerfesten Stoffen nachgewiesen. Nach all den verschiedenen Formeln für die Wärmefestigkeit begünstigen ein kleiner Ausdehnungskoeffizient und eine hohe Elastizität, nach der ENDELLSchen Formel auch eine hohe Torsionsfähigkeit, die Wärmewiderstandsfähigkeit des Emails. Auf die beiden ersten Eigenschaften können wir bei den Emails durch geeignete Auswahl der aufbauenden Bestandteile einen größeren Einfluß ausüben als auf die Zugfestigkeit, die bei Emails an sich klein ist, und die wir nicht wesentlich steigern können. Ein Faktor, der in der WINKELMANN-SCHOTTschen Formel nicht direkt, aber indirekt (und

zwar im Nenner mit dem Exponenten $3/2$ behaftet) auftritt, ist die Dicke der Emailschiicht, die neben den vorhergenannten Eigenschaften einen großen Einfluß auf die Wärmefestigkeit des Emails ausübt. Deshalb wird auch immer wieder die Forderung nach dünner Emaillierung erhoben. Die durch die obigen Formeln gekennzeichneten Richtlinien für die Größe der Wärmefestigkeit finden sich bei den Gläsern durchweg gut bestätigt. So weisen z. B. die wärmebeständigen Jenaer Gläser den niedrigen (kubischen) Ausdehnungskoeffizienten von etwa $170 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten auf, während das thermisch so widerstandsfähige Quarzglas einen solchen von $3\alpha = 16 \cdot 10^{-7}$ Einheiten besitzt [158]. Aus den Messungen von SINGER [159] wissen wir, daß die SCHOTTSche 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 LANDRUM [160] 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 dieses gewaltsame Vorgehen 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 ein [161].

Die Bestimmung der Wärmefestigkeit der Emails erfolgt vielfach noch 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. Verschärfen kann man die Probe dadurch, daß man das Gefäß auf eine Asbestplatte setzt, in deren Mitte eine kreisrunde Öffnung von etwa 6 cm Durchmesser ausgeschnitten ist, durch welche die Flamme schlägt. Eine zweckmäßigere Anordnung hat vor einiger Zeit KINZIE [162] beschrieben. Der von ihm benutzte Apparat ist in Abb. 12 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, unter-

dessen 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 abzusplintern.

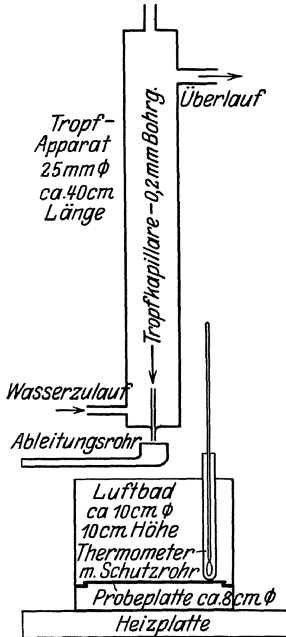


Abb. 12. Apparat zur Bestimmung der Wärmefestigkeit von Emails nach KINZIE.

Die Prüfung nach KINZIE entspricht aber nicht der Beanspruchung, die in der Praxis meist an das Email herantritt. Dieselbe besteht darin, daß in das überhitzte Gefäß plötzlich eine große Menge Wasser gegossen wird oder das Gefäß mit kaltem Inhalt schnell auf die heiße Stichflamme eines Gasbrenners gesetzt wird. Eine solche Belastung hat KOHL [163] bei der von ihm vorgeschlagenen Prüfmethode berücksichtigt. Sie besteht darin, daß in ein emailliertes auf 290° trocken erhitztes Gefäß plötzlich 50 ccm kaltes Wasser eingelassen werden. Nach dieser brutalen Abschreckung wird das Gefäß erneut in erhitzten Aluminiumgrieß gepreßt und nach Aufheizung auf 290° der Schock wiederholt. Ein Email, das als kochfest gelten soll, muß die Abschreckung dreimal ertragen.

Die Wirkung der emailbildenden Oxyde auf die Wärmefestigkeit des Emails ist naturgemäß aus ihrem Einfluß auf die Wärmeausdehnung und die Elastizität ableitbar. Aber nicht nur die regulären Glasoxyde, auch die Mühlenzusätze, insbesondere die Trübungsmittel, verändern und verbessern unter Umständen (wie z. B. Zinnoxid) die thermische Widerstandsfähigkeit des Emails [164].

3. Spannungen im Email und Widerstand gegen mechanische Beanspruchungen.

Von R. THILENIUS und L. STUCKERT.

Zur Berechnung der in einem Email durch das Aufschmelzen auf ein Metall entstehenden Spannungen benötigen wir die Kenntnis der Wärmeausdehnungen und der Elastizitätsgrößen des zu emaillierenden Metalls wie auch des aufgelegten Emails. Um gewisse Mißverständnisse auszuschalten, sei von vornherein hervorgehoben, daß die folgende Rechnung nur zur Illustration des Gedankenganges angestellt ist, und zwar noch dazu unter Annahme weitgehender Vereinfachungen. Bei den zahlenmäßigen Berechnungen sind die Konstanten der verschiedenen Gleichungen durch Werte ersetzt, die zur Zeit als die zuverlässigsten gelten können. Wer im Bedarfsfall die Spannungen im Email in ihrem genauen Werte braucht, muß sich die Kenntnis der in den Formeln auftretenden Größen, falls diese nicht inzwischen bestimmt oder be-

rechenbar sind, durch direkte Messung verschaffen, sowie ihren Temperaturgang durch das Experiment festlegen. Die gewonnenen Formeln machen nur Aussagen über die statischen Spannungen, die bei einer bestimmten Temperaturhöhe im Email bestehen. Wollte man aus ihnen Schlüsse ziehen über die Haltbarkeit des Systems Metall/Email, z. B. bei schroffem Temperaturwechsel oder bei zusätzlichen Kräften durch mechanische Deformation, so wäre dazu noch die Kenntnis der jeweiligen Wärmeleitfähigkeit sowie der Zug- und Druckfestigkeiten des Emails und auch des jeweiligen Temperaturganges dieser Eigenschaften nötig.

Die mathematische Behandlung der gestellten Aufgabe soll sich auf den Fall beschränken, daß die Spannungen angegeben werden für ein geometrisch einfaches emailliertes Stück (Rechteck oder Quadrat), welche bei Zimmertemperatur vorhanden sind. Wird ein Körper von der Länge l und dem Querschnitt q durch die Kraft P (kg) um den Betrag λ gedehnt oder durch Druck verkürzt, so steht diese Längenzunahme bzw. -verminderung zur angewendeten Zugkraft in folgendem Zusammenhang:

$$\lambda = \frac{P \cdot l}{E \cdot q} [165]. \quad (1)$$

Darin bedeutet außer den bekannten Größen E den Elastizitätsmodul des betreffenden Körpers. Diese Formel gilt nur innerhalb bestimmter Grenzen, in denen die Spannungen σ den Dehnungen λ/l proportional sind (Hooke'sches Gesetz). Bei zu hoher Belastung durch Zug oder Druck wird die Grenze der Proportionalität von Kraft und Verformung erreicht, der Körper ist an seiner Elastizitätsgrenze angelangt. Bei spröden Körpern, wie beispielweise Glas und Email, fällt diese meist auch in die Nähe der Bruchgrenze.

Werden vollkommen unelastische, aber plastische Körper gezogen oder gedrückt, so tritt senkrecht zur Zug- oder Druckrichtung eine Querschnittsabnahme bzw. -zunahme von solcher Größe auf, daß das Gesamtvolumen des Körpers gleichbleibt. Bei elastischen Körpern kommt es ebenfalls zu solchen Querschnittsänderungen, aber diese sind stets geringer als beim unelastischen Körper. Ein Teil der Formveränderung wird durch die Elastizität gedeckt. Der Faktor, mit dem wir die Höhenverkürzung bei Druck oder die Höhenverlängerung bei Zug multiplizieren müssen, um die Querschnittszunahme oder -abnahme zu erhalten, nennt man die Poissonsche Konstante. Ihr numerischer Wert liegt meist zwischen $0,2 \dots 0,45$. Die Formveränderungen, die sich bei einem System Metall/Email unter dem Einfluß eines Druckes oder Zuges im ganzen ergeben, lassen sich am einfachsten berechnen, wenn wir bei einer quadratischen oder rechteckigen Platte die Änderungen in zwei Stufen vornehmen. Dehnen wir das rechteckige emaillierte Metallblech zunächst an zwei gegenüberliegenden Rändern, so ergibt sich damit eine Verkürzung (β') der Plattenbreite (b) quer zum Zug von der Größe:

$$\beta' = \mu \cdot b \frac{\lambda}{l}, \quad (2)$$

wobei μ die Poissonsche Konstante darstellt. Wird λ aus Gleichung (1) in Gleichung (2) eingestellt, wobei außerdem $q = b \cdot d$ gesetzt ist, so ergibt sich:

$$\beta' = \mu \cdot b \frac{P \cdot l}{E \cdot b \cdot d \cdot l} = \mu \frac{P}{E \cdot d} \quad (3)$$

(d = Dicke der Platte). Die Querverkürzung der Platte hängt also nur von der wirkenden Kraft und der Plattendicke ab. Lassen wir jetzt auch die Kraft in

der Querrichtung wirken unter gleichzeitiger Erhaltung der durch das Strecken in der Längsrichtung entstandenen Spannung, so nimmt die Breite der Platte wieder zu um:

$$\beta'' = \frac{P \cdot b}{E \cdot l \cdot d}. \quad (4)$$

Die totale Verbreiterung durch die beiden nacheinander wirkenden Zugkräfte beträgt also

$$\left\| \beta'' - \beta' = \beta = \frac{P}{E} \cdot \frac{b - \mu \cdot l}{b \cdot d} \right\| \quad (5)$$

Im Gefolge der Querdehnung verringert sich die Länge, die ursprünglich um

$$\lambda' = \frac{P \cdot l}{E \cdot b \cdot d} \quad (6)$$

zugenommen hatte, wieder um

$$\lambda'' = \frac{\mu \cdot P}{E \cdot d}, \quad (7)$$

so daß sich jetzt die neue Länge zu

$$\left\| \lambda = \frac{P}{E} \cdot \frac{l - \mu \cdot b}{b \cdot d} \right\| \quad (8)$$

ergibt. Bei der ersten Längsdehnung ist eine Dickenkontraktion eingetreten von

$$\delta' = \mu \cdot d \frac{\lambda'}{l}, \quad (9)$$

bei der Querdehnung ist eine weitere Dickenverringerng von

$$\delta'' = \mu \cdot d \frac{\beta''}{b} \quad (10)$$

hinzugekommen. Die gesamte Dickenverminderung berechnet sich also zu

$$\left\| \delta = \mu \frac{P}{E} \left(\frac{1}{b} + \frac{1}{l} \right) \right\| \quad (11)$$

Was hier für Zugkräfte berechnet ist, gilt mit umgekehrtem Vorzeichen auch für die Druckkräfte.

Bei dem Ausfahren einer emaillierten Blechtafel aus dem Brennofen spielen sich nun nacheinander folgende Vorgänge ab: Solange der Emailfluß noch nicht erstarrt ist, werden sich sowohl die Metallunterlage wie auch das noch flüssige Email nach Maßgabe ihrer Wärmedehnung ungehindert voneinander zusammenziehen. Nehmen wir nun — wenn auch im Widerspruch zu den bestehenden Tatsachen — ein plötzliches Erstarren des Emails bei scharf definierter Temperatur an, ferner ein sofortiges und unabänderlich festes Haften von Email und Metall an allen Punkten ihrer Berührungsfläche, so treten bei der weiteren Abkühlung des nunmehr festverbundenen Systems in beiden Komponenten Spannungen auf, die bei genügender Größe zum Bruch des einen oder anderen führen können. (Besonders deutlich sieht man dies bei keramischen Systemen dieser Art, Scherben/Glasur, wobei sowohl die Glasur, wie auch der Scherben, wie auch das gesamte System bei großen Spannungen zu Bruch gehen kann.) Bei dem System Metall/Email ist allerdings wegen der größeren Sprödigkeit in der Regel das Email der unterliegende Teil.

Zu einer Vorstellung über die Größe der in beiden Teilnehmern des Systems entstehenden Spannungen kommen wir leicht auf dem Wege über ein Gedankenexperiment. Wir stellen uns vor, im Augenblick des Erstarrens springe die ganze

Emailglasur glatt von der Blechfläche ab, und beide kühlen nun getrennt bis auf Zimmertemperatur aus. Jetzt haben sie natürlich nicht mehr die gleiche Flächenausdehnung, die Metallplatte ist merklich kleiner als die Emailplatte geworden. Wir können jene aber durch am Rande angreifende und genau in der Richtung der Fläche wirkende Zugkräfte elastisch dehnen und analog durch Druckkräfte die Emailplatte stauchen, daß beide schließlich auf die gleiche Größe kommen. Dabei achten wir darauf, daß die dehrenden Kräfte, die an der Metallplatte ziehen, immer ganz genau gleich große sind wie die drückenden Kräfte, die die Fläche der Emailplatte verkleinern, daß also in jedem Augenblick Gleichgewicht besteht. 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 Elastizitätsmoduli. Aber eines ist sicher: es muß eine ganz bestimmte Kraft geben, bei deren Anwendung die Vergrößerung der Blechfläche und die Verkleinerung der Emailfläche derart sind, daß beide Flächen schließlich genau gleich groß werden. Wenn wir uns nun diese durch elastische Dehnung bzw. Stauchung gleich groß gemachten Flächen wieder verklebt denken, so werden sich die beiden gleich großen Zug- und Druckkräfte das Gleichgewicht halten, und wir haben dann denselben Zustand, den das emailierte Blechstück im regulären Fabrikationsgang nach vollendeter Abkühlung erreicht hätte. Die Vorgänge in unserem Gedankenversuch haben aber jetzt den Vorteil, der rechnerischen Analyse zugänglich zu sein.

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 keine Rolle spielt und herausfällt. Wesentlich und daher bedeutungsvoll ist die Dicke von Metall und Email, und wir müssen deshalb auch über diese eine bestimmte Annahme machen. Das Eisenblech sei 1 mm und die Emailsicht 0,5 mm stark. Endlich wollen wir auch als mit den Erfahrungen vereinbarte Werte für den Elastizitätsmodul annehmen: beim Eisen: $E_b = 18000$, beim Email: $E_e = 6000$. Die Poissonsche Konstante ist bei Eisen nahe 0,25, bei Gläsern liegt sie, wenn auch stärker variabel, im allgemeinen auch in der Nähe von 0,25. Den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten des Eisens haben wir auf S. 35 mit $\alpha_b = 14,2 \cdot 10^{-6}$ CGS-Einheiten berechnet. Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß er bis zum Erstarrungspunkt, den wir schätzungsweise auf 520° ansetzen, weiter gilt. Der Ausdehnungskoeffizient des Grundemails (linear) beträgt vor dem Aufbrennen $8 \cdots 9 \cdot 10^{-6}$ Einheiten. Nach den Arbeiten von DIETZEL und MEURES [133] erhöht sich aber die Ausdehnung des Grundemails durch die Aufnahme der Eisenoxyde beim Brennen auf Werte bis über $12 \cdot 10^{-6}$ CGS-Einheiten. Als Mittelwert für Grundemail und Decke, die als einheitliche Kombination zu betrachten sind, soll für die folgenden Rechnungen der Wert $\alpha_e = 11,5 \cdot 10^{-6}$ gelten.

Die Verkürzung einer Quadratseite des Eisens bei einer Abkühlung von 520 auf 20°C

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

ergibt sich zu

$$\lambda_b = 100 \cdot 14,2 \cdot 10^{-6} \cdot 500 = 0,7100 \text{ mm,}$$

die Verkürzung des Emailquadrats zu

$$\lambda_e = 100 \cdot 11,5 \cdot 10^{-6} \cdot 500 = 0,5750 \text{ mm.}$$

Nun haben wir noch diejenige Kraft zu suchen, die die Blechtafel so weit auseinanderzieht, daß sie gerade so groß wird wie die durch die gleiche Kraft gestauchte Emailplatte. Die schon früher abgeleiteten Formeln für die Längen- und Breiten-

Veränderung rechteckiger Platten unter allseitigem Randzug gehen für die Quadratform in dieselbe Gleichung

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

über. Da wir fordern, daß die Verlängerung der Blechkante zur gleichen Länge führen soll wie die Verkürzung der Emailplattenkante durch die gleiche Kraft oder, was auf dasselbe hinauskommt, daß die Verlängerung + Verkürzung = dem Unterschied der thermischen Kontraktion sein soll, also

$$\lambda_b + \lambda_e = 0,1350,$$

so erhalten wir als Bestimmungsgleichung für die gesuchte Kraft:

$$P \cdot \left[\frac{1 - \mu_b}{E_b \cdot d_b} + \frac{1 - \mu_e}{E_e \cdot d_e} \right] = 0,1350,$$

und das hieraus errechnete P gilt natürlich für eine Angriffskantenlänge von 10 cm. Setzt man die angenommenen Zahlenwerte für die Materialkonstanten und -dicken ein, so erhält man

$$P \cdot \left[\frac{0,75}{18000 \cdot 1,0} + \frac{0,75}{6000 \cdot 0,5} \right] = 0,1350$$

$$P = 463 \text{ kg.}$$

1 qmm irgendeines auf der Grenzfläche gedachten Schnittes hat daher im Eisen eine Zugbeanspruchung von 4,63 kg im Email, eine Druckbeanspruchung von 9,26 kg auszuhalten.

Rechnen wir nach, um wieviel das kalte Blech gestreckt worden ist und wie hoch die Stauchung des Emails sich beläuft, so ergibt sich für ersteres 0,0193 mm, für letzteres 0,1157 mm. Die bei 520° 100 mm lange Blechkante ist also zuerst geschrumpft auf eine Länge von $100 - 0,7100 = 99,2900$ mm und dann elastisch gedehnt worden auf $99,2900 + 0,0193 = 99,3093$ mm. Das Email war thermisch geschrumpft auf $100 - 0,5750 = 99,4250$ mm und wurde dann elastisch gestaucht auf $99,4250 - 0,1157 = 99,3093$ mm. Die errechnete Kraft hat also in der Tat das bewirkt, was wir verlangt hatten, sie hat die beiden verschieden stark geschrumpften Quadrate wieder auf die gleiche Größe gebracht. Für eine Erstarrungstemperatur von 470° berechnen sich:

$$\lambda_b = 0,6390 \text{ mm}; \quad \lambda_e = 0,5175 \text{ mm}; \quad \lambda_b - \lambda_e = 0,1215 \text{ mm}; \quad P = 417 \text{ kg.}$$

Rechnet man nach der schließlich aus thermischer Schrumpfung und elastischer Dehnung erzielten Länge der Blechkante den „scheinbaren“ Ausdehnungskoeffizienten, so ergibt sich ein Wert von $13,81 \cdot 10^{-6}$ CGS-Einheiten gegenüber einem wahren Wert in nichtemailliertem Zustand von $14,2 \cdot 10^{-6}$ Einheiten. Das Blech hat sich also nach dem Emaillieren mit einem Ausdehnungskoeffizienten kontrahiert, der rund 2,75 % unterhalb seines wahren Wertes liegt. Dieser Wert des scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Eisens ist nun der experimentellen Nachprüfung zugänglich. MAYER und HAVAS [166] haben z. B. für diesen scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten eines mit einem elastischen Grundemail überzogenen Bleches eine gegenüber dem wahren Wert um 0,5 % geringere Zahl gefunden. Beim Überziehen des Bleches mit Grund- und Deckemail fanden sie Werte des Ausdehnungskoeffizienten, die sogar um 10 % geringer waren als der Wert für nichtemailliertes Blech. Diese letzte Zahl ist entschieden zu hoch gefunden, es ist aber kaum festzustellen, auf welche Ursachen dieser hohe Wert zurückzuführen ist. Wichtig ist, daß der experimentelle Befund in jedem Fall die Aussage der Theorie und das Ergebnis der Rechnung sogar annäherungsweise in der Größenordnung bestätigt. In der Praxis verschwindet diese geringe Aus-

dehnungsminderung meist gegenüber den Schwankungen, die das gezogene Eisen an sich schon zeigt.

Die Zugfestigkeit des Eisens liegt bei $30 \cdots 40 \text{ kg/mm}^2$, so daß es durch die vom Email herrührende Zugkraft in der Größe von $4,63 \text{ kg/mm}^2$ nur zu etwa $\frac{1}{8}$ seiner Festigkeit beansprucht wird. Die Druckfestigkeit des Emails liegt bei $60 \cdots 100 \text{ kg/mm}^2$, so daß auch bei diesem mit einem Druck von $9,26 \text{ kg/mm}^2$ nur eine Beanspruchung in $\frac{1}{8}$ der zulässigen Höhe auftritt. Für die Haltbarkeit des Systems besteht also schon nach diesen Zahlen kein Zweifel. Hinzu kommt aber noch der Umstand, daß wir es durch den Brennvorgang gewissermaßen in der Hand haben, den Unterschied in der Ausdehnung zwischen Eisen und Email noch beliebig kleiner werden zu lassen, ja ihn sogar umzukehren. DIETZEL und MEURES geben an, daß das Grundemail in seinen tieferen Schichten durch Eisenoxydaufnahme regulär Ausdehnungen bis zu $12,8 \cdot 10^{-6}$ annehmen kann. Bei solchen Werten bestehen aber auf ebenen Flächen so gut wie keine Spannungen mehr, sie treten dann nur noch auf stark konvex gewölbten Teilen zutage, wie beispielsweise an den Rändern der Emailgeschirre, wo sie das Email abzudrängen suchen und bei geringer Haftfestigkeit zum Abspringen veranlassen.

Wir haben bei der Ableitung der obigen Beziehungen unter anderem auch einen scharfdefinierten Erstarrungspunkt des Emails angenommen. Ein solcher besteht aber bei den Gläsern nicht; an seiner Stelle haben wir ein Erstarrungsintervall mit einer nach tieferen Temperaturen stark wachsenden Zähigkeit. Innerhalb dieses Intervalls ist das Email noch längere Zeit in stande, Spannungen auszugleichen, und zwar so lange, als die sogenannten Relaxationszeiten noch kurz sind. Dies ist besonders in den Anfangszeiten der Verfestigung des Emails (bis zu einer Zähigkeit von etwa 10^7 Poissen) noch der Fall. Erst später, bei länger werdenden Relaxationszeiten verschwinden die Spannungen infolge der Kürze der zur Verfügung stehenden Abkühlungszeit nicht mehr, sondern bleiben als Restspannungen im Email erhalten. Dieser Spannungsausgleich längs einer gewissen Zeit kommt in seiner Wirkung einer Erniedrigung des Erstarrungspunktes gleich, bedingt also auch rechnerisch eine Senkung der im Email auftretenden Druckkräfte. Als letztes Moment ist anzunehmen, daß auch der Elastizitätsmodul des Eisens eine Verkleinerung erfährt, insbesondere bei höherer Temperatur, wodurch sich gleichfalls geringere Zugkräfte im Eisen bzw. Druckkräfte im Email errechnen. Ja, zu Anfang der Abkühlungsperiode ist es sogar wahrscheinlich, daß das Eisen noch plastisch-irreversibel ist, also überhaupt noch keine Druckwirkung im Email auslöst. Daß diese von THILENIUS schon vor 10 Jahren geäußerte Ansicht von einer nach recht tiefen Temperaturen reichenden Plastizität des Eisens richtig ist, hat sich in der Zwischenzeit auch durch das Experiment bestätigen lassen. So haben DIETZEL und MEURES [167] bewiesen, daß noch bei $200 \cdots 300^\circ$ das Eisen eine plastische Deformierbarkeit zeigt, die eine irreversible Angleichung an die Länge und Breite des Emailbelags ermöglicht, wodurch die Spannungen zwischen Eisen und Email herabgesetzt werden (s. S. 231). Diese Erhöhung der Elastizität, die bei bestimmter Temperatur in volle Plastizität übergeht, wirkt auch bei gewöhnlicher Temperatur noch nach. In letzter Zeit haben ANDREWS und DIETERLE [163] nachgewiesen, daß der Elastizitätsmodul des Bleches durch das Emaillieren eine außerordentliche Erniedrigung erfährt. Bei einseitig emaillierten Metallstücken tritt als ein weiterer, die Spannung vermindender Faktor die geringe Wärmeleitfähigkeit des Emails im Vergleich zur Metallgrundlage hinzu. Wo die letztere blank liegt, z. B. auf der Rückseite, fließt die Wärme ungehindert ab, das Metall erkaltet also schneller als die Emailsicht, welche so längere Zeit viskos bleibt und in diesem Zustand der Wärmezusammenziehung des Metalls bis zu Temperaturen folgen kann, die weit unter der Temperatur völliger Sprödigkeit

des Emails liegen, wo ein Mitgehen mit der Metallzusammenziehung aufhört. Bei Eisen kommt wegen der Verzunderung eine einseitige Emaillierung in der Praxis kaum vor, dagegen ist sie die Regel bei Kupfer, Bronze und Edelmetallen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das feste Haften der Emails auf diesen Metallen ohne besonderes Haftoxyd und ohne sichtbare Haftschrift wenigstens zum Teil durch eine aus dieser Quelle fließende Spannungslosigkeit mitbedingt wird. Aus diesen Ausführungen ist zu entnehmen, daß die oben berechneten Spannungen im Email Höchstwerte darstellen, an welche die Emaillierpraxis nur selten herankommt.

Die Wirkung der Spannungen im Email ist nicht ganz einheitlich. Neben schädlichen Einflüssen bestehen sicher auch Vorteile. Bei Glas wissen wir z. B., daß eine Vorverspannung außerordentlich günstig auf die Biegefestigkeit wirkt. Auch bei Email wird ein solch günstiger Einfluß der inneren Spannungen auf die Biegefestigkeit wenigstens vermutet. Die Größe der in zwei verschiedenen miteinander verschmolzenen Schichten bestehenden Spannungen hat wohl zuerst STEGER [169] an Glasuren auf keramischen Scherben sichtbar gemacht. Der von ihm konstruierte Apparat ist in seinen wesentlichen Teilen von MEYN [170], ferner auch von LEMME, SALMANG und BRINK [171] auch zum Spannungsnachweis bei Email verwendet worden. Ein Probestab aus Blech oder Gußeisen (bei letzterem in der von STEGER angegebenen Form) von 30 cm Länge und 1 cm Stärke wird beiderseitig grundemailliert und dann auf der Oberseite längs der dafür vorgesehenen Strecke mit dem zu prüfenden Email überzogen und die Bewegung des nichteingespannten Endes verfolgt. Aus der Beschreibung von MEYN ist nicht recht ersichtlich, wie er die durch die Schwerkraft bedingten Eigenbewegungen des Stabes vermeiden will, die zu falschen Schlüssen führen können. Für Emails auf Gußeisen soll der Apparat nach MEYN brauchbar sein, für Blech hat DIETZEL [172] eine andere Konstruktion angegeben. Er brennt einen oben eingeklemmten Blechstreifen mit dem zu prüfenden Email in einem senkrecht stehenden elektrischen Ofen, dessen Mantel durch einen Mechanismus schnell nach abwärts bewegt werden kann. Unter dem noch glühenden senkrecht hängenden Blechstreifen wird sofort eine Skala, deren Nullpunkt in der Mitte liegt und deren Teilung nach links und rechts ansteigt, so geschoben, daß der Nullpunkt senkrecht unter das freie Ende des Blechstreifens zu liegen kommt. Je nachdem, ob die Ausdehnung des Bleches oder die des Emails überwiegt, biegt sich der Streifen nach der einen oder anderen Richtung ab. Man grundiert den Blechstreifen doppelseitig, um die Verzunderung zu vermeiden, kann dann bei nochmaligem einseitigen Auflegen des Grundemails, dessen Ausdehnung in bezug auf das Blech kontrollieren oder aber bei Auflegen eines Deckemails die gesamte Ausdehnung der Emailauflage auf das Blech bezogen feststellen. Aber auch bei Gußeisen sind nach LEMME und seinen Mitarbeitern die Eigenbewegungen so groß, daß sie die Bewegungen durch das Zusammenwirken von Email und Eisen zuweilen völlig überdecken. Statt des Steger-Stabes haben ROSENBERG und LANGERMAN [173] einen Ring gewählt, der entweder nur auf der Innen- oder Außenseite emailliert wird. Der Ring ist senkrecht zu seiner Fläche an einer Stelle geschlitzt, die Breite des Spaltes beträgt etwa 1,3 cm. Während des Brennens und Abkühlens wird der Ring durch eine Vorrichtung gehalten, so daß die Schlitzbreite unverändert bleibt. Beim Lösen der Haltevorrichtung wird je nach den aufgetretenen Spannungen im Email der Ring enger oder weiter. Die Größe der Verengung bzw. Erweiterung gibt ein Maß für die im Email bestehenden Spannungen sowie für ihre Richtung. Für verschiedene Emails erhielten ROSENBERG und LANGERMAN Spannungskurven, die dem Ausdruck:

$$P = (\alpha_s - \alpha_e) \Delta T$$

entsprechen, worin α_s die Ausdehnung des Stahlblechs, α_e die des Emails und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen Erweichungs- und Zimmertemperatur be-

deuten. Für den Zusammenhang des Krümmungsradius, den ein gerader Stab durch das Auflegen einer Glasur erfährt (STEGERScher Spannungsstab), mit den thermischen und elastischen Eigenschaften von Glasur und Scherben hat MELLOR [174] eine Formel gegeben, die auch für emaillierte Streifen anwendbar sein müßte. Ihre Prüfung hat allerdings bisher noch nicht stattgefunden. Eine Unsicherheit bringt natürlich bei allen einseitig emaillierten Eisengegenständen die Verzunderung der Rückseite mit sich. Dieselbe bewirkt Veränderungen des Blechquerschnitts und kann auch zusätzliche Spannungen in das ganze System hineinbringen.

Wie sich die einzelnen Komponenten des Emailsatzes und auch die Mühlenzusätze auf die im schließlichen Emailüberzug auftretenden Spannungen auswirken, können wir auf Grund ihrer Wirkungen auf Ausdehnung und Elastizität näherungsweise angeben. Direkte Bestimmungen liegen noch nicht vor. Was die Mühlenzusätze angeht, so können wir für das Zinnoxid bestimmte Aussagen machen. STEGER hat bei seiner Arbeit über die Spannungen in Glasuren festgestellt, daß das Lösen des Zinnoxides in dieselben zu einem weitgehenden Ausgleich der Spannungen führt. Da erwiesenermaßen auch bei den Emails ein Teil des als Mühlenzusatz gegebenen Zinnoxides in das Email eingeht, so ist mit Sicherheit zu erwarten, daß auch dieses verglaste Zinnoxid auf die Spannungen einen sehr mildernden und ausgleichenden Einfluß ausüben wird. Wie die Verhältnisse bei anderen Trübungsmitteln liegen, ist nicht bekannt.

4. Elektrische Eigenschaften.

Die Verbindung emaillierter Gefäße mit elektrischen Heizapparaten, die zunehmende Verwendung emaillierter Drähte für hoch- und niedergespannte Ströme macht die Kenntnis des Leitungswiderstandes bzw. der elektrischen Leitfähigkeit von Email für die betreffenden Industrien notwendig und zwingt auch die Emailindustrie, sich etwas eingehender, als dies bisher geschehen ist, mit den elektrischen Eigenschaften ihres Produktes zu beschäftigen. In Amerika soll man auch damit begonnen haben, die Behälter für Transformatoren, die im Freien aufgestellt werden, aus emailliertem Eisenblech herzustellen.

a) Der Leitungswiderstand. Wir müssen bei Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit des Emails unterscheiden zwischen der Oberflächenleitfähigkeit und der inneren Leitfähigkeit des Flusses. Die erstere ist eine Funktion der chemischen Widerstandsfähigkeit. Sie hängt von dem Elektrolytgehalt, vorzugsweise von dem Gehalt an Na^+ - und OH^- -Ionen, der sogenannten Wasserhaut, ab, die sich auf der Oberfläche des Emails ausbildet. Diese Wasserhaut wird zwar immer vorhanden sein, aber ihre Ionenkonzentration ist um so geringer, je widerstandsfähiger das Email gegen chemische Einflüsse ist. Auf diese Oberflächenleitfähigkeit aller Gläser und ihre Ursachen hat schon LE CHATELIER [175] hingewiesen. Über die innere Leitfähigkeit einiger Emails existiert eine kleine Experimentalarbeit von SALMANG und HOLLER [176]. Die untersuchten Emails waren ein gegen schwache Säuren beständiges Badewannenpuder-Email (1), ein in der Nahrungsmittelindustrie gebräuchliches, mittelmäßig säurebeständiges (2) und

ein hochsäurefestes Email (3). Die Messungen erfolgten zwischen 360 bis 580°, d. h. im Gebiet des spröden Zustandes bis zur beginnenden Erweichung. Die Wasserhaut war durch die hohe Temperatur sowie durch Versilberung der Emailschiicht möglichst ausgeschaltet. Die Größe des spezifischen Widerstandes ρ läßt sich aus der Abb. 13 bei den jeweiligen Temperaturen ablesen. Sie schwankt bei 360° zwischen $10 \dots 26 \cdot 10^6 \Omega$ für die drei Emails und nimmt mit der Erweichung, wo eine hohe

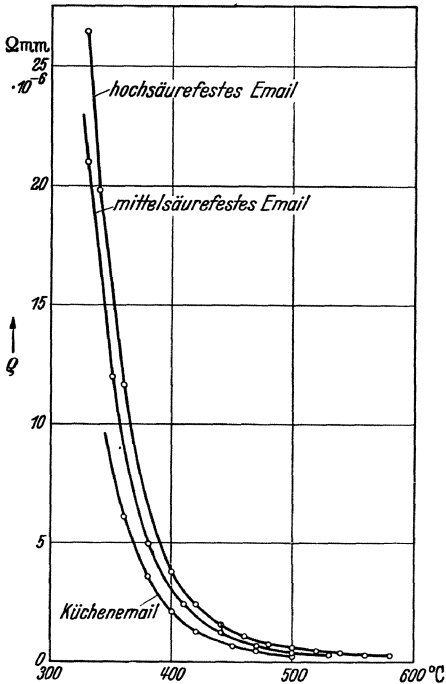


Abb. 13. Elektrische Leitfähigkeit des Emails nach SALMANG und HOLLER.

Ionenleitfähigkeit einsetzt, bis zu Bruchteilen eines Megaohms ab. Es zeigen sich auch beträchtliche Unterschiede in der Leitfähigkeit der einzelnen Emails und ein starker Anstieg derselben mit geringer werdenden Säurebeständigkeiten. Die Form der SALMANG-HOLLERSchen Widerstandskurven macht es auch sehr wahrscheinlich, daß die Leitfähigkeit des Emails dem Temperaturgesetz von RASCH-HINRICHSSEN folgt.

b) **Der Einfluß der Zusammensetzung.** In neuester Zeit haben BADGER und WHITE [177] auch den Einfluß der verschiedenen Oxyde auf die Leitfähigkeit untersucht. Günstig sind die Oxyde ZnO , K_2O , TiO_2 , BaO , PbO und B_2O_3 . Ungünstig Na_2O , CaO , Al_2O_3 . Wahrscheinlich werden alle in Ionen abgespaltenen Elemente je nach der Größe ihres Ionenradius (s. S. 33) günstig bzw. ungünstig wirken. Die Größenordnung des spe-

zifischen Widerstandes beträgt bei den Emails bei 400° $1 \dots 5 \cdot 10^6 \Omega/\text{cm}^3$. Das Email ist also gerade so wie Glas bei niedrigerer Temperatur ein völliger elektrischer Isolator, der aber mit steigender Temperatur diese Eigenschaft weitgehend verliert.

5. Optische Eigenschaften.

a) **Brechungsindex.** Nach dem SNELLIUSSchen Gesetz ist das Verhältnis $\sin \alpha / \sin \beta = n$ für jeden durchsichtigen Stoff eine Konstante und wird als Brechungsindex oder Brechungsindex bezeichnet ($\alpha =$ Einfallswinkel, $\beta =$ Brechungswinkel). Bei Email ist der Brechungsindex meist nur von indirekter Bedeutung, und zwar für die im nächsten Abschnitt zu besprechende Trübung. Aber auch der Oberflächenglanz der Körper hängt nach dem FRESNELSchen Gesetz:

$J_r = J_e \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$ von der Höhe des Brechungsindex ab, und deshalb sollen auch die Gesetzmäßigkeiten desselben kurz besprochen werden. Der mittlere Brechungsindex der den Emails zugrunde liegenden Gläser liegt ungefähr bei dem Wert $n_D = 1,50 \dots 1,55$. Über die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Emails gelten wahrscheinlich auch die aus den Arbeiten von ZSCHIMMER [178] sowie von PEDDLE [179] hervorgehenden Gesetzmäßigkeiten, die dahin zusammenzufassen sind, daß für äquivalente Mengen der einem Grundglas zugesetzten Oxyde der Brechungsindex 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 können 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.

Besser als beim Brechungsindex wird das Gesetz der Additivität beim spezifischen Brechungsvermögen gemäß dem GLADSTONE-DALESCHEN Ansatz:

$$R = (n - 1) \cdot \frac{1}{d},$$

oder der LORENTZ-LORENZSCHEN Formel:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

erfüllt, wobei sowohl die Oxyde als auch einfache hypothetische Teilgläser als Bausteine angesehen werden können [180].

b) Die Trübung. [181]. 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. Einzelnen 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.

1. Die Weißtrübung. 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 Brechungsindizes von Grundglas und eingelagerten Teilchen, wobei diese Differenz positiv oder negativ sein kann. Das Trübungsphänomen kann deshalb sowohl durch Körper mit höheren Brechungsindizes (Trübungsmittel, $n_D > 2$) oder durch eingelagerte Gasbläschen (Wasserdampf, Luft, Gase $n_D \approx 1$) 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 Brechungs-exponenten eine Rolle, für diese selbstleuchtenden Teilchen gilt außerdem das von KIRCHHOFF und CLAUDIUS [182] abgeleitete Gesetz, wonach die seitliche Streuung dem absoluten Wert des Brechungs-exponenten des Mediums entsprechend zunimmt. Beide Bedingungen für die Trübung, die Differenz des Brechungs-exponenten und der Einfluß der absoluten Größe des Brechungs-exponenten 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. Ähnlich wie bei der Brechungstrübung liegen die Verhältnisse bei der Trübung durch Reflexion oder Spiegelung. Zu der gewöhnlichen Spiegelung kommt aber bei den trüben Medien 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 mit dem Brechungs-exponenten durch die Beziehung verknüpft ist: $\sin \delta = 1/n$, so wird mit steigendem Brechungs-exponenten der Grenzwinkel kleiner, d. h. die Anzahl der Strahlen, die zur Totalreflexion kommen, steigt, und damit auch die Höhe der seitlichen Strahlung. Der Betrag der Spiegelungstrübung hängt vom Dipersitätsgrad sowie von der Form der Teilchen ab, derart, daß bei feineren Teilchen von kristallinischer Form gegenüber gröberen 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 unbekannt, welche Mischungsverhältnisse verschiedener Teilchengrößen maximale Trübungseffekte und maximale Deckkraft ergeben.

Sinkt die Teilchengröße der dispersen Phase, d. h. der eingelagerten Körperchen, unter eine bestimmte Größe, 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 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 nicht sehr stark in Betracht. Die Fülle des diffus zerstreuten Lichtes ist meist derartig, daß die

chromatische Zerlegung, die zu einer bevorzugten Reflexion blauen Lichtes führt, vielfach überdeckt wird. Dagegen tritt auch bei weißem Email ganz merkliche selektive Absorption ein und bewirkt die verschiedenen Nebentönungen, wie sie manchen Emails eigen sind.

Mathematisch wird die Trübung, soweit sie durch Reflexion hervorgerufen wird, durch das FRESNELSche Gesetz beherrscht:

$$J_r = J_e \cdot \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2,$$

wobei J_e die Intensität des einfallenden, J_r die des reflektierten Lichtes, n_1 der Brechungsindex des Emails, n_2 der Brechungsindex der dispersen Phase (Trübungsmittel) bedeutet. Die Gleichung besagt, daß an jedem eingelagerten Teilchen von höherem oder geringerem Brechungsindex als das umgebende Medium stets der gleiche Bruchteil des einfallenden Lichtes reflektiert wird. Die Formel gilt für nahezu senkrechten Einfall des Lichtes. Da die Teilchen des Trübungsmittels regellos im Grundglas verteilt sind, ist das reflektierte Licht nicht gerichtet, sondern in seiner Gesamtheit ungerichtet oder diffus. Führt man die Rechnung durch für eine Reihe von m hintereinanderliegenden Schichten von Trübungsmitteln und Glas, so erhält man

$$\sum J_r = J_e \cdot (1 - e^{-K \cdot c}),$$

wo e die Basis des natürlichen Logarithmus, K eine aus dem FRESNELSchen Quotienten berechenbare Konstante, die STUCKERT [183] als „Streuungskoeffizient“ bezeichnet hat, und c die Konzentration des Trübungsmittels bedeuten. Das Gesetz der Trübung ist also ein logarithmisches, analog dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz [184], und der Koeffizient K entspricht dem „Extinktionskoeffizienten“ des letzteren.

Einen etwas anderen Ausdruck als FRESNEL hat LORD RAYLEIGH für die Intensität des reflektierten Lichtes entwickelt, wobei er auch die Teilchengröße des trübenden Stoffes und die Wellenlänge des Lichtes in die Formel einbezog. Der reflektierte Bruchteil berechnet sich zu:

$$q = \left[\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right] K,$$

wobei der Faktor K von der Größe der Teilchen und der Wellenlänge des Lichtes nach der Beziehung $K = r^6/k^k$ abhängig ist, und k ungefähr dem Wert 2 entspricht. Nach dieser Formel wird die günstigste Wirkung dann erzielt, wenn die Größe der trübenden Teilchen ungefähr $1 \cdot \cdot 2 \mu$ beträgt. Wir werden später sehen, daß dies bei unseren üblichen Festtrübungsmitteln auch tatsächlich der Fall ist.

Kompliziertere Beziehungen ergeben sich, wenn nicht nur einmalige, sondern (wie dies ja auch in Wirklichkeit der Fall ist) vielfache Rückstrahlung des zerlegten Lichtes angenommen, ferner wenn neben der Lichtzerstreuung auch die Absorption des Lichtes im Email berücksichtigt wird. Ausgehend von solchen Voraussetzungen und von der Annahme eines diffusen Lichteinfalls hat GUREVIĆ [185] für die Reflexion an Trübgäsern die Formel entwickelt:

$$r = R \frac{1 - e^{-2Lx}}{1 - R^2 \cdot e^{-2Lx}},$$

in welcher r die diffuse Rückstrahlung (Trübung), x die Dicke einer trübenden Teilchenschicht und R und L Konstanten bedeuten, die aus den charakteristischen Daten jedes Trübglases (Streuung und Absorption) abgeleitet sind. Einen ähnlich verwickelten Ausdruck haben KUBELKA und MUNK [186] für Anstriche in Weiß oder Grau auf schwarzem Untergrund entwickelt. Danach gilt für die zerstreute Rückstrahlung H_0 einer unbunten Anstrichschicht auf einem schwarzen Untergrund

$$H_0 = \frac{e^{rx} (1/H_\infty - H_x) - 1}{1/H_\infty \cdot e^{rx} (1/H_\infty - H_x) - H_\infty},$$

darin bedeutet H_∞ die Rückstrahlung einer „unendlich dicken Schicht“, d. h. einer Schicht, die bei weiterem Dickenzuwachs keine Trübungserhöhung zeigt (Stoffkonstante). r ist die „Remissionskonstante“, d. h. die Lichtmenge, die der Anstrich pro Differentialschicht ($x \approx 0$) zurückstrahlt, x die Stärke der Schicht, e die Basis der natürlichen Logarithmen. Dieser Fall würde ganz genau einem weißen Deckemail auf dunklem Kobalt- oder Nickelgrund entsprechen.

JUDD, HARRISON und SWEO [187] haben auf Grund dieser Formel bei einer Reihe von Emails die Zusammenhänge zwischen Oberflächenhelligkeit (Trübung), Schichtdicke, Streuungs- und Absorptionskoeffizient geprüft und mit Hilfe einfacherer graphischer Darstellungen eine Kennzeichnung zu geben versucht. Sie bestimmten vor allem H_∞ , ferner die Zunahme der Reflexionsfähigkeit mit der Schichtdicke, den „Streuungskoeffizienten“, d. h. die beiden wesentlichen Stoffkonstanten der KUBELKA-MUNKSchen Formel. Die dazu verwendeten Meßmethoden beruhten 1. auf der Messung des Kontrastes (d. h. des Verhältnisses der Rückstrahlung) von Emailschichten mit schwarzem und reflektierendem Hintergrund, 2. auf der Messung sehr dicker Emailschichten und 3. auf einem graphischen Interpolationsverfahren („Dual Thicknes Method“). Die Methode 2 der drei Forscher gilt in Amerika als Norm für solche theoretischen Untersuchungen der Trübung. Für rein praktische Zwecke stellte MCINTYRE [188] für die Deckkraft eines Emails als Funktion seines Trübungsmittelgehaltes die Formel auf: $R = a \cdot x^d + C$, in welcher R die Rückstrahlung des Emails in Prozenten, x die Gewichtsprozent Trübungsmittel, a , d und C drei von der Fritte abhängige Konstanten darstellen. Die durch obige Gleichung bestimmte Trübungskurve besitzt parabolische Form, und ihre Werte stimmten mit den Messungen bis auf $\pm 0,12\%$ überein, so daß solche Kurven sich sehr vorteilhaft zur Kontrolle von Trübungsmessungen eignen sollen.

Alle von den verschiedensten Seiten aufgestellten Funktionen zwischen Trübungsmittelgehalt und Rückstrahlung zeigen die Form logarithmischer oder parabolischer Kurven. Dieser Verlauf der Trübungskurve bedeutet für die Praxis, daß bei Zusatz eines Trübungsmittels zu einer ungetrübten Emailfritte die Trübung zunächst kräftig ansteigt, daß aber mit steigendem Zusatz der Anstieg sich verlangsamt und schließlich praktisch aufhört. Es gibt also für jedes Trübungsmittel

eine Grenze, oberhalb welcher weiterer Zusatz unwirtschaftlich ist. Diese Grenze liegt bei unseren technischen Trübungsmitteln bei ungefähr 8%, berechnet auf das Gewicht der trübungsfreien Fritte. ATHEY und MICHAELSON [189] haben über die Abnahme der Trübungswirkung steigender Zusätze von Zinnoxid folgende Zahlen veröffentlicht:

Tabelle 13.
(100 g Fritte, 6 g Ton, 35 ccm Wasser.)

SnO ₂ %	Trübung %	Differenz %	SnO ₂ %	Trübung %	Differenz %
0	65,0	—	—	—	—
2	71,5	6,5	6	75,5	1,5
4	74,0	2,5	8	76,2	0,7

Was von der Wirkung der Trübungsmittelmenge gesagt wurde, gilt sinngemäß auch für die Dicke der getrühten Schicht. Der Anstieg der Trübungskurve mit der Schichtstärke ist zunächst ein steiler, später ein viel flacherer. Das läßt sich z. B. an der folgenden, der zuletzt genannten Arbeit entnommenen Tabelle deutlich ersehen.

Tabelle 14.

	Auftragsmenge (g/Quadratfuß)			
	50	60	70	80
Weißgehalt in % (Em. A) . . .	72,5 (2,2)	74,7 (1,5)	76,2 (0,8)	77,0
„ „ % (Em. B) . . .	—	73 (1,8)	74,8 (1,0)	75,8

In Klammern die Differenzen der Trübung.

KOHL [190] hat eine ähnliche Tabelle für verschiedene Auftragsdicken bei Emails mit Ceroyd und Zinnoxid mitgeteilt:

Zeichnerisch dargestellt ergeben die Zahlen zwei schwach parabolische Kurven, aus denen die fallende Differenz der Trübung, wenn auch nicht so deutlich wie oben, sichtbar wird. Eine sehr schöne Beobachtung über ein richtiges „Aufstocken“ der Trübung hat RICKMANN [191] mitgeteilt. Er hat in dem Punkt, wo die Kurve eines Trübungsmittels

Tabelle 15.

CeO ₂ (2 %)		SnO ₂ (5 %)	
g Em/dm ²	Weißgehalt %	g Em/dm ²	Weißgehalt %
2,06	48,0	2,06	45,0
3,10	62,5	3,14	55,0
4,44	67,0	4,86	64,0
5,54	74,0	5,56	68,0
6,98	78,0	7,0	74,0
8,18	80,5	8,34	79,0
9,60	84,1	9,58	83,0
9,70	84,9	9,74	85,0

in den flachen Verlauf überging, ein neues Trübungsmittel eingeführt und dadurch wieder einen Steilaufschwung der flach gewordenen Trübungskurve erzielt. Als empirische Gleichung für den Zusammenhang von Trübung und Auftraggewicht des Emails hat MCINTYRE die Formel angegeben:

$$R = \frac{W}{m \cdot W + b},$$

in welcher R die Deckkraft des Emails in Prozenten, W das Emailgewicht in g/Quadratfuß, m und b Konstanten bedeuten. Die Übereinstimmung der so berechneten und der gemessenen Zahlen wird von ihm mit $\pm 0,37\%$ angegeben. JUDD, HARRISON und SWEO haben auch diese Formel geprüft und sie in gutem Einklang mit der KUBELKA-MUNK-Beziehung befunden.

Der Einfluß der Teilchengröße der Trübungsmittel auf die Rückstrahlung des Emails läßt sich, wie STUCKERT [192] gezeigt hat, unter gewissen, vereinfachenden Annahmen ebenfalls aus dem Streukoeffizienten theoretisch berechnen. Es ergibt sich eine mit kleiner werdenden Teilchen langsam und gleichmäßig ansteigende Deckungskurve. Wie oben schon kurz erwähnt, läßt sich aus der allgemeinen Theorie der Trübung die Tatsache eines Trübungshöchstwertes bei bestimmter Teilchengröße ableiten. Das geht naturgemäß aus einer Kurve, die nur auf einem der die Trübung bestimmenden Vorgänge fußt, nicht hervor. Der Höchstwert der Rückstrahlung liegt bei Weißanstrichen bei einem Teilchendurchmesser des Pigmentes von $0,2 \mu$ [193]. Bei noch kleineren Teilchen sinkt die Trübung des Anstriches, d. h. die Deckkraft, sehr steil ab. Bei den Emails liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als solch kleine Partikel der Verglasung vorzugsweise anheimfallen, so daß das Maximum der Trübung nach höheren Korngrößen rückt. Ein solches Steigen der Rückstrahlung mit abnehmender Korngröße haben BRYANT und PORTER [194] bei längerem Mahlen, ferner ATHEY und MICHAELSON bei geringer werdendem Siebrückstand ihres Schlickers gefunden. Bei 9 g Siebrückstand betrug die Trübung ihres Emails 75,3 %, bei 3 g Rückstand 76,8 %. Den Höchstwert der Trübungskurve haben beide noch nicht erreicht. Die Zahlen können auch nur qualitativ gewertet werden, denn langes Mahlen verändert nicht nur das Trübungsmittel in seiner Korngröße, sondern auch das Email in seiner oxydischen Zusammensetzung, und zwar dadurch, daß die Trommelmühle und die Mahlsteine sich abmahlen, den Schlicker verunreinigen und in seiner Zusammensetzung verändern. Beweiskräftiger sind die Ausführungen von STUCKERT [195], der seine Versuche mit fraktioniert sedimentiertem Zinnoxid durchführte. Hier ergab sich bei 6 % Mühlensatz ein deutlicher Trübungshöchstwert bei einer Korngröße zwischen $2,06$ und $0,8 \mu$ gemäß folgender Tabelle:

Tabelle 16.

	Korngröße			
	$> 2,06 \mu$	$2,06 \cdots 0,8 \mu$	$0,8 \cdots 0,4 \mu$	$< 0,4 \mu$
Trübung % (Normalbrand)	78,9	79,7	78,4	76,7
Trübung % (Überbrand)	78,5	78,3	76,5	75,2
Differenz	0,4	1,4	1,9	1,5

Bei den Fluoriden liegt die Korngröße, unterhalb welcher die Trübung stark absinkt, bei $0,4 \mu$ [196]. Es ist auch zu vermuten, daß bei längerem Brand (Überbrand) das Optimum der Trübung nach noch höheren Korngrößen rückt, wie dies aus der Tabelle wenigstens andeutungsweise zu ersehen ist.

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

1. Der Glassatz enthält unlösliche Bestandteile mit höherem Lichtbrechungsindex eingelagert. Trübungen dieser Art treten auf, wenn man, wie beispielsweise in der Blechemailierung allgemein üblich,

die Emailbestandteile für sich allein frittet und ein sogenanntes Trübungsmittel auf der Mühle mechanisch mit dem Emailfluß vermahlt. Beim Aufbrennen dieses Gemisches bildet sich aus der Emailfritte das zusammenhängend 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, weil der Entglasungsprozeß nach TABATA [197] von der Oberfläche ausgeht, die dadurch matt und rauh erscheinen kann. Insbesondere bei Ausscheidung sehr großer Kristallite findet dieses Rauwerden statt. 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. In dieses Kapitel gehören auch die Erscheinungen, die STUCKERT [198] unter dem Namen „Kinetik der Trübung“ zusammengefaßt hat. Er versteht darunter eine Erscheinung, die in neuerer Zeit zuerst TETRICK [199] beobachtete, und die darin besteht, daß die Trübung nicht momentan entsteht, sondern zu ihrer Entwicklung eine gewisse Zeit braucht. TETRICK hat gefunden, daß der Höchstwert der Trübung eines Emails sich vielfach beim Ausbrennen erst einige Zeit nach dem Eintreten des höchsten Glanzes einstellt. Diese Hysteresis der Trübung tritt nach STUCKERT bei solchen Emails ein, die an sogenannten Vortrübungsmitteln, z. B. Kryolith, zwar übersättigt sind, bei denen aber die Übersättigung noch nicht so weit geht, daß das Email schon unmittelbar nach dem schroffen Abkühlen getrübt erscheint. Die Auslösung dieser sozusagen „latenten“ Trübung benötigt eine gewisse Zeit, innerhalb welcher die anfänglich wohl schon vorhandenen Kristallkeime durch Diffusion aus dem Grundglas zu trübenden Teilchen wachsen. Das Nachhinken der Trübung hinter dem Glanz ist bei den verschiedensten Emails ganz verschieden groß. Es ist praktisch überhaupt nicht vorhanden bei Emails, die an Trübstoffen stark über-

sättigt sind, z. B. bei stark vorgetrübten Deckemails. Es ist um so stärker, je näher die Emails an das Lösungsgleichgewicht Fritte + Trübstoff \rightleftharpoons gesättigter Lösung herankommen. Solche durchsichtigen (transparenten) Emails entwickeln die Trübung vielfach während der ganzen Einbrennzeit weiter, während die Emails, die schon nach kurzer Zeit ihren Höchstwert an Trübung entwickeln, denselben bei längerer Brenndauer in der Regel abklingen lassen. Wichtig ist natürlich gerade bei diesen Erscheinungen der Trübung durch Kristallisation die Zähflüssigkeit der Grundgläser, aus denen sich die trübenden Kristalle ausscheiden. Je zäher ein solches Glas ist, um so mehr kann es das Erscheinen des Trübungshöchstwertes zeitlich hinausziehen, desto länger sich aber auch die Beständigkeit desselben erhalten. Diese Erscheinungen der Verzögerung, der langsamen Nachentwicklung und des Abklingens der Trübung lassen sich ganz zwanglos mit dem Kristallisationsphänomen im Sinne TAMMANNs erklären.

3. Die Trübung basiert auf Entmischungserscheinungen 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 Emulsion [200]. 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 sind [201]. Ebenso sollen die Zirkontrübungen auf dieser Erscheinung beruhen [202], doch ist diese Ansicht heute noch umstritten.

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 vor zehn Jahren nicht beachtet, trotzdem in der Literatur die Anwesenheit solcher Gasbläschen längst festgestellt und Hinweise darauf enthalten waren.

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. Dabei ist aber zu beachten, daß diese Kombination nicht einfach eine Addition der Trübwirkungen darstellt. Weder die einzelnen Trübungsarten noch die Wirkung verschiedener, gleichzeitig angewendeter Trübungsmittel addieren sich einfach. Die einzelnen Trübungsmittel z. B. beeinflussen sich gegenseitig in ihrer Trüb Wirkung durch das Email. Sie sind „Lösungsgenossen“, und es hängt für das

Ausmaß der erreichten Gesamtrübung sehr viel davon ab, ob sie zusammenpassen oder nicht. Jedes Trübungsmittel verlangt bestimmte „Lösungsgenossen“, um die mit ihm erreichbare Höchsttrübung zu erhalten [203].

Betrachten wir zunächst die Trübung durch die sogenannten Trübungsmittel. Zwei physikalischen Bedingungen muß ein Stoff genügen, um in der Emailindustrie als Trübungsmittel brauchbar zu sein: 1. Der Brechungsindex muß größer oder kleiner sein als der des Glasflusses. Je größer die Differenz der Brechungsindizes, desto größer ist nach HABER [204] 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 Brechungsindex beträchtlich höher ist als der des Glases. Die Zusammenstellung der Brechungsindizes in Tabelle 17 läßt dies deutlich ersehen. Den höchsten Brechungsindizes weisen 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 verwendet, während Titansäure noch nicht zu größerer Bedeutung gelangen konnte.

Tabelle 17.

	n_D		n_D
Zinnoxid	2,04	Titandioxyd	2,5
Zirkonoxid	2,40	Cerdioxyd	2,33 [205]
		Antimontrioxyd	2,6

Neben diesen eigentlichen Trübungsmitteln verwendet man in der Emailindustrie sogenannte 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 KRAUSE [206] auf Grund mikroskopischer und röntgenspektroskopischer Messungen nachgewiesen, daß die trübenden Ausscheidungen aus Natriumfluorid, Kalziumfluorid resp. Gemischen beider in wechselndem Verhältnis bestehen, nachdem die Angaben über die Ausscheidung von NaF, die TEDESCO [207] gemacht hatte, vollständig in Vergessenheit geraten waren. Da aber die Brechungs-

exponenten beider Stoffe sich nur wenig von dem Brechungsexponenten des Glases unterscheiden ($\text{CaF}_2 : n_D = 1,435$; $\text{NaF} : n_D = 1,33$), 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, z. B. durch Gas, 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 SORBY [208] auf „gas cavities“ zurückgeführt. Auch in der emailtechnischen Literatur wurde die Beobachtung von Gasbläschen mehrfach gemacht. 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 Gas einschüssen im Email häufiger beschrieben. So liegen z. B. Beobachtungen von VIELHABER [209] vor, der Gasbläschen in großer Menge in den Deckemails vorfand und ihre Größe zu $0,001 \cdots 0,005$ mm Durchmesser feststellte. 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 [210] gegeben, der sie sich aus den Resten unersetzter Karbonate entstanden dachte. Bei den Gläsern sind wir durch eine Reihe vorzüglicher Untersuchungen von WASHBURN [211] und seinen Mitarbeitern über die Natur der eingeschlossenen Gase orientiert. Sie bestehen nach diesen Untersuchungen 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. Ein Hinweis, daß diese Gasbläschen Wasserdampfbläschen darstellen sollen, stammt von LANDRUM [212]. Eine Deutung der chemischen Natur der Bläschen kann auch aus den Beobachtungen von COOK [213] 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. Beim Einbrennen konnten dann DIETZEL und MEURES [214] diese Bläschenbildung sehr schön beobachten und erklären. Auch der zur Mühle gesetzte Ton tritt bis zu einem gewissen Grade ebenfalls als wasserabgebendes Mittel in Tätigkeit und bewirkt zusätzliche Gastrübung. Nach DANIELSON [215] trägt derselbe zu etwa 5 % zum Gesamtdeckvermögen des Emails durch seine Gastrübung bei. Nach ATHEY und MICHAELSON [216] beträgt dieser Prozentsatz der Gastrübung durch Ton sogar bis 9,2 %.

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 und geringe Größe derselben aufrecht erhält [217].

Mit dem Auftreten von Gasbläschen in der Emailschmelze rückt auch die Trübung der Fluoride in ein etwas anderes Licht. Es besteht kein Zweifel darüber, daß die ausgeschiedenen 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. Eine andere Erklärung der verhältnismäßig starken Trübung läßt sich aus einer Untersuchung von BÜSSEM [218] herleiten. Neben dem ausgeschiedenen NaF fand der Genannte noch die charakteristischen baumartigen Ausscheidungen von Cristobalit. Dieser macht bekanntlich bei 230° unter beträchtlichem Volumenschwund die α - β -Umwandlung durch, wodurch feinste mit Gas gefüllte oder auch völlig luftleere Risse entstehen, die zur Fluoridtrübung noch die Gastrübung oder gar die „Vakuumtrübung“ treten lassen.

Die Trübung durch Gase, die im Emailfluß in feinsten Verteilung vorhanden sind, ist in den letzten 10 Jahren in das Stadium technischer Verwendbarkeit getreten. Die zahlreichen Patente von J. KREIDL [219] haben die Bedingungen festgelegt, unter welchen absichtlich im Email erzeugte Gasblasen so geringe Durchmesser aufweisen, daß sie die Voraussetzungen der diffusen Trübung erfüllen und am Zusammenfließen zu großen Blasen gehindert werden (s. S. 119 ff.).

2. Die farbige Trübung. 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 desselben, der Körper erscheint uns nicht mehr weiß, sondern grau, bei völliger Absorption des Lichtes sogar schwarz. Werden aber aus der das weiße Licht bildenden Farbenkomposition 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 oder teilweise Kristallisation, 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. An-

dererseits sucht man aber auch, um intensive Farbwirkung bei geringem Aufwand an Farbkörpern zu erhalten, diese Weißkomponente nach Möglichkeit dadurch auszuschließen, daß man ungetrübte, d. h. transparente Flüsse als Farbemails zur Anwendung bringt.

Trübungen stellen streng genommen auch die sogenannten „Anlauffarben“ dar, die in Gestalt von Rubingläsern resp. Rubinemails Anwendung finden. Es kommen für emailtechnische Zwecke in der Hauptsache Goldrubingläser in Frage (z. B. das bekannte „Maggi-Rot“). Sie stellen nach den Untersuchungen von ZSIGMONDY [220] 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 molekulardispenser Form. Erst beim Erhitzen läuft das Email rot an. Die Färbung beruht auf einer Vergrößerung der sich zunächst unsichtbar auscheidenden (Amikronen bzw. submikronen) 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 SIEDENTOPF [221] ungefähr $5 \cdot 10^{-6}$, in den braun gefärbten Rubingläsern etwa $150 \cdot 10^{-6}$ mm. Letztere Teilchengröße fällt also bereits in das Gebiet der mikroskopisch auflösbaren Trübungserscheinungen ($0,1 \dots 0,2 \cdot 10^{-3}$ mm), während die rosa gefärbten Rubinemails ultramikroskopisch getrübte Gläser darstellen. In neuerer Zeit war es möglich, mittels des Elektronenmikroskops auch die Submikronen und Amikronen im Rubinglas aufzulösen. Die Rubinemails bilden ein Analogon zu den durch teilweise Entglasung getrübten Emails.

Die Messung der Trübung.

Bis vor etwa zehn Jahren hat man sich in der Emailindustrie fast nur auf den Vergleich der Trübung mit derjenigen eines Standardemails bzw. eines Standardtrübungsmittels mit bloßem Auge, ohne optische Hilfsmittel, beschränkt. Erst seit dieser Zeit datieren die absoluten photometrischen Messungen der Trübung oder Deckkraft. Als Vergleich dienen nun nicht mehr willkürliche Emails, sondern Normalweißplatten aus BaSO_4 mit etwa 98% oder MgO mit 99% Rückstrahlung, die gleichzeitig mit der zu messenden Probe unter 45° beleuchtet und senkrecht zu ihrer Oberfläche beobachtet werden. Die photometrische Messung ist ein Vergleich der beiden Helligkeiten in zwei nebeneinanderliegenden Feldern, die durch eine mechanische Vorrichtung meßbar verdunkelt oder erhellt werden können, bis jedes der beiden Felder die gleiche Leuchtdichte besitzt. Die Einstellungsgenauigkeit hängt vom WEBER-FECHNERSchen Empfindungsgesetz ab, wonach $\Delta H/H = k$ beträgt. Für eine Reihe photometrischer Einstellungen gilt dann $dH/H = k$ als Einstellungsgenauigkeit, die etwa $0,5 \dots 1\%$ der absoluten Helligkeit beträgt. Für die Trübungsmessungen bei Emails sind hauptsächlich zwei Photometertypen im Gebrauch, der OSTWALDSche Halbschatten-Apparat und das Zeiss-Pulfrich-Photometer [222]. Beide sind Blendenphotometer, d. h. die meßbare Lichtschwächung wird durch Verändern von

Blendenöffnungen bewirkt. Auch die Messungen farbiger Trübungen lassen sich mit beiden Instrumenten durchführen. Unter $22,5^\circ$ zur Waagerechten gelagert und von oben beobachtet läßt sich auch der Glanz der Emails messen. Im Okular sieht der Beobachter jedesmal ein kreisförmiges, durch eine feine Linie geteiltes helles Gesichtsfeld. Jede Gesichtsfeldhälfte wird durch das Licht erhellt, das von der Vergleichs- bzw. von der zu messenden Platte durch eine Photometeröffnung getreten ist. Die Trommelteilung des ZEISS-PULFRICH-Photometers ist der Hellempfindlichkeit des Auges (entsprechend dem WEBER-FECHNERschen Gesetz) angepaßt, derart, daß bei geringen Lichtstärken ein kleiner Zuwachs an Intensität, bei höheren ein entsprechend größerer durch die gleiche Trommelumdrehung bewirkt wird. Das Photometer wurde deshalb von PULFRICH als „Stufenphotometer“, d. h. als ein den Empfindungsstufen angepaßtes Photometer bezeichnet.

In den letzten Jahren hat auch die objektive Photometrie in der Emailindustrie und der wissenschaftlichen Behandlung des Emails wegen ihrer zahlreichen Vorzüge Boden gewonnen und vielfach die visuelle Photometrie verdrängt. Am bequemsten ist die Messung mit sogenannten Sperrschichtzellen mit Selen [223], deren Photostrom meist so stark ist (etwa 10^{-8} Amp. Lux $^{-1}$ cm 2), daß er durch ein gutes Zeigergalvanometer, bzw. Spiegelgalvanometer meßbar wird. Ursache der manchmal nicht befriedigenden Übereinstimmung zwischen subjektiver und objektiver Photometrie ist die nicht völlige Übereinstimmung zwischen Auge und Selenzelle in der spektralen Empfindlichkeit, die beim Auge im Gelb liegt, bei der Selenzelle einen etwas breiteren Bereich einnimmt [224]. Die Höchstabweichungen zwischen beiden Methoden hat STUKKERT [225] zu etwa $\pm 2\%$ des Mittelwertes der Messungen bestimmt bei einer Gesamt-Weißtrübung von 70%. Höher liegen sie gelegentlich bei den Glanzwerten. Die Meßmethodik wird an einem der einfachsten Instrumente dieser Art, dem Glanzmesser nach LANGE (Abb. 14) klar. Das von der Punktlampe 1 kommende parallel gerichtete Strahlenbündel fällt in der Mitte der zu messenden Platte (4) auf und erregt die diffuse Lichtstreuung, die das Maß gibt für die Trübung, die wir dann bei 8 mittels Photozelle messen. Das

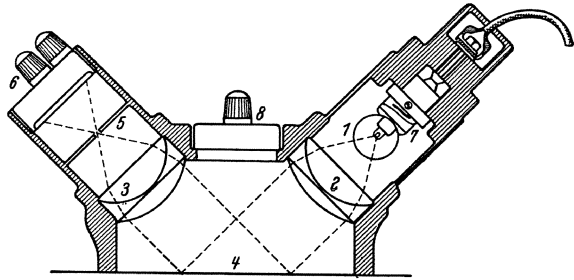


Abb. 14. Glanz- und Trübungsmesser nach B. LANGE.

1 Glühlampe, 2 Linienkombination für parallele Strahlung, 3 Linienkombination für konvergente Strahlung auf die Selenzelle, 4 getrübe und glänzende Schicht, 5 Blende, 6 Selenzelle zur Glanzmessung, 8 Selenzelle zur Trübungsmessung.

Das von der Punktlampe 1 kommende parallel gerichtete Strahlenbündel fällt in der Mitte der zu messenden Platte (4) auf und erregt die diffuse Lichtstreuung, die das Maß gibt für die Trübung, die wir dann bei 8 mittels Photozelle messen. Das

gerichtet reflektierte Licht kann bei δ mittels Sperrzelle gemessen werden und ergibt (mit einer kleinen Korrektur versehen) den Oberflächenglanz. Als Bezugsplatte dient für die Messungen mit diesem Instrument entweder eine Normalweißplatte (MgO) von 100% Deckkraft oder eine Opalglasplatte mit rund 88% Trübung, und für den Glanz eine polierte Schwarzplatte, die bei diesen Messungen 8,63% absolute Oberflächenrückstrahlung besaß, welche gleich 100 gesetzt wurde. Auch diese Instrumente gestatten ebenso wie die Photometer bei Anwendung geeigneter Farbfilter die Messung farbiger Trübungen.

Ein weiteres, sehr brauchbares Instrument dieser Art ist der sogenannte Reflexionsmesser von LANGE [226]. In die Sperrzelle ist zentral die Lampe eingebaut. Die lichtelektrische Erregung der Zelle erfolgt durch die zerstreute Rückstrahlung des getrühten Emails, die wieder durch ein einfaches Anzeigeinstrument gemessen wird. Das neue Instrument besitzt eine eingebaute Kompensations-einrichtung, durch die der Photostrom für die Normalweißplatte oder einen sonstigen Vergleichskörper auf Null gebracht wird. Regelt man die Empfindlichkeit so, daß für Schwarz = Hundert eingestellt ist, so ist der prozentuale Grauegehalt sofort ablesbar. Für die Messung kleinerer Unterschiede ist durch den Empfindlichkeitsregler eine höhere Empfindlichkeit einstellbar.

Die emaillierten Probestplatten für die Messungen erfordern natürlich eine sehr gut ebene Oberfläche des Emails und genügende Größe der Platte. Wellen und Unebenheiten erschweren die Messung der Trübung sehr stark und machen die Glanzmessung meist ganz unmöglich. Als genügend getrüht kann man ein Email dann betrachten, wenn sein Weißgehalt 80%, bei Puderemail 88% und darüber beträgt. Der Glanz soll 90...110%, bezogen auf die polierte Schwarzglasplatte = 100 betragen.

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 getrüht, 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 Gläser, 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 getrüben und gefärbten Glasflusses entsteht.

Man kann die Färbungen der Gläser und Emails in drei Gruppen einteilen: 1. Färbungen unmittelbar durch Färbemittel. Die Intensität ist der Menge derselben proportional. 2. Sättigungsfärbungen. Die Färbung tritt bei Erreichung einer bestimmten Sättigungskonzentration ein (weiße und farbige Trübung). 3. Zementationsfärbungen. Die Färbung entsteht durch Einwanderung von der Oberfläche aus (Gelbätze bei Glas) [227]. Von diesen hat die Zementationsfärbung für Emails keine Bedeutung, die Sättigungsfärbungen haben wir bereits als weiße und farbige Trübung abgehandelt.

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 dar, aus den farbigen Strahlen die aus dem ursprünglichen weißen Lichtbündel ausgeschnitten sind. Ganz allgemein kann man für die Färbungen durch verschiedene Metalloxyde folgende Regel 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 (meist Sättigungsfärbung).

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 Abb. 15 und 16 nach ZSIGMONDY [228] 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 ZSCHIMMER [229] 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 Maß 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 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 Manganoxynen 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 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.

Die Färbung des Chromoxydes, Manganoxydes und Eisenoxydes ist neben der Zusammensetzung des Grundglases eine Funktion des Sauerstoffdruckes im Ofengas und in der Schmelze. Um die Aufklärung dieser Verhältnisse, die zum Teil einen Einblick in die Konstitution des Glases als solches ermöglichen, hat sich neben englischen Glasforschern des TURNER-Kreises insbesondere das Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung verdient gemacht [230].

Die Absorptionskurven geben auch die Erklärung für Erscheinungen, von denen man in der Emailindustrie gelegentlich Gebrauch macht, die sich aber auch bisweilen bei den Farbemails recht störend bemerkbar machen können. Betrachtet man (Abb. 15 und 16) z. B. die Absorptionskurven des Manganoxides 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 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. Man nannte dieses Entfärbungsverfahren, das vor allem in der Glasindustrie angewendet wird, früher „subtraktive“ Entfärbung im Gegensatz zu einer irrtümlich angenommenen „additiven“ Entfärbung. Nach JAECKEL [231] bezeichnet man richtiger alle

Entfärbungen, die auf dem Gegeneinanderwirken zweier Lichtabsorptionskurven beruhen, als „physikalische“ Entfärbung, im Gegensatz zu einer auf chemischen Umsetzungen beruhenden, „chemischen“ Entfärbung. Erstere ist stets mit Lichtverlust verbunden, also subtraktiv. Eine wirkliche Entfärbung ohne Lichtverlust ist nur auf chemischem Wege möglich [232].

Fast völlig unerforscht sind die Auslöschungerscheinungen 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 Farbtönun-

gen erzielt wird. Aber auch für die Herstellung von Gläsern ganz bestimmter Farbtönun-

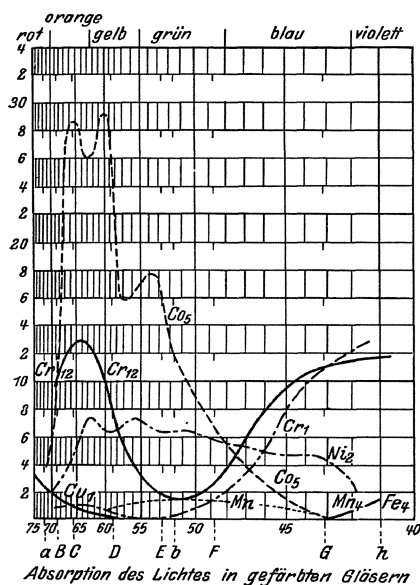


Abb. 15.

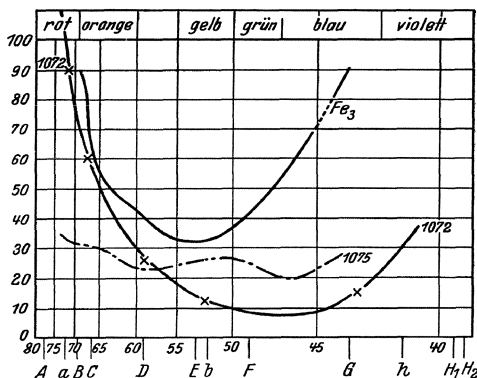


Abb. 16.

Abb. 15 und 16. Lichtabsorptionskurven farbiger Gläser nach ZSIGMONDY.

gen 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. Eine systematische Untersuchung darüber liegt beim Email auch heute noch nicht vor, wenn auch immer wieder Mitteilungen über die Wirkungen einzelner Oxyde erfolgen. Wahrscheinlich sind bei Email die Verhältnisse ähnlich wie bei den Bleigläsern, bei denen nach FEDOTIEFF [233] 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.

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 Resultante 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 Tönungen 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 Auflösungserscheinungen haben selbstverständlich auch einen großen Einfluß auf die Brennbeständigkeit eines Farbtönen. Als allgemeine Regel kann wohl gelten, daß Farbkörper, die sich nicht oder wenig im Fluß lösen, bei denen also die farbige Trübung vor der auswählenden Absorption das Feld beherrscht, innerhalb weiter Grenzen von Temperatur und Zeit farbtönenbeständig sind [234], während die mit Temperatur und Zeit veränderliche Löslichkeit der Farbkörper zu völlig ungleichmäßigen Färbungen des Emails führt [235].

Die exakte Bestimmung der auswählenden Absorption erfolgt mit Hilfe des Spektrographen unter Zuhilfenahme des Spektralphotometers oder der Selen-Sperrzelle. Sie stellt eine rein wissenschaftliche Arbeit dar, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Ihre Durchführung ist aus den betreffenden Spezialwerken [236] zu entnehmen. Farbige Emails sind ihrem Wesen nach meist disperse Systeme von auswählend absorbierendem durchsichtigem Emailfluß und darin fein verteiltem, farbig trübendem Körper. Es ist unmöglich und technisch meist auch völlig belanglos, beide farbigen Teileindrücke auseinanderzuhalten und einzeln zu bestimmen. Alle Bestimmungen, die bis jetzt an farbigen Glasuren und Emails getrübt oder ungetrübt vorgenommen wurden, haben immer nur den Gesamtfarbeneindruck wiedergegeben.

Zur systematischen Kennzeichnung eines bunten Farbeindrucks bedient man sich heute wohl ausschließlich der OSTWALDSchen Farbenlehre und seiner Farbnormung, deren Hauptsätze dahin gehen, daß sich

1. von dem reinen (praktisch nicht vorkommenden) Weiß eine Reihe unbunter Farben, die sogenannte Graureihe zum reinen Schwarz, ausgeht; dieselbe wird im Hinblick auf gleichmäßigen Unterschied des Helligkeitseindrucks entsprechend dem WEBER-FECHNERSchen Gesetz in logarithmischer Abstufung wiedergegeben,

2. daß neben der Graureihe die Reihe der bunten Farben einherläuft, die dadurch zustande kommt, daß nicht das Weiß als Ganzes, sondern nur einzelne

durchgeführt werden. Eine Kennzeichnung ähnlicher Art mittels verschiedener Farbenfilter hat STARK [240] mitgeteilt.

6. Chemische Eigenschaften der Emails.

Im Zuge der allgemein regen Forschungsarbeit auf den verschiedensten emailtechnischen Gebieten wurde auch die chemische Widerstandsfähigkeit der Emails gegen verdünnte Säuren verschiedener Art, verdünnte Laugen, starke Säuren, trockene und feuchte Gase in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Es muß hier gleich vorausgeschickt werden, daß die Emailindustrie schon frühzeitig, beim Einsetzen einer stärkeren Untersuchungstätigkeit auf dem Gebiete der chemischen Widerstandsfähigkeit, sich darüber klar geworden ist, daß nur die Prüfung am aufgebrannten Email als Grundlage für dessen Güteeinteilung in Betracht zu ziehen und jede nach Art der „Glasgrißprobe“ angestellte Untersuchung abzulehnen ist. Diese durchaus berechnete Forderung hat auch in dem jetzt durchgeführten Normungsvorschlag des V. D. E. Fa. für die Säurebeständigkeitsprüfung seine vollständige Anerkennung gefunden.

Bei den Gläsern kann man ganz allgemein drei Arten des chemischen Angriffes unterscheiden:

- a) Angriff durch Wasser;
- b) Angriff durch verdünnte Laugen;
- c) Angriff durch Säuren.

Der Angriff durch Wasser, der bei Glas fast die Hauptrolle spielt, hat beim fertigen Email nur geringere Bedeutung. Wichtiger ist hier der Angriff durch verdünntes Alkali in Verbindung mit der mechanischen Abnutzbarkeit beim Reinigen mit alkalischen Waschmitteln. Am wichtigsten aber ist beim Fertigeemail der Angriff verdünnter organischer Säuren bei der Verwendung des emaillierten Gebrauchsgeschirrs sowie konzentrierter Säuren beim Gebrauch säurefest emaillierter Gefäße für die Industrie.

a) Die Auslaugbarkeit der Gläser durch Wasser. Sie hat zwar am fertig aufgebrannten Email so gut wie keine Bedeutung, aber im Fabrikationsgang des Emails bei der Gewinnung des „Schlickers“ für den nassen Auftrag und bei dessen Eigenschaften spielt der Angriff des Wassers auf die Emailfritte eine große Rolle. Aus diesen, aber auch aus rein didaktischen Gründen, zur Erläuterung der allgemeinen Gesetze des chemischen Angriffes auf Gläser, soll die Wasserauslaugung derselben eingehender behandelt werden. Der Vorgang der „Lösung“ der Gläser durch Wasser gestaltet sich ganz anders als ein gewöhnlicher Lösevorgang. Dies gilt sowohl für die Geschwindigkeit, mit der sich der Prozeß vollzieht, wie auch für die Zusammensetzung der „Lösung“. Schon am einfachsten Glas, dem Natriumsilikat, zeigt sich die ganze Kompliziertheit des „Lösungs“vorganges bei Glas, der hier aus zwei Teilvorgängen besteht: 1. der Quellung und Hydratisierung der Glasbestandteile und 2. der Auflösung der Spaltstücke entsprechend ihren Löslichkeiten im Wasser. Die Spaltung ist um so geringer, je höher das

Verhältnis von SiO_2 : Na_2O . Durch die Einführung von CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 wird der Vorgang qualitativ nicht geändert. Er gilt grundsätzlich für alle Gläser. Nur quantitativ erfährt er eine Änderung derart, daß die Einführung dieser Oxyde den Widerstand der Gläser gegen den Wasserangriff beträchtlich erhöht. Wegen des grundsätzlichen Unterschiedes des Wasserangriffs auf Gläser gegenüber dem reinen Lösevorgang ist es richtiger, nicht von der „Löslichkeit“, sondern von der „Auslaugbarkeit“ zu sprechen. Eine Löslichkeits- (Sättigungs-) Grenze besteht bei Glas nicht. Die Auslaugung kommt ohne Sättigung zum Stillstand, sobald nämlich die unlöslichen Auslaugereeste dem auslaugenden Wasser den Zutritt zu neuen Glasoberflächen versperren. Die Auslaugbarkeit ist eine Zeitfunktion, hauptsächlich bedingt durch die Schnelligkeit des Durchwanderns der Elektrolyte durch die in der Regel gelartige Sperrschicht aus den ausgelauten Glasresten. Im Gegensatz hierzu ist die „Löslichkeit“ eine von der Zeit unabhängige Eigenschaft des sich lösenden Körpers. In seiner Gesamtheit ist aber auch der Lösungsvorgang eine Zeitfunktion, da er im wesentlichen von der Diffusionsgeschwindigkeit beherrscht wird.

Die Auslaugbarkeit eines Glases hängt von der Art der es aufbauenden Oxyde ab, und zwar nach KEPPELER [241] in erster Linie von deren Tendenz zu hydrolytischer Abspaltung und der Löslichkeit der Spaltstücke in Wasser. Höhere Löslichkeit derselben erhöht die Konzentration in der Flüssigkeitsschicht an der Glasoberfläche und damit die Geschwindigkeit der Diffusion in die große Masse der auslaugenden Flüssigkeit, wodurch an der Grenzschicht Glas/Flüssigkeit neue Auslaugemöglichkeit geschaffen wird. Als Maß für die Geschwindigkeit des Auslaugvorganges kann die Höhe der Hydratationswärme der Glasoxyde gelten. Es rangieren also in der Auslaugbarkeit bei den Alkaligläsern die K_2O -Gläser vor den Na_2O -Gläsern, das schwerlösliche Li_2O bringt die Lithiumgläser in ihrem chemischen Widerstand vor die K_2O - und Na_2O -Gläser. Von dieser Tatsache wird z. B. bei säurefesten Glasuren Gebrauch gemacht. Auch bei Emails findet man die Stufen der Auslaugbarkeit in der obigen Reihenfolge der Oxyde. Eine Ausnahme von dieser allgemeinen Gesetzmäßigkeit macht nach KEPPELER nur das Zinkoxyd. KERSTAN (242) hat allerdings bei seinen Versuchen über die Wasser- auslaugung von Majolikaemail auch bei anderen Oxyden keine solche Parallelität von Hydratationswärme der Oxyde und Auslaugemenge derselben feststellen können.

Die bei dem Aufbau der Emails besonders wichtige Borsäure verschlechtert nach KEPPELER und IPPACH [243] in allen Fällen die Widerstandsfähigkeit der Emails, wenn sie an der Stelle von SiO_2 in dieses eintritt. Ja, sie erhöht sogar die Menge der übrigen ausgelauten Oxyde, da sie durch ihr Verschwinden der Lauge den Weg zu den Oxyden des Emails frei macht. Auf diese Weise (neben anderen begünstigenden Umständen) kommt z. B. die hohe Alkaliauslaugung des Mühlenwassers und die hohe Konzentration der basischen Oxyde im Emailslicker (s. d.) zustande. PARMELEE und LYON [244] geben auch an, daß die Auslaugung durch das Mühlenwasser dem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3/\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ungefähr proportional ist. Borsäure ist also stets ein der chemischen Widerstandsfähigkeit abträglicher Emailbestandteil, der in säurefeste Emailflüsse nicht eingeführt werden darf. 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. Das gleiche gilt für die Fluoride. 1869 schon hat TEDESCO [245] aus gepulvertem Trübglass mit Wasser erhebliche Mengen NaF ausgelaut. Die so gebildeten Hohlräume erleichtern dem Auslaugemittel den Zutritt bis in die Tiefe des Glases und bewirken starke

Angreifbarkeit desselben. Fluoride sind deshalb auch für den Aufbau säurefester Emails unbrauchbar.

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 [246]. In gewissen Fällen können schwerlösliche Silikate leichter zersetzliche Verbindungen umschließen und vor Auslaugung schützen. Es ist ferner 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 gewöhnlicher Temperatur metastabile Zustände in den Gläsern vorliegen. Metastabile Verbindungen sind aber im allgemeinen sehr reaktionsfähig und bedingen in unserem Fall beträchtliche Erhöhung der Auslaugbarkeit. Diese Erscheinungen sind beim Email von Wichtigkeit, da es vom Gleichgewichtszustand sicher weiter entfernt ist als das durch längeres Erhitzen und sorgsame Kühlung stabilisierte Glas. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen steht die Angabe von MALINOVSKY [247], wonach luftgekühlte Emails wesentlich säurebeständiger sind als wassergekühlte. Man kann daher ganz allgemein annehmen, daß viele technische Emails infolge Mangels jeder Feinkühlung weniger widerstandsfähig gegen chemischen Angriff sind, als sie es zufolge ihrer Zusammensetzung eigentlich sein müßten. Sicher verdanken die säurefesten Flüsse 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 feststellen [248].

Schlechte Mischung der Rohmaterialien und schlechtes Vermengen 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. Auf diese Weise ist die bei manchen an sich sehr zweckmäßig zusammengesetzten Emails oft ganz plötzlich auftretende hohe Säureauslaugbarkeit zu erklären.

Mit der Zunahme des Gehaltes an Kieselsäure in Gläsern und Emails sinkt die Auslaugbarkeit 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, z. B. Phosphorsäure, insbesondere aber Alkalien, lösen die als Gel ausgeschiedene SiO_2 und machen der lösenden Flüssigkeit den Weg zu dem Inneren der Gläser frei.

Die Ausführungen über den Mechanismus der Auslaugung machen es ohne weiteres verständlich, daß für den zeitlichen Verlauf des Auslaugvorganges wie auch für die Menge des in bestimmter Zeit ausgelauten Glasanteils ein anderes Gesetz gelten muß, als für den richtigen Löseprozeß eines sich kongruent lösenden Stoffes. Gerade in den letzten Jahren hat man sich sehr eingehend mit diesen Gesetzen beschäftigt aus dem Bestreben heraus, den Auslaugvorgang von den ihm anhaftenden Zufälligkeiten, z. B. durch Oberflächeneinflüsse, zu befreien und ihn durch ein natürliches Zeitgesetz mit physikalischen Konstanten wiederzugeben. Den ersten Versuch dieser Art hat TIETZE [249] unternommen. Auf

Grund der Exponentialgleichung für das Aufsteigen von Elektrolyten durch Gelschichten: $x^m = c \cdot t$, die der Diffusion derselben durch die gequollene Glasschicht genau entspricht, haben KEPPELER und THOMAS-WELZOW [250] für die Zeitabhängigkeit der ausgelaugten Menge der Glasoxyde die Gleichung $x^2 = c \cdot t$ aufgestellt. Diese Gleichung ist aus dem FICKSchen Gesetz ableitbar und bedeutet, daß die Auslaugekurven Parabelform haben, wobei die Konstante c den halben Parameter der Parabel darstellt. Diese parabolischen Auslaugekurven gelten sowohl für die Gesamtauslaugung wie auch für das Auslaugen der einzelnen Glasoxyde. Zu den gleichen Kurven kommt man auch durch Integration der Gleichung für die Auslaugeschwindigkeit z. B. des Na_2O im Glas [251]. Die Konstante c berechnet sich aus zwei Parabelpunkten zu $c = (x_2^2 - x_1^2)/(t_2 - t_1)$. BERGER [252], der von ähnlichen Überlegungen über die Diffusion ausging, kam zu einem Zeitgesetz bzw. zu einer Zeitabhängigkeit der ausgelaugten Menge von folgender Form:

$$\frac{dx}{dt} = a \cdot c \cdot e^{-x/a}; \quad x = a(1 - e^{-ct}) \quad \text{bzw.}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a \cdot c}{1 + c \cdot t}; \quad x = a \ln(1 + ct).$$

Wir werden auf diese Form des Auslaugesetzes weiter unten noch eingehender zu sprechen kommen.

b) Die Auslaugbarkeit durch verdünnte Alkalien. Die oben entwickelten Richtlinien über die Auslaugung gelten sinngemäß auch für verdünnte Alkalien und Säuren. Bei Alkalien kommt vereinfachend hinzu, daß die verdünnte Lauge außer der Aufnahme der an sich löslichen basischen Oxyde (K_2O , Na_2O usw.) auch die zunächst hydrolytisch abgespaltene Kieselsäure vollständig oder wenigstens zum Teil, wie auch die Borsäure in Lösung bringt. Diesen Vorgang der vermehrten Kieselsäureauslaugung mit fortschreitender Zeit, unter Einfluß des zuerst gelösten Na_2O , bemerkt man, wenn auch in geringerem Grade, schon bei der gewöhnlichen Wasserauslaugung. Durch die so beseitigte Sperrwirkung der Kieselsäure ist der Angriff der Alkalien auf die Gläser meist ein viel tiefer gehender als bei reinem Wasser. Er gleicht auch bis zu einem gewissen Grad dem Vorgang der echten Löslichkeit, wenn man auch nicht von einer kongruenten Lösung sprechen kann. Jedenfalls kommt es nicht selten vor, daß die Alkaliauslaugbarkeit bei manchen Emails sogar erheblich höher ist als die Säureauslaugbarkeit. PARMELEE und SHAW [253] haben z. B. über einen solchen Fall stark überhöhter Alkaliauslaugbarkeit gegenüber der Einwirkung von Salzsäure berichtet und festgestellt, daß sich dabei unter Umständen auch die allgemeinen Richtlinien KEPPELERS für den Angriff von Wasser umkehren, indem z. B. MgO -haltige Emails leichter angreifbar werden als CaO -haltige. Ferner haben GEFFKEN und BERGER [254] angegeben, daß wie bei jedem echten Lösungsvorgang auch bei Alkalieinwirkung auf Gläser direkte Proportionalität zwischen der Tiefe des Angriffs und der Angriffszeit besteht, und daß schon bei verhältnismäßig geringer Durchrührung des Alkalibades die Angriffsgeschwindigkeit auf das Glas von der Rührgeschwindigkeit unabhängig ist.

Die mathematisch-physikalische Behandlung des alkalischen Auslaugevorganges bei Gläsern fußt nach GEFFKEN und BERGER auf dem Vorgang der völligen Auflösung des Glases zu einer echten Lösung. Infolge des Auftretens eines zeitweiligen Adsorptionsgleichgewichtes Glas/ OH' folgt die Abhängigkeit des Laugenangriffs von der Alkalikonzentration der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme und die Temperaturabhängigkeit der Angriffsgeschwindigkeit V dem ARRHENIUSschen Gesetz:

$$\log V = (a - b) \cdot l/T.$$

Bei Email scheint im allgemeinen noch kein Bedürfnis nach einer systematischen Untersuchung der Alkaliauslaugbarkeit zu bestehen. Ein mittelbares besteht aber insofern, als diese basische Auslaugung meist zwischen zwei Säureauslaugungen eingeschaltet wird, um den durch die Säurebehandlung geschaffenen Kieselsäurepelz schnell zu beseitigen und der Säure aufs neue den Weg zum noch nicht angegriffenen Email frei zu machen. Auch eine Nachprüfung der Gesetze für den Angriffsverlauf ist naturgemäß noch nicht erfolgt.

c) **Die Auslaugbarkeit durch verdünnte Säuren.** Etwa bis zum Jahre 1930 lagen trotz der Weltgeltung der Emailerzeugnisse nur wenige, und zwar vorwiegend amerikanische Arbeiten über die Widerstandsfähigkeit des Emails gegenüber verdünnter Säuren vor. Hervorzuheben sind von diesen Forschungen, die teilweise den Charakter von Pionierarbeiten haben, die Untersuchungen von SHAW [255], LANDRUM [256] mit Essigsäure verschiedener Konzentration, wobei sich bei 20 % Essigsäure ein Höchstwert, bei 25 % ein Mindestwert des Angriffs zeigte. Ferner sind zu nennen die Arbeiten von POSTE [257] mit Zitronensäure und Oxalsäure, von SCHAUER [258], KERSTAN [259] mit Salzsäure und Salpetersäure. Der unterschiedlich starke Angriff verschiedener Säuren bei den Emails hat eine gewisse Unterteilung derselben notwendig gemacht. Man unterscheidet nach KARMAUS [260]:

1. Emails beständig gegen Küchensäuren: In diese Klasse fallen sämtliche Geschirre der Guß- und Blechindustrie, die ausschließlich im Naßauftrag hergestellt werden.

2. Säurefeste Emails. Es handelt sich hier um Emailierungen, die für Badewannen, die gegen medizinische Bäder beständig sind, für Satten zum Kalzinieren von Salzen und für sonstige Spezialgefäße verwendet werden. Sie können lediglich im Puderauftrag oder allenfalls durch Einstreuen von Puder in eine Naßmasse hergestellt werden.

3. Hochsäurefeste Emails. Diese Art von Emailierung findet ausschließlich für die Herstellung von Apparaten für die chemische Industrie Anwendung.

Für die Prüfung der gegen Küchensäuren beständigen Emails wurden so ziemlich alle bekannten organischen Säuren vorgeschlagen. Die im Einzelfalle zu treffende Wahl richtet sich danach, wie säurewiderstandsfähig das zu prüfende Email ist. Es hat z. B. keinen Zweck, ein sehr „weiches“ Email mit einer Säure zu prüfen, die es völlig zerfrißt, oder ein „hartes“ mit einer Säure, die es nicht meßbar angreift. Als Maß für die Stärke der Säuren dient ihre Dissoziationskonstante, die im folgenden für die hauptsächlich vorgeschlagenen Säuren aufgeführt ist [261].

Essigsäure	$1,80 \cdot 10^{-5}$	Zitronensäure	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Milchsäure	$1,38 \cdot 10^{-4}$	Weinsäure (r.)	$9,7 \cdot 10^{-4}$
Ameisensäure	$2,14 \cdot 10^{-4}$	Oxalsäure (I. Stufe)	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Äpfelsäure	$3,99 \cdot 10^{-4}$		

Aus den Versuchen von SCHAUER ergibt sich auch bezüglich der Stärke des Angriffs verschiedener Säuren eine Reihenfolge, die mit dem Dissoziationsgrad der Säuren übereinstimmt. Eine neuere Arbeit von EISENLOHR und DIEHL [262], die sich aber auf die Grießlöslichkeit bezieht, also nicht voll beweiskräftig ist für aufgebrannte Emails, ergab wenigstens bei Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Salzsäure eine Stärke des Angriffs in der Reihenfolge der Dissoziation der Säuren.

Für die Prüfung der gegen Küchensäuren beständigen Emails dient nach der inzwischen im Deutschen Reich erfolgten Normung 5%ige Milchsäure, die stärkeren Säuren können bereits (neben stark verdünnter HCl) schon zur Prüfung der Emails der nächsten Gruppe dienen. In England und USA. gibt man 0,5%iger Zitronensäure als Prüfagens den Vorzug [263].

Zur Beurteilung der Stärke des Säureangriffs benützt man heute im wesentlichen zwei Kennzeichen:

1. Die Glanzminderung der emaillierten Oberfläche.
2. Den Auslaageverlust des emaillierten Gegenstandes.

Beide sind der quantitativen Messung nach optischen bzw. gewichtsanalytischen Verfahren zugänglich. Ganz verlassen (wegen der beim Eindampfen eintretenden Borsäureverluste) scheint die Methode der Bestimmung des Auslaugerückstandes zu sein. Bei den heute üblichen borarmen bzw. völlig borfreien Emails gewinnt sie aber wieder Bedeutung, weil sie leicht von jedermann durchgeführt werden kann und keinerlei besonderer Probedgefäße bedarf. Als Auslaugungssäure kann natürlich nur eine flüchtige Säure wie Essigsäure oder Ameisensäure, Salzsäure oder Salpetersäure, je nach der Widerstandsfähigkeit des Emails angewendet werden. Eine im Prinzip sehr bequeme Methode zur Bestimmung des Säureangriffs durch Leitfähigkeitsabnahme hat KRÜGER [264] angewendet. Sie beruht darauf, daß die aus dem Email ausgelaugten Alkalien eine Herabsetzung der H⁺-Konzentration und damit ein starkes Absinken der Leitfähigkeit der Säure bedingen. Wenn auch die Resultate KRÜGERS noch nicht befriedigt haben, so ist doch die Methode noch nicht endgültig abzulehnen. Sie soll auch nach mündlichen Mitteilungen an den Verfasser weiter ausgebaut werden.

Die Prüfung des Emails auf Säurebeständigkeit kann qualitativ und quantitativ erfolgen. Eine qualitative Prüfung (sehr scharfer Art) ist die bekannte Probe mit der Zitronenscheibe. Auch das amerikanische Porzellan-Email-Institut schlägt vor, der quantitativen Prüfung eine Reihe qualitativer Proben [265] vorausgehen zu lassen, welche schon eine gewisse handelsübliche Einordnung der Emails zulassen. Es sind dies:

1. Die Prüfung des Glanzverlustes mit bloßem Auge.
2. Die Bleistiftprobe trocken: Ein Bleistift muß sich sowohl von der durch Säure angegriffenen wie auch von der nicht angegriffenen Fläche mit einem trockenen Tuch gleich leicht entfernen lassen.

3. Beobachtung des Spiegelbildes einer Lampe auf angegriffener und nicht-angegriffener Emailfläche.
4. Bleistiftprobe feucht.
5. Völliges Verschwinden einer Spiegelwirkung der angegriffenen Fläche.

Die Bedingungen für die quantitative Prüfung des Emails auf Widerstand gegen verschiedene Säuren haben KARMAUS [266], das chemische Laboratorium für die Tonindustrie [267], KERSTAN [268] und besonders RICKMANN [269] erforscht. KERSTAN hat an 5 Emails (zwei leichten Sortimentemails, zwei Kochgeschirremails und einem Farbfluß) die Einwirkung von verschiedenen Säuren, Salzlösungen, ferner der Mahlfeinheit, des Zusatzes von Ton, Mühlenrührungsmitteln und Mühlenfarbkörpern, der Stellmittel, der Brennzeit, Brenntemperatur und Muffelatmosphäre geprüft. Dabei hat sich gezeigt, daß fast alle diese Faktoren auf die Höhe der Auslaugung einen Einfluß ausüben, daß aber die Auslaugewerte meist so sprunghaft sind, daß man nur schwer bestimmte Richtlinien für die Wirkung dieser verschiedenen Zusätze und Arbeitsweisen geben kann. So viel ist höchstens zu sagen, daß der Angriff der Säuren ungefähr entsprechend ihrer Stärke stattfindet. RICKMANN verdanken wir vor allem die klare Herausarbeitung der Forderungen, die die Praxis, im besonderen Fall die Hausfrau an das Email stellt und die Folgerungen, die der Fabrikant aus diesen Forderungen für seine Prüfmethoden zu ziehen hat. Er betonte vor allem die Priorität der Glanzbeständigkeit, der ein Email vor einem geringen Auslaageverlust genügen müsse. Gleichzeitig machte er aber auf die großen Schwierigkeiten einer exakten Glanzmessung aufmerksam, besonders wenn sie auch dem berechtigterweise vom Fabrikanten zu stellenden Anspruch der Einfachheit genügen soll. Seine Vergleichsversuche mit verdünnten Säuren und solchen Nahrungsmitteln, die diese Säuren vorzugsweise enthalten (Zitronen, Tomaten, Preiselbeeren, Rhabarber, Sauerkraut), zeigten als überraschendes Ergebnis, daß diese verdünnten Säuren weit stärkere Einwirkungen ergaben als die entsprechend sauren Speisen. Ursache dürften die besseren Diffusionsmöglichkeiten für die Auslaageprodukte in den reinen verdünnten Säurelösungen sein. So ergaben z. B. Zitronen mit 5% Zitronensäure Auslaageverluste des Emails von 184 bzw. 271 mg/dm² nach der 3. und 4. Auslaugung, während für 5%ige reine Zitronensäure die entsprechenden Auslaageverluste 549 und 740 mg/dm² betragen. Vergleichbarer waren Versuche mit Handelsessig (3,75%) und verdünnter Essigsäure (3,75%). Die Verlustkurven lagen hier eng beieinander, aber dafür verlor die Emailoberfläche bei der Essigsäure sofort ihren Glanz, während es beim Handelsessig einer dreimaligen Auslaugung bedurfte, bis der Glanz des Emails verloren ging. Solche manchmal völlig auseinandergehenden Aussagen von Glanzminderung und Auslaageverlust hat auch STUCKERT [270] mitgeteilt, welcher fand, daß

bei gleichem Glanzverlust (etwa 90%) der Auslaageverlust bei einem Email bis zum Dreifachen des Verlustes beim andern Email gehen kann. In diesem Fall muß natürlich der höhere Auslaageverlust als für die Güte des Emails entscheidend bewertet werden. Oftmals ist aber auch so eine Glanzbeständigkeit des Emails nach einer Säurebehandlung sehr trügerisch: Schon nach einer darauffolgenden Laugung mit verdünntem Alkali ist die nach der Säureauslaugung noch glänzende Emailoberfläche völlig matt [271].

Auch auf dem Gebiet der Säurebehandlung wurde von SCHMIDT [272] der interessante Versuch gemacht, den Angriff durch ein Zeitgesetz zu erfassen. Auch er ist für säurebeständige Emails zu der Gleichung $x = a \cdot \ln(1 + ct)$ gekommen. Die Gleichung enthält zwei Konstanten a und c , von denen die erste mg/cm^2 das direkte Maß für die Auslaagebarkeit und c eine reziproke Zeitgröße darstellt. $1/c$ ist die Halbwertszeit der Auslaugungsgeschwindigkeit, welche von $t=0$ bis zu $t=1/c$, von $a \cdot c$ zu $a \cdot c/2$ fällt. Beide Konstanten werden aus der praktisch gefundenen Auslaagezeitkurve berechnet nach den Gleichungen:

$$\begin{aligned}x_1 &= a \cdot \ln(1 + ct_1) \\x_2 &= a \cdot \ln(1 + ct_2)\end{aligned}$$

wobei man z. B. $x_2 = 2x_1$ usw. wählt. Es ergibt sich $c = (t_2 - 2t_1)/t_1^2$, wonach sich auch a berechnen läßt:

$$a = \frac{x}{\ln(1 + ct)} = \frac{x}{2,3 \lg(1 + ct)}.$$

Man kann also nach der Ansicht von SCHMIDT auf Grund von einigen Kurzversuchen (etwa 4...8 Stunden) das Verhalten der Emails bei jahrelangem Gebrauch voraussagen, und zwar ist ein Email gegenüber einer bestimmten Säure dann beständig, wenn a kleiner ist als $0,4 \text{ mg/cm}^2$. Als hochsäurebeständig ist ein Email dann anzusehen, wenn es gegenüber 20%iger HCl einen a -Wert $< 0,4 \text{ mg/cm}^2$ ergibt. Mit Hilfe der obigen Formel berechnet SCHMIDT Eindringtiefen der Säuren in das Email, die nach 10 Jahren bei verschiedenen Flüssen zwischen $0,003$ und $0,03 \text{ mm}$ liegen, während sich bei geradliniger Extrapolation der Anfangskurve $1 \cdot 19 \text{ mm}$ errechnen würden.

Die SCHMIDTsche Beziehung ist jedenfalls eingehender Beachtung und Prüfung wert. Hält sie einer solchen stand, so wird sie uns ein wertvolles Hilfsmittel zur Kennzeichnung der Emails und zur Vorhersage ihres Verhaltens beim praktischen Gebrauch an die Hand geben. Allerdings scheinen nach neueren mir zugegangenen Mitteilungen die Verhältnisse doch nicht so einfach zu liegen, wie sie SCHMIDT dargestellt hat. Bei all diesen Berechnungen und Bestimmungen müssen die Anfangswerte so gewählt werden, daß sich Fehler durch Oberflächeneinflüsse nicht mehr bemerkbar machen [273].

Es ist eine unbestreitbare Tatsache, daß Glas auf seiner Oberfläche eine größere Resistenz aufweist als in der Tiefe. Dies soll entweder durch eine unterschiedliche Größe der Moleküle bedingt sein [274] oder durch Neutralisationswirkungen der Ofengase auf oberflächlich „ausgeseigertes“ Alkali [275]. Bei Email (Puder) haben EISENLOHR und DIEHL [276] eine solche Feuerhaut in Abrede gestellt. Wenn auch die Tatsache nicht von der Hand zu weisen ist, daß bei ihren „weichen“ Emails die verwendeten Säuren vielleicht schon zu stark waren und die feinen Unterschiede verwischt haben, so ist doch die generelle „Feuerhaut“ bei den Emails durch diese Versuche etwas zweifelhaft geworden.

Für den Einfluß der verschiedenen Emailbestandteile auf die Säurebeständigkeit kann die KEPPELERSche Regel (siehe S. 71) als Richtschnur dienen. Sie ist im allgemeinen von verschiedenen Beobachtern gut bestätigt worden. Erhöhung des Kieselsäuregehaltes im Emailfluß erhöht im allgemeinen, wenn auch nicht immer, die Säurebeständigkeit eines Emails. Aluminiumoxyd schon in geringer Menge in das Email eingeführt, erhöht ebenfalls die Säurewiderstandsfähigkeit desselben ganz erheblich. Nach DUTTON und WAGNER [277] bewirkt eingeschmolzenes Zirkonoxyd, nach KINZIE und PLUNKETT [278], sowie nach DIETZEL [279] eingeschmolzene Titansäure eine beträchtliche Erhöhung der Säurewiderstandsfähigkeit des Emails. Auch zur Mühle gesetzte Stoffe wie Korund und Sillimanit (DRP. 477 800), ferner die Trübungsmittel, wie Zinnoxid, Ceroxyd, Natrium-Metaantimoniat, beeinflussen die Säurebeständigkeit mehr oder minder stark und meist sehr günstig, wie dies aus den Versuchen von KERSTAN [268] und besonders von STUCKERT [280] hervorgeht. Dieser günstige Einfluß ist bei Zinnoxid und Ceroxyd ein sehr großer, er richtet sich im allgemeinen nach der Art der Emails. Besonders deutlich tritt er bei relativ angreifbaren Flüssen zutage, die z. B. durch den Zusatz von Zinnoxid als Mühlenrüber in ihrer Säurefestigkeit sehr stark verbessert werden. Der günstige Einfluß des Trübungsmittels ist so zu deuten, daß z. B. das Zinnoxid in geringer Menge im Email glasig gelöst wird und auf diese Weise neben anderen Eigenschaften auch die chemische Widerstandsfähigkeit erhöht. Neben dem Einfluß des einzelnen glasbildenden Oxydes auf die Säurewiderstandsfähigkeit gehen aber auch ganz deutlich konstitutive Einflüsse einher. So hängt z. B. nach ANDREWS [281] bei zahlreichen Emails die Wirkung von Na_2O , B_2O_3 , PbO auf die Säurewiderstandsfähigkeit des Emails davon ab, in welchem gegenseitigen Verhältnis diese Oxyde im Email vorliegen. Auch die von KEPPELER beobachtete Erscheinung, daß bei manchen Glaszusammensetzungen gerade in der Nähe der eutektischen Gemische Geringstwerte der Säurewiderstandsfähigkeit auftreten, ist sicher auf konstitutive Einflüsse zurück-

zuführen. Auch können dabei Wirkungen auf die ausgeschiedenen Eutektika eine Rolle spielen.

Folgendes Verfahren zur Säurewiderstandsprüfung der aufgebrannten Emails ist vom Verein Deutscher Emailfachleute zur Normung vorgeschlagen worden [282]. Das Prüfverfahren beruht auf der Bestimmung des Gewichtsverlustes durch Auslaugung. Die Durchführung der Prüfung erfolgt an besonders hergestellten emaillierten Prüfkörpern, und zwar dünnwandigen eisernen Schalen von möglichst halbkugelförmiger Form (Löffelschalen), auf welche das zu prüfende Email in der bei sonstiger Verwendung üblichen Art aufgetragen und aufgebrannt wird (Abb. 18). Die innere emaillierte Oberfläche soll mindestens 80 cm^2 groß und die Emailsicht mindestens so dick sein, daß sie während der Prüfung nicht durchgefressen wird. Die emaillierte Schale wird über freier Flamme erhitzt und von oben ein passender Trichter mit Gummipolster mit dem Stiel nach oben eingesetzt, so daß eine meßbare Oberfläche unterhalb des Gummiabschlusses für die Auslaugung freibleibt. An den Stiel des Trichters wird ein passender Kugelkühler angeschlossen. Kühler und Trichter müssen aus Glas der ersten hydrolytischen Klasse sein. Auszuführen sind vier Auslaugungen, und zwar wie folgt:

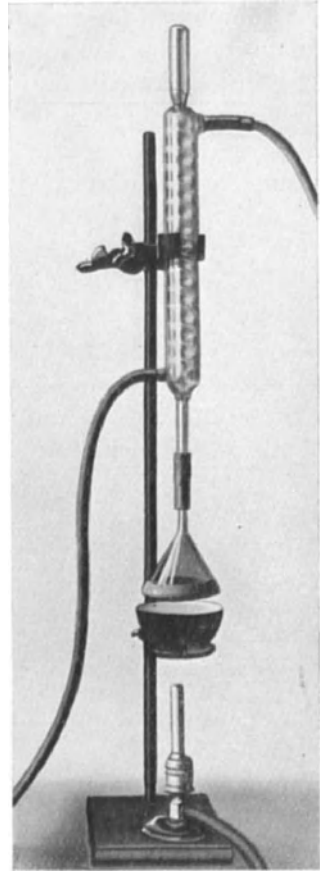


Abb. 18. Apparat zur Bestimmung der Auslaugbarkeit von Emails im genormten Verfahren (nach RICKMANN).

Auslaugungsfolge	Auslaugungsmittel	Auslaugungszeit min	Auslaugungs- temperatur
1	Milchsäure DAB 6 5 Vol. %	30	Siedetemperatur 60°
2	Sodalösung 10 Gew. %	15	
3	wie Folge 1		
4	wie Folge 2		

Die als Prüfkörper dienende emaillierte Schale wird mehrfach mit destilliertem Wasser ausgespült, eine Stunde lang bei 150° getrocknet und gewogen. Die Milchsäurelösung wird siedend heiß bis zum Gummirand eingefüllt und eine halbe Stunde am Rückflußkühler in schwachem Sieden gehalten und dann weggegossen. Es folgt ein Spülen der Schale mit destilliertem Wasser und die Behandlung mit auf 60° vorgewärmter

Sodalösung, die 15 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten wird. Nach dem Weggießen derselben wird die Löffelschale zunächst mit destilliertem Wasser, dann mit 5%iger Milchsäure kalt gespült und dann die ganze Operation wiederholt. Zum Schluß wird die Schale auf der Innenseite mit destilliertem Wasser unter Benutzung einer Gummifahne oder eines Schwammes gründlich ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser klar ist. Hierauf wird die Schale wieder bei 150° eine Stunde lang getrocknet und mit einem Uhrglas bedeckt nach dem Erkalten gewogen. Der Gewichtsverlust wird für die Auslaugungsfolgen 1····4 zusammen in Gramm/cm² ermittelt. Bei einem inneren Schalendurchmesser von d , einer Höhe h des nicht benetzten Randstreifens und einem Durchmesser der Schale in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels a , berechnet sich die benetzte innere Fläche 0 der ungefähren Halbkugel zu:

$$0 = [(a/2)^2 + (d/2 - h)^2] \pi$$

Bei kleinem h kann auch die vereinfachte Formel:

$$0 = \left(\frac{d^2}{2} - dh \right) \pi$$

zur Berechnung der ausgelaugten Oberfläche benützt werden.

Für die Bestimmung der Säurewiderstandsfähigkeit eines Emails durch Glanzverlust der Oberfläche besteht noch keine genormte Vorschrift. Diese wird nach den Richtlinien des Ausschusses „W“ vom Verein deutscher Emailfachleute in den deutschen Silikatlaboratorien folgendermaßen durchgeführt. Emaillierte Platten von 9 × 12 cm, die nach dem Brennen mit dem Plätteisen völlig eben „gerichtet“ wurden, werden mit dem Glanzmesser nach LANGE an 10 Stellen auf Glanz ausgemessen und die Werte gemittelt. Die Glanzmessung erfolgt stets in gleicher Reihenfolge. Dann werden die Platten (bei Vergleichsmessungen gemeinsam) 30 Minuten lang in einer Entwicklerschale unter gelindem Schaukeln bei 25° C mit 5%iger Milchsäure behandelt, mit destilliertem Wasser gewaschen, eine Stunde bei 150° getrocknet und wieder in gleicher Reihenfolge an den gleichen Stellen auf Glanz ausgemessen. Darauf erfolgt ein viertelstundenlanges Bad in 10%iger Sodalösung bei 25°, erneutes Abspülen mit destilliertem Wasser, kurzes Waschen mit 0,5%iger Essigsäure und kräftiges Auswaschen mit destilliertem Wasser. Nach dem Trocknen bei 150° wird die Glanzmessung wie beschrieben wiederholt. Das ganze Verfahren wird dann nochmals durchgeführt. Als Maß für die Angreifbarkeit des Emails dient der Glanzverlust in Prozenten des ursprünglichen Glanzes nach der ersten Milchsäure- und der zweiten Sodaauslaugung. Dieses Meßverfahren kann natürlich bei entsprechender Ausgestaltung, z. B. nach der KEPPELERSchen Trogmethode [283] auch für die säurefesten und hochsäurefesten Emails angewendet werden.

Es steht nun noch die Frage zur Entscheidung, wieweit die bisher üblichen Prüfverfahren des Laboratoriums und die aus deren Ergebnissen gezogenen Schlüsse durch das Verhalten des Emails in der Praxis bestätigt oder widerlegt werden. Hier ist das Verhalten einer Anzahl emaillierter Töpfe recht bemerkenswert, die von verschiedenen Werken in verschiedener Anzahl und Qualität dem Ausschuß „W“ zur Verfügung gestellt worden waren. Dieselben wurden im Laboratorium auf Säurebeständigkeit geprüft und dann an verschiedene Haushalte zur kontrollierten Benützung verteilt. Nach bestimmten Zeiten wurden sie eingesammelt, erneut geprüft und wieder ausgegeben. Prüfung und Ausgabe wurde noch mehrfach wiederholt. Über das Ergebnis dieser interessanten Enquête hat DIETZEL [284] Bericht erstattet. Mit Ausnahme einer einzigen Emailqualität, die sich in der Praxis besser hielt, als auf Grund ihrer Untersuchung im Laboratorium vorauszusehen war, stimmte das praktische Verhalten der Emails sehr gut überein mit der Vorhersage, die auf Grund der Laboratoriumsprüfung auf Säurebeständigkeit gemacht wurde.

Schilderemails sollen hauptsächlich gegen die Angriffe der Atmosphärien beständig sein und sich unter dem Einfluß des Lichtes nicht verändern. Trockene saure Gase, wie SO_2 , wirken auf unversehrtes Email nicht ein. Erst bei Gegenwart von Wasser findet ein stärkerer Angriff durch gebildete Schwefelsäure statt [285]. Bestimmte Normen für die Untersuchung solcher Schilderemails auf chemische Widerstandsfähigkeit gibt es nicht. Nach der Angabe eines ungenannten Verfassers [286] kann ein Email als wetterfest gelten, wenn es bei 24stündigem Liegen in einer 3%igen Zitronensäurelösung nicht angegriffen wird. EISENLOHR und DIEHL [287] haben versucht, aus der Grießprobe bestimmte Schlüsse auf die Wetterfestigkeit zu ziehen, doch macht diese Bestimmung bekanntermaßen für aufgebrannte Emails keine Voraussagen und kann auch für deren Verhalten keine sicheren Maßstäbe liefern. Eine besondere Maschine zur chemischen Prüfung emaillierter Reklameschilder wird anscheinend in einem Werk in USA. benützt. AMMON [288] beschreibt eine rotierende Trommel, in welcher die Schilder solange der vereinigten Wirkung von UV-Licht und Feuchtigkeit ausgesetzt werden, bis sie defekt sind. Ob auch die Einwirkung von SO_2 festgestellt wird, ist aus der Beschreibung nicht zu erkennen. Bei der Prüfung der Wetterbeständigkeit von Schilderemails wäre auch die Wirkung des Staubes einzubeziehen, der hartnäckig Wasser, wie auch saure Gase und Ammoniak festhält und ihnen Gelegenheit gibt zu langdauernden Einwirkungen. In der Literatur findet sich auch ein Hinweis darauf, daß manche Emails unter dem Einfluß des UV-Lichtes und der Röntgenstrahlen sich verfärben. Dies ist bei manchen Farbumails denkbar. Ich habe allerdings noch nie von solchen Anständen

aus der Praxis gehört, und ein Prüfverfahren auf Farbbeständigkeit scheint bis jetzt noch ohne Interesse zu sein. Säurefeste Emails sind nicht selten auch dem Angriff der Säuren unter Druck ausgesetzt. Hier bestehen ganz besonders schwierige Verhältnisse, die AZARKOV und SAVCHENKO [289] näher untersucht haben. Leider haben sie die Prüfung nicht am aufgebrannten Email durchgeführt, sondern die Glasgrißprobe mit Schwefelsäure unter Drucken von $5 \cdot \cdot 20$ Atmosphären vorgenommen. Den stärksten Einfluß auf die Säurewiderstandsfähigkeit scheinen bei den hier brauchbaren Emails die Fluoride auszuüben. SPENCER-STRONG und STUFFT [290] haben dagegen die Einwirkung von Leitungswasser, destilliertem Wasser, sehr verdünnter Soda- und Boraxlösung (bis $0,15\%$), sehr verdünnter Schwefelsäure (bis $0,15\%$) auf aufgebrannte Emails bei Drucken bis zu 6 Atmosphären und einer Einwirkungsdauer bis zu 24 Stunden untersucht. Wenn auch quantitative Zahlen nicht gegeben werden, so lassen doch die Ergebnisse eine bemerkenswerte Festigkeit der Emails, insbesondere der Grundemails und säurefesten Emails gegenüber dem Angriff von Wasser und chemischen Reagenzien auch unter hohen Drucken und Temperaturen erkennen.

Wesentlich weniger widerstandsfähig als unsere üblichen Emails sind die Bleigläser, die, entweder transparent oder opak, weiß oder gefärbt, sowohl als Schmuckemail, wie auch teilweise noch als Majolikaemail eine große Rolle spielen. Solche Gläser und Emails sind „fleckempfindlich“, d. h. sie zeigen beim Berühren mit schweißigen Fingern bleibende Flecke. KARMAUS [291] hat für die Abhängigkeit der Fleckempfindlichkeit von den Molprozenten Bleioxyd annähernd parabolische oder logarithmische Kurven gefunden. Die Fleckenbildung selbst, die ja ein Maß für die Angreifbarkeit darstellt, verläuft bei Bleiglas in ihrer Geschwindigkeit nach einem parabolischen Zeitgesetz [292], also gerade so, wie die Auslaugung bei unseren bisher betrachteten Emails. Es ist also auch anzunehmen, daß man bei den hierher gehörigen Schmuck- und Majolikäflüssen ebenfalls auf dieses Zeitgesetz stoßen wird. Die in bezug auf chemische Widerstandsfähigkeit am günstigsten zusammengesetzten Gläser, enthalten zwischen $38 \cdot \cdot 45\%$ SiO_2 , $7 \cdot \cdot 15\%$ K_2O , $48 \cdot \cdot 52\%$ PbO . KEPPELER [293] wie auch ZSCHIMMER [294] haben für die Zusammensetzung von Gläsern, die gegen Fleckenbildung unempfindlich sind, gewisse Regeln aufgestellt, deren mathematische Formulierung als „Bleiglasregeln“ bekannt sind. Sie gründen sich auf die Erfahrung, daß ein Bleiglas dann chemisch haltbar ist, wenn man es aus den Teilgläsern ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$), ($\text{KNaO} \cdot 6 \cdot \cdot 8 \text{SiO}_2$) aufgebaut denken kann. Der Gehalt an Alkalioxyd berechnet sich dann (unter der Annahme eines Hexasilikates) zu: $\text{K}_2\text{O} = 0,263 (78,8 - \text{PbO})\%$ bzw. $\text{Na}_2\text{O} = 0,187 (78,8 - \text{PbO})\%$, d. h. die Alkalioxyde liegen im ebenen x, y -Feld auf einer Geraden von der allgemeinen Formel: $y = a - bx$.

Bei den Emails dieser Klasse tritt wegen der stets anwesenden Borsäure eine erhebliche Komplikation gegenüber den reinen Gläsern ein. Unter der Voraussetzung, daß sich ein solches Email aus den Teilgläsern: $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2)$, $(\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$, $(\text{KNaO} \cdot 6 \text{SiO}_2)$ aufbaut, würde sich eine „erweiterte“ Bleiglasregel:

$$\begin{aligned} \text{K}_2\text{O} &= 0,263 (78,8 - 0,112 \text{ B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}) \text{ bzw.:} \\ \text{Na}_2\text{O} &= 0,1865 (78,8 - 0,112 \text{ B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}) \end{aligned}$$

errechnen. Die Alkaliwerte würden also im Koordinatenquadranten x , y , z auf einer Geraden von der allgemeinen Gleichung $z = a - by - cx$ liegen. Ob man allerdings nach dieser Rechnung wirklich chemisch beständige Bleialkaliborosilikate erhält, die als Emails brauchbar sind, müßte natürlich erst ein praktischer Versuch erweisen.

C. Systematik der Emails.

Das heutige Email ist ein aus Silikaten, Boraten und Fluoriden aufgebautes Glas von verhältnismäßig hoher Schmelzbarkeit und bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften, die durch die Art seiner Verwendung vorgeschrieben 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. Alle diese unzähligen Emailrezepte stellen mehr oder minder brauchbare Versätze für die Praxis dar. Der wissenschaftlich denkende Chemiker sieht in diesen einzelnen Kombinationen Einzelpunkte bestimmter Mischungsgebiete, innerhalb deren die für ein brauchbares Email erforderlichen Eigenschaften liegen. Sein Bestreben geht dahin, diese Mischungsgebiete abzugrenzen gegen Flächen, 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, der aber bei entsprechender Umrechnung sich zwanglos als zu einem bestimmten Mischungstyp gehörig erweist.

Generell muß zu allen Versuchen einer Systematik der Emails, die sich auf die einzelnen Oxyde als Bausteine stützt, gesagt werden, daß man als Ausgangspunkt nicht die richtige Analyse der fertigen Emails wählen kann, da dieselbe nur in den seltensten Fällen bekannt ist und es zu viele Mühe macht, sie jedesmal durchzuführen. Man muß deshalb die aus der Synthese berechnete Analyse der Emails zugrunde legen und sich damit abfinden, daß die wahre Zusammensetzung etwas von

dieser errechneten absteht. Denn es ist hier 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, noch dazu deshalb, weil er bei fluoridhaltigen Emails auch mit der Zusammensetzung der Emails an sich schwankt. Darum ist auch jede auf der technischen Synthese aufgebaute Systematik mehr oder weniger unsicher und wird es um so mehr, je weiter sich die Emails von einem erfahrungsmäßigen Mittelwert 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. VONDRAČEK [295] und SHAW [296] haben die Zusammensetzungen der Emails durch Seger-Formeln ausgedrückt und in dieser Form die Grenzen für brauchbare Flüsse festzulegen versucht. Aber diese Art der Darstellung in Seger-Formeln, die dem wissenschaftlichen Denken des Keramikers eine so ausgezeichnete Leitlinie gibt, hat sich in der Emailindustrie nur wenig einzuführen vermocht. Auch der Vorschlag geänderter Seger-Formeln konnte sich nicht einführen. Aus diesem Versagen heraus ist das Bestreben erwachsen, auf Grund bestimmter besonders in die Augen fallender Eigenschaften einzelner Stoffgruppen eine Systematik der Emails durchzuführen. Einen Versuch dieser Art hat FRÖLICH [297] gemacht, indem er aus rein praktischen Erwägungen eine Zusammenfassung der Stoffe vornahm und dieselben einteilte: 1. in Grundstoffe, in denen er die Träger der Feuerfestigkeit und der Widerstandsfähigkeit sah, 2. in Flußmittel, die es ermöglichen, die Schmelztemperatur zu regeln, 3. in Deckstoffe, als die Träger der wichtigen Eigenschaft der Trübung der Deckemails. Auch diese Systematik konnte sich nicht durchsetzen, und zwar aus dem Grund, weil die Zuordnung der Emailbestandteile zu den einzelnen Gruppen in vielen Fällen zweifelhaft und willkürlich ist.

Unter Berücksichtigung der hauptsächlichsten Eigenschaften, welche die einzelnen chemischen Individuen, die Oxyde und Fluoride, dem Email erteilen, hatte ich versucht, eine andere Systematik des Emails durchzuführen. Als Träger der Elastizität und der chemischen Widerstandsfähigkeit wählte ich die Summe $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$, als Träger der Deckkraft bei Weißfritten $\text{NaF} + \text{CaF}_2$, als Träger der Ausdehnung und Schmelzbarkeit die Summe $\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3$. Alle die soeben erörterten Vorschläge können als Grundlagen graphischer Darstellungen dienen. Solche Darstellungen der Seger-Formeln mit basischen, sauren und neutralen Bestandteilen haben z. B. PFAFF und DONATH [298] durchgeführt. Auch meine Zusammenfassung läßt sich als Grundlage einer graphischen Zeichnung im Dreieckskoordinatensystem benützen. Führt man diese Darstellung in geeigneter Weise durch (Abb. 19), so gibt jeder Punkt der Ebene gewissermaßen die Haupteigenschaften der betreffenden Emails zahlenmäßig wieder. Bei geeigneter Wahl des Maßstabes und zweckmäßiger Zusammenfassung ergibt sich ferner, daß trotz der Verschiedenheit im Aufbau die Emails in zwei aneinander anstoßenden Feldern liegen, von denen das eine (*ABC*) die Grundemails, das andere (*CDE*) die Deckemails für Blech umschließt. Innerhalb dieser Felder dürften wohl alle bekannten brauchbaren Emails liegen. Die Mehrzahl derselben hat sich nach den seinerzeit durchgeführten Rechnungen an bekannten Emails recht gut um den Schwerpunkt der beiden Flächen gruppiert. Diese Systematik hat BEYERLEIN [299] zur Grundlage einer sehr interessanten Prüfung gemacht. Er konnte dabei feststellen, daß die Deck-

emails in der Nähe des Schwerpunktes der Fläche *CDE* gute Gebrauchsemails darstellen, daß aber auch an den Rändern der Flächen und sogar noch etwas über diese hinaus brauchbare Emails mit sehr wertvollen Eigenschaften, insbesondere für Spezialzwecke liegen. Die grundsätzliche Brauchbarkeit meiner Darstellung wäre dadurch also erwiesen. Die Hauptschwierigkeit und die Unsicherheit jeder Systematik, die sich nicht auf Einzelstoffe als Komponenten, der Emails, sondern auf Stoffgruppen stützt, liegt aber in der Unterteilung dieser Gruppen. Diese Schwierigkeit ist besonders groß bei den basischen Anteilen $Me_2O + MeO + \dots$, die naturgemäß sehr viele Variationsmöglichkeiten (zweckmäßig wieder an Hand graphischer Darstellungen) zuläßt. Einfacher liegen die Verhältnisse an den beiden

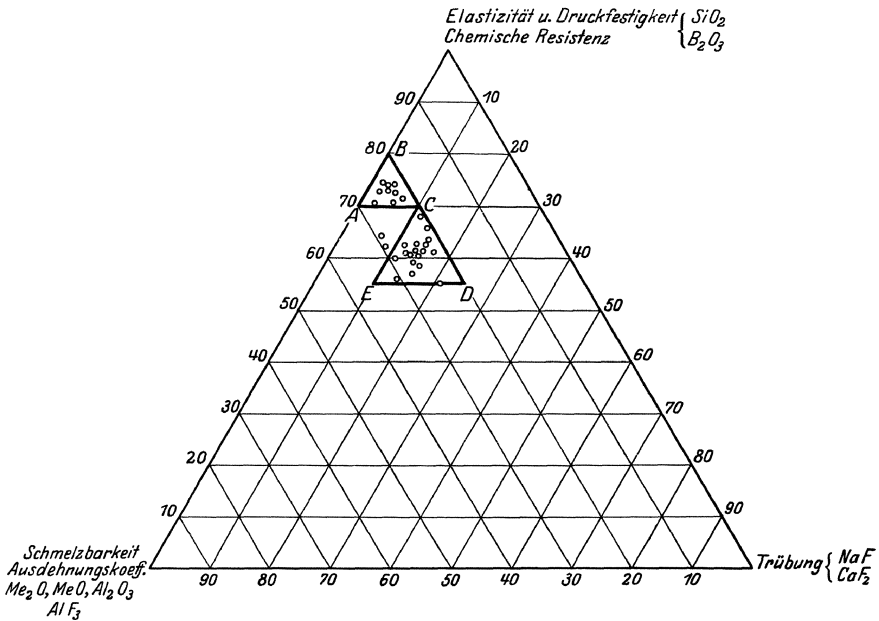


Abb. 19. Systematische Darstellung der Zusammensetzungen von Grund- und Deckemail nach STUCKERT.

anderen Ecken des GIBBSschen Dreiecks, wo nur zwei Bestandteile zusammengefaßt sind, die leichter auswechselbar sind. Die Unterteilung an der „sauerer“ Ecke des GIBBSschen Dreiecks, also das Verhältnis $SiO_2 : B_2O_3$, hat BEYERLEIN untersucht. Essigsäure gegenüber hat er als günstigstes Verhältnis $B_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3$ gefunden. Das Bestverhältnis gegenüber anderen, insbesondere starken Säuren, hat BEYERLEIN nicht geprüft. Er macht mit Recht darauf aufmerksam, daß Emails, die beispielsweise starken Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, widerstehen, nicht unter die Gebrauchsemails zählen, für die allein meine Systematik gilt.

Auf rein statistischer Grundlage ohne Annahme bestimmter Funktionen der einzelnen Rohstoffe oder der einzelnen Oxyde, hat ANDREWS [300] eine Systematik der Emails durchgeführt. Aus je 24 gebräuchlichen Grundemails für Stahlblech konnte er ersehen, daß die Werte von Feldspat + Borax + Quarz stets um etwa 82% schwanken, während die übrigen Teilnehmer am Aufbau des Flusses als sozusagen

„akzessorische“ Bestandteile den Rest ausmachen. Bei Deckemails beträgt diese Summe 75...76%. Wir hätten also für unsere Gebrauchsemails folgende Zusammensetzungen:

Tabelle 18.

	Grundemail %		Deckemail %
Feldspat }	82		76
Borax }			
Quarz }			
Soda	7		4
Natronsalpeter	4		3
Flußspat	5		3
Kobaltoxyd	0,5	Kryolith	11
Braunstein	1,5	Antimonoxyd	3
	100,0		100,0

Die Unterteilung der Dreistoffgruppe Feldspat/Borax/Quarz läßt sich nun sehr einfach im GIBBSSchen Dreieck durchführen, wenn man die Summe derselben entweder auf 100 umrechnet, oder die Ecken des

Deckschichten.

Soda, kalz.	4
Natronsalpeter . . .	3
Flußspat	3
Kryolith	11
Antimonoxyd	3
Verschiedenes	76
	100

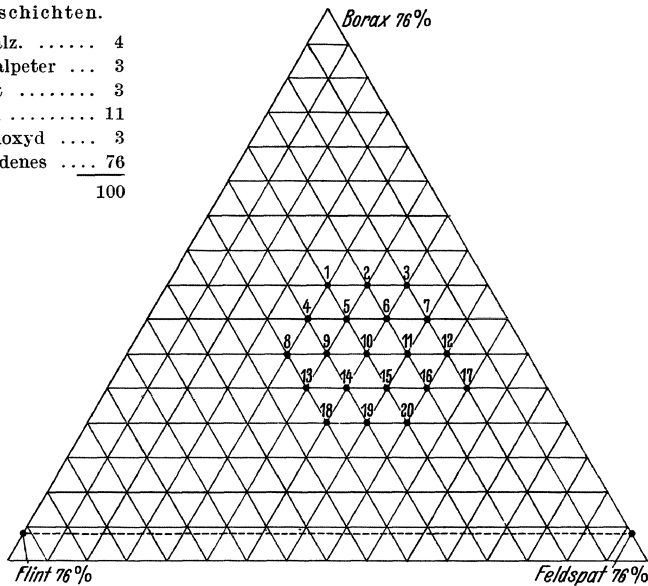


Abb. 20. Systematische Darstellung der Emailzusammensetzungen (Deckemail) nach ANDREWS.

Dreiecks mit der richtigen Summe der Bestandteile, in unserem Fall also mit „82“ bzw. „76“ (Abb. 20) bezeichnet und die Seiten entsprechend unterteilt. Die brauchbaren Emails kommen dann wieder in bestimmte Felder des Dreiecks zu liegen, die bei der ANDREWSSchen Systematik mehr im zentralen Teil liegen und sich auch teilweise überschneiden. ANDREWS und BENNETH [301] haben neben der Abwandlung

der Hauptbestandteile auch noch die Restteile bei Deckemails (Soda, Salpeter, Flußspat, Kryolith, Antimonoxyd) planmäßig gewechselt. Es war ihnen möglich, innerhalb weiter Grenzen der Gehalte von Kryolith, Flußspat und Antimonoxyd gute Emails mit wertvollen Eigenschaften zu erhalten. Die ANDREWSSche Systematik, die ohne jede Voraussetzung über die Funktionen der Hauptbestandteile der Emails, rein formalistisch deren Menge wechselt, ist sehr einfach, bedarf keiner Umrechnung auf Oxyde und ist darum geeignet, z. B. den Einfluß bestimmter neuer Gemengeteile auf planmäßig zu ändernde Emails zu untersuchen. Ich selbst benütze sie öfter für diesen Zweck.

Bei meiner Systematik fällt auf, daß das Feld für die Grundemails nur etwa halb mal so groß ist als das Feld für die Deckemails. Dies besagt, daß die Zahl der brauchbaren Grundemails geringer sein muß als die der Deckemails. Es hängt dies sicher zusammen mit der unterschiedlichen Löslichkeit der Grundfritte für die Eisenoxyde, vielleicht auch mit der Schnelligkeit, mit der sich diese Lösung vollzieht. Die Tatsache, daß Grundemail und Deckemail zusammenpassen müssen, um ein haltbares System zu bilden, findet ihren Ausdruck in der Nachbarschaft, bei ANDREWS in der teilweisen Überschneidung der Existenzfelder. Über die quantitativen Verhältnisse bezüglich des Zusammenstimmens beider Gruppen wird später berichtet.

II. Die Darstellung der Emails.

A. Die Rohstoffe der Emailfabrikation.

Weil das Buch von GRÜNWALD [302] nunmehr wohl vergriffen und nach dem Tode seines Verfassers nicht mehr neu verlegt wird, soll dieses Kapitel gewissermaßen seine Nachfolgeschafft übernehmen. Die Rohstoffe sollen aber in diesem Werk nur insoweit abgehandelt werden, als neuere Arbeiten ihre Bedeutung für den Aufbau der Emails geklärt haben, bzw. besondere Anforderungen in bezug auf einzelne Eigenschaften an die Rohstoffe gestellt werden. Was die Einteilung derselben betrifft, so soll aus verschiedenen Gründen von der bisherigen Unterscheidung der Praxis abgegangen werden. Es hat sich nämlich in der Emailindustrie eine auf dem Gefühl und empirischen Beobachtung beruhende Einteilung eingebürgert, die streng wissenschaftlich einer Prüfung nicht standhält. Die Lehrbücher teilen die Emailrohstoffe ein in:

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

Auch das neue Buch von VIELHABER [303] hat diese Einteilung im wesentlichen beibehalten. Geht man aber von rein wissenschaftlichen

Gesichtspunkten aus, so läßt sich dieselbe nicht mehr aufrechterhalten. Bei der Betrachtung des Diagramms der Soda/Kieselsäure-Mischungen (siehe S. 8) 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 nach dem allgemeinen Sprachgebrauch höchst feuerfesten Kieselsäure, so zeigt die Schmelzpunktskurve der Gemische, daß der bei 1088° liegende Schmelzpunkt des Natriummetasilikates durch wachsenden Zusatz von Kieselsäure schließlich bis auf 802° erniedrigt werden kann. Das bei dieser Temperatur schmelzende eutektische Gemisch entspricht einer Zusammensetzung von 27,3% Na_2O und 72,7% SiO_2 . Erst von diesem Punkte an bewirkt steigender Zusatz von Kieselsäure eine dauernde Steigerung des Schmelzpunktes, wirkt also im Sinne zunehmender Feuerfestigkeit. Zwischen 50 und 75% spielt dagegen die bei 1700° schmelzende Kieselsäure dem Na_2O gegenüber ausgesprochen die Rolle eines Flußmittels. Diese Wirkung tritt bei unzähligen anderen Zwei-, Drei- und Mehrstoffsystemen in gleicher Weise ein. Auch aus dem Diagramm Feldspat-Quarz ist zu 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 Bestandteile kann daher nicht 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 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 Stoffen 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 erscheint es dem Verfasser zweckmäßig, von der üblichen Unterscheidung der Praxis abzugehen und die Emailrohmaterialien nach anderen Gesichtspunkten einzuordnen, und zwar in Glasbildner und Hilfsstoffe.

Die erste Gruppe soll alle für die Glasbildung notwendigen und wichtigen saueren und basischen Oxyde umfassen, während unter der

letzteren die Träger besonderer Eigenschaften, z. B. die der Haftfestigkeit oder der Trübung und Färbung zusammengefaßt sind. Die Aufzählung in diesem Abschnitt soll nach folgender Anordnung geschehen:

1. Glasbildende Stoffe.

- a) Rohstoffe zur Einführung saurerer Oxyde (Quarz, Borsäure);
- b) Rohstoffe zur Einführung basischer Oxyde (Soda, Pottasche, Bariumkarbonat, Kalk, Magnesia, Mennige, Zinkoxyd);
- c) Rohstoffe zur Einführung basischer und saurerer Oxyde (Borax, Feldspat, Kaolin, sonstige Gesteine, Borsäureersatzmittel).

2. Hilfsstoffe.

- a) Oxydationsmittel (Alkalisalpeter, Bariumsalpeter);
- b) Haftoxyde (Kobaltoxyd, Nickeloxyd);
- c) Trübungsmittel (Phosphate, Fluoride, Trübungsmittel im engeren Sinn);
- d) Färbungsmittel und Farbkörper (Manganoxyd, Farbkörper).

Auch diese Einteilung wird nicht allen Tatsachen gerecht. Vor allem ist die Rolle verschiedener Stoffe im Gesamtaufbau des Emails nicht eindeutig. So ist beispielsweise die Funktion des Aluminiumoxydes im Email noch stark umstritten. Es ist nicht bekannt, ob es im Einzelfall als Säure oder als Basis auftritt. Seinem amphoteren Charakter entsprechend kann es in beiden Funktionen erscheinen. Einzelne Stoffe entfalten auch ihre Wirkungen in ganz verschiedenem Sinn. So führen die unter den Oxydationsmitteln aufgeführten Salpeterarten auch die glasbildenden Oxyde K_2O , Na_2O oder BaO in den Versatz ein. Die Fluoride wirken nicht allein als Trübungsmittel, sondern sind bis zu gewissen Konzentrationen stark glasbildend, Braunstein ist sowohl Oxydationsmittel, gleichzeitig aber auch bis zu einem gewissen Grad haftungsfördernd und als Färbemittel wichtig.

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

1. Glasbildende Stoffe.

a) **Rohstoffe zur Einführung saurerer Oxyde.** Kieselsäure: SiO_2 , Mol.-Gew. 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 β -Quarz, Tridymit, Cristobalit. Als Rohmaterial für die Emailfabrikation kommen in Be-

tracht Quarzite und Sande. Den hauptsächlichsten Rohstoff stellen die auf sekundärer Lagerstätte liegenden Sande dar. Sie sind meist außerordentlich rein, wie z. B. die Sande von Herzogenrath, Dörentrup, Freschen, Hohenbocka u. a. [304], die etwa 99,6...99,8% SiO₂ enthalten. Nachstehend die Analysen zweier vielgebrauchter Sande:

Tabelle 19.

	Sand von Hohenbocka	Sand von Freschen
SiO ₂	99,85	99,62
Al ₂ O ₃	0,10	0,24
Fe ₂ O ₃	0,01	0,02
CaO	0,00	0,02
MgO	0,00	0,00

Sande aus verwitterten Eruptivgesteinen enthalten meist noch unzersetzten Feldspat, Kaolin und Glimmer, von denen insbesondere der letztere, falls er stark eisenhaltig ist, die Verwendbarkeit beeinträchtigt. Wenn auch das Email nicht in dem Maß empfindlich ist gegen Eisenverunreinigung wie die Gläser, weil die Trübung eine durch den Eisengehalt hervorgerufene geringe

Färbung meist überdeckt, so soll doch der Eisengehalt des Sandes für weiße Emails und für zarte Farben 0,3 % nicht übersteigen. Für Grundemails und auch für dunkelgefärbte Emails können dagegen auch stärker eisenhaltige Sande zur Verwendung kommen. Als Kriterium der Reinheit eines Sandes kann die weiße Farbe allein nicht gelten. Nicht selten sind sogar graue und bräunliche Sande brauchbar [305], wenn deren Färbung von organischer Substanz herrührt. Andererseits werden gelegentlich an sich weiße Sande beim Glühen rot, infolge des Überganges von Eisenoxydul in das rotbraune Oxyd. Manchmal verdeckt auch die Trübung die bei der Um-

wandlung von β-Quarz in α-Quarz durch eine Rißbildung im Gefüge entsteht, eine etwaige Färbung durch Eisenoxyd. Neben einem natürlichen Eisengehalt des Sandes kann auch seine Vermahlung in Eisenmühlen zu einer Quelle von Verunreinigungen durch Eisenoxyd werden. Außer der Zusammensetzung und der Reinheit ist auch die Korngröße des Sandes von Wichtigkeit, denn sie bedingt im wesentlichen die Geschwindigkeit, mit der der Sand aufgeschlossen wird. Die nebenstehende aus einer Abhandlung von JEBSEN-MARWEDEL [306] entnommene Abb.21

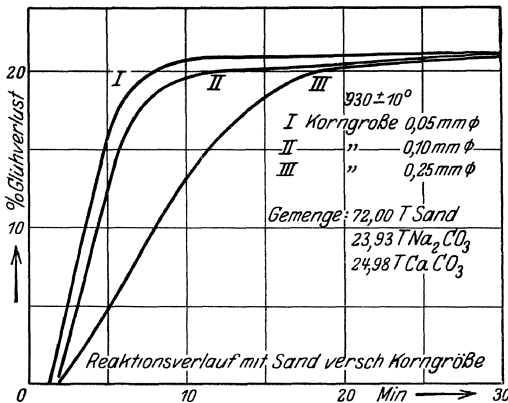


Abb. 21. Aufschlußgeschwindigkeit von Quarzsand nach JEBSEN-MARWEDEL.

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 Kornes liegt darin, daß derselbe die Schmelzung in die Länge zieht, worunter besonders die Eigentrübung der Emails leidet. Insbesondere die letzten Quarzreste werden nur sehr langsam gelöst. Bei Sand von 0,05 mm Korngröße ist die Einschmelzung in 10 Minuten praktisch vollendet, während Sand von 0,25 mm erst in der drei-

fachen Zeit aufgeschlossen ist. Bei solch grobem Sand bleiben aber in der Praxis auch nach sehr langer Schmelzzeit Steinchen von unaufgeschlossenem Quarzsand zurück.

Die Korngrößenverteilung einiger in der Emailindustrie gebräuchlicher Sande, gibt folgende Tabelle wieder [307]:

Tabelle 20.

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 W6	—	—	38,5	3,1	56,1	2,3	5500
Dörentrup OB . .	0,2	3,4	40,0	12,0	43,0	1,4	4950
Hohenbocka . .	—	—	27,3	6,5	65,5	0,7	5850
Nieselstein II . .	1,0	2,6	50,4	4,8	41,2	—	4650

Eine andere Vorschrift [308] verlangt für Deckemails eine solche Korngrößenverteilung, daß 40···60% des Sandes auf dem 5000-M.-Sieb zurückbleiben, während für Grundemails auf dem 1000-M.-Sieb 20 bis 30% Rückstand verbleiben dürfen.

Kieselsäure wirkt auf die mechanischen Eigenschaften des Emails nur günstig: Sie erhöht die Druckfestigkeit ganz beträchtlich und wirkt auch auf die Elastizität nicht ungünstig. Der Einfluß auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist von Vorteil, da die Kieselsäure nur einen geringen Wirkungsfaktor besitzt. In den weitaus meisten Fällen erhöht sie mit steigendem Zusatz auch die chemische Widerstandsfähigkeit des Emails. Die Untersuchung des Quarzes erübrigt sich dort, wo Qualitätsmarken von 99,6···99,8% SiO₂ verwendet werden. Ist dies nicht der Fall, so muß der Kieselsäuregehalt durch Aufschluß mittels Soda-Pottasche-Gemisch oder nach einer Schnellmethode oder durch Verjagung des SiO₂ mit Fluorwasserstoffsäure bestimmt werden. Auch die Verunreinigungen sind nach den üblichen Verfahren der analytischen Chemie zu identifizieren und zu bestimmen [309]. An Stelle von Quarzsand wird besonders in der Gußemailierung gelegentlich mit Vorteil Flint verwendet. Die Knollen werden geglüht, geschreckt, gekollert und vermahlen. Ein Vorschlag von VIELHABER [310] geht sogar dahin, generell amorphe Kieselsäure zu verwenden, z. B. Geyserrite, wodurch es möglich ist, kieselsäurereichere Fritten zu erschmelzen.

Borsäure: B₂O₃, Mol.-Gew. 70,0. Borsäure wird nur selten als solche in die gewöhnlichen Emails eingeführt. Nur bei Schmuck- und Majolikaemails findet sie vielfach als freie Säure Anwendung. Sie bildet glänzende, biegsame und sich fettig anfühlende Schuppen, die beim Erhitzen etwa 44% Wasser verlieren und in B₂O₃ übergehen. Freie Borsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Einschmelzen in den Gemengesatz führt

auch der entweichende Wasserdampf oftmals größere Mengen fort, wodurch Fehler entstehen können. Über 1000° ist aber auch B_2O_3 als solches flüchtig. Neben Kieselsäure ist die Borsäure der stärkste Glasbildner. Sie bildet mit zahlreichen Metalloxyden sehr niedrigschmelzende Verbindungen und Eutektika [311]. Ihre Anwesenheit gestattet hohe Kieselsäuregehalte im Email bei verhältnismäßig niedriger Schmelztemperatur. Auf die verschiedensten Eigenschaften des Emails wirkt die Borsäure durchaus unterschiedlich. Ihr besonderes Charakteristikum sind die Maxima und Minima, die sich in den verschiedenen Eigenschaften der Flüsse bei bestimmtem Borsäuregehalt geltend machen. Meist liegen dieselben bei einer Größenordnung von etwa 15% B_2O_3 . Wir haben diese Erscheinung bereits bei den einzelnen Eigenschaften des Emails erwähnt bzw. besprochen. Hervorgehoben sei noch eine neuere Mitteilung aus der Literatur [312], wonach die Borsäure auf die Zugfestigkeit beträchtlich vermindert einwirken soll. Besonders günstig ist dagegen ihre Einwirkung auf die Ritzhärte der Gläser. Die Stärke der Borsäure beträgt nach STEGMAIER und DIETZEL [312a] in den Emails ungefähr das Doppelte der Stärke der Kieselsäure. Die Bestimmung der freien Borsäure und Prüfung auf ihren Gehalt (besonders wichtig bei Einkauf von gepulverter Borsäure) erfolgt mit eingestellter Alkalilauge bei Gegenwart von Glycerin oder Mannit und Phenolphthalein als Indikator.

b) Rohstoffe zur Einführung basischer Oxyde. Die basischen Oxyde, die für die Glasbildung vorzugsweise in Frage kommen, umfassen die Oxyde der Alkalien, in geringerem Grade die der alkalischen Erden, ferner die Oxyde des Bleies und des Zinks.

Natriumoxyd: Na_2O , Mol.-Gew. 62,1. Will man neben diesem Oxyd kein anderes in die Emailschmelze einführen, so kommt für die Einführung nur die Soda in Betracht. Sie wird ausschließlich als kalzierte Soda verwendet, mit 58,5% Na_2O in reinem Zustand. An feuchter Luft zieht sie, wenn auch langsam, Wasser an, was bei längerer Lagerung beachtet werden muß. BAUER [313] gibt an, daß nach einjähriger Lagerung die Soda 7,4%, nach zweijähriger 11,3% Wasser angezogen hat. Schon bei ihrem Schmelzpunkt bei 873° verliert sie etwas Kohlensäure, aber erst bei rund 1400° wird die Dissoziation merklich [314]. Im Emailfluß wird die Austreibung der Kohlensäure von der Kieselsäure ziemlich restlos durchgeführt. Obwohl der Sodazusatz den Glanz des Emails erhöht, soll derselbe nicht zu weit getrieben werden, da Na_2O infolge seines hohen Wirkungsfaktors den Ausdehnungskoeffizienten über das zulässige Maß hinaus erhöht, und auch die elastischen Eigenschaften des Emails ungünstig beeinflusst. Die von der chemischen Großindustrie gelieferte Ammoniak soda ist im allgemeinen sehr rein und enthält nur gelegentlich etwas Natriumsulfat. Bei reduzierender Flamme kann sich dieser geringe Anteil insbesondere bei Grundemail schädlich auswirken

(siehe später). Eine Gehaltsprüfung der Soda ist nur bei längerer Lagerzeit notwendig. Sie erfolgt durch Titration mittels normaler Salzsäure und Methylorange als Indikator.

Kaliumoxyd: K_2O , Mol.-Gew. 94,3. Als Träger dieses Oxydes verwendet man in der Emailindustrie entweder Pottasche oder auch Kalisalpeter (siehe später). Die Pottasche, die in reinem Zustand mit 68,2% K_2O in den Fluß eingeht, ist aber heute bei den gewöhnlichen Emails durch die billigere Soda fast völlig verdrängt. Nur bei den Bleiemails wird sie nicht selten angewendet, und auch Golddrubinemails werden meistens mit Pottasche erschmolzen. Gegenüber Na_2O bewirkt K_2O erhöhten Glanz des Emails. Dies ist insbesondere bei bleihaltigen Majolikafritten zu beachten. Auch auf die sonstigen physikalischen Eigenschaften wirkt Kaliumoxyd günstiger als Natriumoxyd. Doch ist der Preis der Pottasche ein so wesentlich höherer als derjenige der Soda, so daß die Bevorzugung der letzteren erklärlich ist. Die Pottasche ist stark hygroskopisch und muß daher in gut verschlossenen Kanistern und Behältern gelagert werden. Außerdem ist die Nachprüfung ihres Gehaltes bei längerem Lagern eine unbedingte Notwendigkeit. Sie erfolgt analog wie bei der Soda.

Lithiumoxyd: Li_2O , Mol.-Gew. 29,8 [315]. Dieses Oxyd ist in neuerer Zeit für einzelne Emailkategorien wichtig geworden. Früher sprach man ihm sogar Einfluß auf die Haftung bei Grundemails zu, doch ist ein solcher nicht vorhanden. Als Rohmaterial zur Einführung des Oxydes dient ausschließlich Lithiumkarbonat, ein weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver, das 40,6% Li_2O in den Fluß einführt. Die Kohlensäuretension dieses Salzes ist beträchtlich höher als bei Soda und Pottasche und beträgt bei 1100° schon 134,4 mm [316]. Oberhalb dieser Temperatur setzt bereits eine starke Verflüchtigung des Karbonates ein. Lithiumhaltige Emails sind also mit einer gewissen Vorsicht einzuschmelzen. Lithiumoxyd bildet mit Kieselsäure drei wohldefinierte Verbindungen, und zwar Orthosilikat, Metasilikat und Disilikat, sowie einige Eutektika, die bei 1020 bis 1030° schmelzen. Die Gleichgewichtsverhältnisse der verschiedenen Alkalikarbonate und auch des Kalziumkarbonats mit Kieselsäure haben KRÖGER und FINGAS [316a] festgelegt. Auch lithiumhaltige Emails zeichnen sich durch hohen Glanz aus. Sie besitzen sehr niedere Ausdehnung und sind sehr säurebeständig.

Kalziumoxyd: CaO , Mol.-Gew. 56,1. Träger zur Einführung dieses Oxydes ist in der Emailindustrie ausschließlich der kohlen-saure Kalk, der vorzugsweise in seinen reineren Formen als Marmormehl oder Kreide oder gefällttem Kalziumkarbonat angewendet wird. CaO ist ein wichtiger Bestandteil von Emails, die gegen schwache und besonders gegen starke Säure beständig sein sollen. Insbesondere in hochsäurefesten Flüssen spielt es eine bedeutsame Rolle. Auch in Puderemails wird es viel verwendet, besonders in solchen, die mit Zirkonoxyd getrübt werden sollen. Bei gewöhnlichen Emails geht man in der Regel nicht über 5% Zusatz hinaus, bei säurefesten Flüssen liegt die Höchstgrenze bei etwa 10%. In neuerer Zeit wird Kalk auch sehr viel in borsäurefreien Emails angewendet [317]. Man verwendet ihn dort, wo eine Verminderung der Tonerde nicht von Schaden ist. Die Kohlensäuretension des Kalziumkarbonates ist eine ziemlich hohe und beträgt bei etwa 750° 1 Atmosphäre. Demgemäß findet auch ein sehr viel leichteres Austreiben der CO_2 durch SiO_2 statt als bei Soda und Pottasche. Der

Reaktionsbeginn liegt schon bei 500°C [318]. Als Verunreinigung findet sich bei Kalziumkarbonat (Marmor) vielfach etwas Magnesiumkarbonat, in der Regel auch etwa Kieselsäure und Aluminiumoxyd in Form von Ton. Die analytische Bestimmung erfolgt zweckmäßig gasvolumetrisch, die Bestimmung des CaO als Kalziumoxalat.

Bariumoxyd: BaO, Mol.-Gew. 153,4. Bariumoxyd wird seiner guten Eigenschaften wegen vorzugsweise in Emails eingeschmolzen, die mit menschlichen Nahrungsmitteln nicht in Berührung kommen. Infolge seines hohen Molekulargewichtes erhöht es das spezifische Gewicht und den Brechungsindex und dadurch auch den Glanz des Emails ganz beträchtlich. Sein Ausdehnungsfaktor stimmt mit dem des Bleioxydes überein, an dessen Stelle es auch vielfach in den Emails tritt. In bleihaltige Flüsse eingeführt, wirkt es auch sehr elastizitätserhöhend. Vor dem Bleioxyd hat es den Vorzug der Unempfindlichkeit gegen Reduktion durch die Ofengase und durch das Eisen. Nur seine große Giftigkeit verhindert eine allgemeinere Anwendung. In neuester Zeit hat BENEŠCHOVSKÝ [319] diese Bedenken wegen der Giftwirkung des BaO zu zerstreuen versucht. Er fand bei bariumhaltigen Deckemails aus Abfallemail eine Auslaugbarkeit durch Milchsäure von rund 5 mg/dm^2 . Ob eine solche Menge noch unschädlich ist und ob nicht ähnlich wie bei PbO die Giftwirkung erst bei Speicherung im Körper eintritt, ist noch eine offene Frage. Bei Gußpuderemail, Schilderpuder, Gußnaß- und Blechemail soll der Höchstsatz bei etwa 6 % liegen. Bleifreie Majolika dürfte etwa 15 % BaO enthalten, bei einem Tauchpuderemail fand ich sogar über 20 % angegeben [320]. Die Kohlensäuretenion des Bariumkarbonats, welches in der Hauptsache als Rohstoff dient, ist wesentlich niedriger als die des Kalziumkarbonates. Dementsprechend findet die Austreibung der Kohlensäure auch erst statt, wenn der Gemengesatz bereits in den flüssigen Zustand übergegangen ist. Bariumkarbonathaltige Versätze, die an sich sehr zähflüssig sind (s. S. 33), schäumen deshalb meist sehr stark und bleiben leicht gispig. Die Gehaltsbestimmung des natürlichen Bariumkarbonates (Witherit) erfolgt durch Lösung in HCl und Fällung als BaSO₄.

Strontiumoxyd: SrO, Mol.-Gew. 103,6. Dieses Oxyd wird in neuerer Zeit vielfach in borsäurefreie Emails wie auch in bleifreie Majolikaemails eingeschmolzen. Rohstoff für die Einführung des Strontiumoxydes ist das reine Strontiumkarbonat. Die Eigenschaften der Emails beeinflusst das Oxyd in einer Weise, die das ungefähre Mittel des Einflusses von CaO und BaO darstellt.

Magnesiumoxyd: MgO, Mol.-Gew. 40,3. Dieses Oxyd wird ebenfalls seltener in Blechemails eingeschmolzen. Dagegen wird es vielfach bei diesen Emails als Mühlensatz gegeben. Die Erkenntnis, daß Magnesia den Gläsern chemisch und auch thermisch ausgezeichnete Eigenschaften verleiht, würde ihre Verwendung ausgedehnter machen, wenn nicht die Schwerschmelzbarkeit der Magnesiaflüsse hindernd im Wege stünde. Die Menge des eingeschmolzenen MgO liegt bei 1–4 %. Die Wirkung des MgO auf die Ausdehnung ist stark schwankend, was auf beträchtliche konstitutive Einflüsse schließen läßt. Als Träger des Magnesiumoxydes zur Einführung in das Email kann man die technische Magnesia wählen, die entweder als leichte oder schwere Varietät zur Anwendung kommt. Letztere bietet Vorteile in bezug auf ein nicht so starkes Verstäuben sowie hinsichtlich des billigeren Preises. Wird Kalk und Magnesia gemeinsam eingeführt, so kann man sich auch des natürlichen Dolomits als Rohstoffquelle bedienen.

Berylliumoxyd: BeO, Mol.-Gew. 25,1 [321]. Dieses Oxyd wird bis jetzt nur selten in Emails eingeführt, trotzdem seine Verwendung durch DRP. 331 682 geschützt ist. Berylliumoxydhaltige Flüsse sind ebenso wie magnesiumoxydhaltige

etwas hochschmelzend. Auch BeO erteilt den Emails sowohl chemisch wie auch thermisch sehr gute Eigenschaften. Insbesondere in säurefesten Flüssigkeiten habe ich mit BeO sehr gute Erfahrungen gemacht. Als Rohstoff dient das technische Berylliumoxyd selbst, welches in verschiedenen Reinheitsgraden im Handel zu haben ist. Es steht zu erwarten, daß bei billiger werdendem Preise des Rohstoffes auch dieses Oxyd in der Emailindustrie eine Rolle spielen wird.

Bleioxyd: PbO , Mol.-Gew. 222,9. Der Giftigkeit wegen sind bleihaltige Emails für Gebrauchsgeschirre verboten. Die gewerbepolizeilichen Vorschriften haben aber die Verwendung von Bleioxyd noch weiter eingeeengt, als es die Gesetze zum Schutz der Konsumenten taten. So sind die bleihaltigen Emails für Badewannen in Deutschland vollständig verschwunden, auch das bleihaltige Majolikaemail ist im Verschwinden, und nur noch in der Schilderfabrikation wie auch als Tauchpuder wendet man noch bleihaltige Flüsse an. Bleiemails lassen sich ihres niedrigen Schmelzpunktes wegen auch direkt auf Gußeisen aufschmelzen. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt aber in der Industrie der Schmuckemails. Bleioxyd besitzt einen hohen Brechungsexponenten und verleiht dadurch allen bleihaltigen Gläsern höchsten Glanz. Auch die Trübung des Emails wird dadurch günstig beeinflußt. Der Ausdehnungsfaktor ist niedrig und die elastischen Eigenschaften günstig. Als Rohstoff für Bleioxyd dient in der Regel die Bleimennige (Pb_3O_4), seltener die Bleiglätte (PbO) oder das Bleiweiß. Die Verwendung der Mennige hat den Vorteil, daß man gleichzeitig ein Oxydationsmittel in den Fluß einführt und dadurch oxydable Stoffe in der Schmelze beseitigt, bevor sie dem Bleioxyd durch Reduktion gefährlich werden. An Verunreinigungen enthält die technische Mennige meist etwas Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , die zum Teil auch Verfärbungen des Emails herbeiführen können. Bei schlechter Oxydation kann auch etwas metallisches Blei vorhanden sein, das dann aus der Schmelze ausseigert. Der hohe Preis der Bleimennige hat schon immer zu Verfälschungen gereizt, und zwar sind es in der Hauptsache Eisenoxyd, Schwerspat, die als Fälschungsmittel dienen. Die Analyse erstreckt sich auf die Gehaltsbestimmung an PbO , Bestimmung und Identifizierung sämtlicher Verunreinigungen und Verfälschungen [322].

Zinkoxyd: ZnO , Mol.-Gew. 81,4. Zinkoxyd wird in der Industrie der gußemailierten Badewannen ziemlich ausgiebig verwendet, wird aber in allen Emails, die mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen, gemieden. Es besitzt eine Reihe für die Emailindustrie wertvoller Eigenschaften. Besonders erhöht es die Zug- und die Druckfestigkeit. Sein Ausdehnungsfaktor ist gering, seine elastischen Eigenschaften allerdings nicht gut. Doch erteilt es den Emails gute chemische Widerstandsfähigkeit. Nach FETTEROLF [323] wirkt es in vielen Deckemails als deutliches Flußmittel und kann auch in boraxarmen Emails zum Austausch von B_2O_3 benützt werden. Auch in den neueren bleifreien Majolikaflüssen spielt es eine bedeutende Rolle. Zu hohe Zusätze müssen allerdings vermieden werden, da es sonst zu Teilentglasungen und zur Ausscheidung von Willemit (Zn_2SiO_4) kommt. Gelegentlich wird ZnO auch als Trübungsmittel angesprochen, doch kann es nicht als ein solches bezeichnet werden. Nicht selten erhöht es aber die Trübungswirkung der eigentlichen Trübungsmittel. Zinkoxyd wird meist als solches in die Emails eingeschmolzen. Von den im Handel befindlichen Sorten eignet sich am besten das Zinkweiß [324]. Auch das schwach bleihaltige Zinkoxyd der Oberharzer Hüttenwerke ist brauchbar, falls es kein freies Zink enthält. Die Analyse des Zinkoxydes erstreckt sich auf die Gehaltsbestimmung an ZnO , auf Nachweis und Bestimmung allenfallsiger Verunreinigungen.

Aluminiumoxyd: Al_2O_3 , Mol.-Gew. 102,2. Aluminiumoxyd ist ein wichtiger Bestandteil des Emails. Neben dem Kieselsäuregehalt ist die

geringe Löslichkeit des Oxydes in Wasser die Ursache für die relativ große chemische Widerstandsfähigkeit der meisten Flüsse. Man hat ihm früher auch trübende Eigenschaften zugesprochen, doch wird ein direkter Trübungseffekt durch Aluminiumoxyd nicht bewirkt. Allerdings beeinflusst es infolge von Löslichkeitsänderungen sowohl die Trübungswirkung der eigentlichen Trübungsmittel wie auch die der Vortrüber. Dementsprechend hat es auch Einfluß auf die Ausscheidung gewisser trübender Stoffe. So ist bekannt, daß die Kryolithtrübung, die auf der Ausscheidung von Natriumfluorid beruht, durch Aluminiumoxyd begünstigt wird. Nach den Untersuchungen von AGDE und KRAUSE [325] ist dieselbe sogar an die Anwesenheit von Al_2O_3 im Glasfluß gebunden. Ein Nachteil bei der Anwendung von Aluminiumoxyd als Aufbaumaterial für Email ist die Verminderung der elastischen Eigenschaften, die das Oxyd in den Fluß hineinträgt. Doch ist man nach neueren Bestimmungen in dieser Beziehung etwas optimistischer. Das gleiche gilt für den Ausdehnungsfaktor, der zum mindesten in den verschiedenen Gläsern sehr stark schwankt. Es wirkt steigernd auf die Erweichungstemperatur, die mit wachsendem Al_2O_3 -Gehalt fast linear zunimmt [326]. Aluminiumoxyd nimmt unter Umständen im Glasfluß den Charakter einer Säure an [327]. Das Oxyd wird selten als solches in das Email eingeführt. Hier und da kommt Tonerdehydrat als Rohstoffquelle in Frage. In den meisten Fällen wird es durch tonerdehaltige Mineralien wie Feldspat oder Kaolin dem Emailfluß einverleibt.

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 Rohstoffquellen der Emailindustrie. Chemisch unterscheidet man in der Feldspatgruppe die Individuen:

Kalifeldspat, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, pseudomonoklin als Orthoklas, triklin als Mikroklin.

Natronfeldspat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, triklin als Albit.

Kalkfeldspat, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, triklin als Anorthit.

Die neueren Methoden der Röntgenographie haben mit Sicherheit ergeben [328], daß auch der gewöhnlich als monoklin angesprochene Orthoklas nur durch eine sehr weit getriebene Zwillingsbildung eine monokline Symmetrie vortäuscht. Es ist heute sicher, daß alle Feldspäte im triklinen System kristallisieren. Albit und Mikroklin bilden eine Mischkristallreihe mit Mischungslücke, die sogenannten Perthite, Albit und Anorthit, eine lückenlose Mischungsreihe, die Plagioklasse. In der Schmelzbarkeit besteht zwischen den Natron- und Kalifeldspäten ein nicht unerheblicher Unterschied. Die theoretische Zusammensetzung der obengenannten Feldspäte, sowie eine Gegenüberstellung mit verschie-

denen in der Emailindustrie verwendeten Feldspatsorten enthält folgende Tabelle [329]:

Tabelle 21.

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO MgO	FeO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO	Glüh- verlust	Bemer- kungen
Orthoklas . . .	16,93	—	—	—	18,35	—	64,72	—	—	—
Albit	—	11,82	—	—	19,44	—	68,74	—	—	—
Norweg. Spat . .	13,82	2,40	0,27	—	18,75	0,65	64,44	—	—	—
Schwed. Spat . .	13,46	1,90	0,16	0,12	18,02	—	65,68	—	—	—
Amerik. Spat . .	7,25	5,16	0,99	—	18,80	0,33	66,50	0,20	—	—
Fichtelgebirge .	1,90	9,02	0,16	—	16,02	0,38	72,30	—	0,34	} Peg- ma- tite
Ströbelspat . . .	4,68	3,95	—	—	14,60	0,21	76,06	—	0,67	
Edelweißpegm.	3,90	0,93	0,25	0,18	9,80	0,36	84,06	—	1,02	
Pegm. Tirschenr.	6,65	1,05	0,52	—	11,56	0,25	78,77	—	0,74	
Haberaspat . . .	10,0	0,7	0,6	—	17,96	0,08	69,0	—	2,0	—
Spat von Drans- feld	1,62	10,29	Spur	—	21,46	Spur	64,86	—	—	—
Thüringer Spat	10,0	1,2	1,6	—	17,4	0,20	68,5	—	—	—

Mit Quarz zusammen bildet der Feldspat den sogenannten Pegmatit, der ebenso wie der reine Spat, ein wertvolles Rohmaterial für die Emailfabrikation bilden kann, soweit er keine schädlichen Beimengungen enthält und in seiner Zusammensetzung kontrolliert wird. Die Tabelle enthält auch die Analysen einiger Pegmatite. Wenn auch die Feldspatgruppe nur wenige, in ihrer Analyse eindeutig festgelegte Mineralien umfaßt, so birgt der emailtechnische Begriff „Feldspat“ eine sehr große Anzahl Möglichkeiten der Zusammensetzung, und es ist ein dringendes Gebot, durch laufende analytische Kontrolle sich von der Gleichmäßigkeit des Materials zu überzeugen, bzw. dessen Ungleichmäßigkeiten durch Änderungen des Versatzes auszugleichen. Die Schwankungen im Feldspatgehalt gut geführter Gruben und gleichmäßig aufbereiteter Sorten sind allerdings verhältnismäßig gering und schwanken zwischen $\pm 2\%$ [330]. Schädlicher Bestandteil ist bei den Feldspäten in der Hauptsache das Eisenoxyd, von dem ein zu hoher Gehalt den Feldspat für weiße und zartfarbige Deckemails unbrauchbar machen kann. Dieses Eisenoxyd ist nach EITTEL oft in Form eines sehr stark färbenden Eisenfeldspates in den Späten vorhanden.

Auf die Aufbereitung des Spates braucht nicht näher eingegangen zu werden, da die überwiegende Menge der Emailierwerke heute den Feldspat in gemahlenem Zustand bezieht. Über die zweckmäßigste Korngröße hat STALEY [331] einige Untersuchungen veröffentlicht. Er stellte fest, daß bei größeren Späten die Schmelzzeit um etwa $\frac{1}{5}$ länger war als bei solchen, die feiner gemahlen waren. Eine Erhöhung der Feinheit unter die Korngröße des 2500-Maschen-Siebes bot aber in bezug auf Schmelzbarkeit keinen Vorteil mehr (vgl. hierzu auch die Ausführungen bei Quarz). Auch die Korngrößenverteilung ist auf die Misch- und Schmelzbarkeit von Einfluß [332]. Auf die Aufschließbarkeit der übrigen Emailbestandteile, insbesondere auf den Quarz, macht es keinen großen Unterschied, ob das Alkali im Spat hauptsächlich durch K₂O oder durch Na₂O vertreten ist [333].

Die Feldspäte enthalten als oft übersehene dunkle Verunreinigungen Muskovit, Granat, Hornblende, Turmalin, Magnetit, Biotit, die zum Teil als schwarze und braune Flecken im Email erscheinen, zum Teil aber auch eine gleichmäßige Färbung desselben bewirken können. Diese Begleitminerale, die besonders häufig gerade in deutschen Feldspatsorten vorkommen und dieselben entwerteten, konnte GERTH und seine Mitarbeiter [334] durch Flotationsmethoden beseitigen. Ein an sich unschädlicher Begleiter der Feldspäte, dessen Menge allerdings bekannt sein muß, ist häufig der Quarz. Über die Schmelzverhältnisse der Mischungen Quarz-Feldspat gibt uns das Zweistoffdiagramm S. 8 Auskunft. Eine ungefähre Bestimmung des Quarzgehaltes mittels des spezifischen Gewichtes hat SHAW [335] angegeben. Die Richtigkeit der errechneten Quarzgehalte hat er durch die Analyse kontrolliert und in befriedigender Übereinstimmung mit derselben befunden. Eine etwas genauere Methode haben BOOZE und KLEIN [336] ausgearbeitet. Sie schmolzen bei SK 12 den quarzhaltigen Feldspat und zählten dann unter dem Mikroskop im isotropen Feldspatglas den anisotropen Quarz aus. THOMPSON [337] hat diese Auszählungs- und Integriermethode vereinfacht und verbessert und dabei Übereinstimmungen mit dem aus der Analyse berechneten Quarzgehalt von weniger als 5 % gefunden. Die Einwirkung des Feldspats auf die physikalischen Eigenschaften des Emails stellt die Summe der Einflüsse seiner Bestandteile dar und wurde schon bei diesen besprochen. Die Analysenmethoden der chemischen Untersuchung des Feldspats sind so zahlreich, daß nicht näher auf sie eingegangen werden kann. Hier sei auf die Darstellung in TREADWELL, Analytische Chemie, Leipzig und Wien, sowie auf das Handbuch von LUNGE-BERL, Bd. 3, 8. Aufl., verwiesen.

Kaolin: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kaolin und Ton werden ihrer absoluten Menge nach in weit geringerem Maße angewendet als Quarz und Feldspat. Aber trotzdem ist die Bedeutung, insbesondere des Tons, keine geringere als die der genannten Stoffe. Seine Anwendung ist das Charakteristikum eines der wichtigsten Teile der Emailindustrie, nämlich des Teiles, der sich mit dem „nassen Auftrag“ befaßt. Ton führt beim Einschmelzen insgesamt 39,6 Teile Aluminiumoxyd und 46,5 Teile Kieselsäure in das Email ein. Mit Feldspat und Quarz teilen die Tone die Eigenschaft aller natürlich vorkommenden Gesteine und Mineralien, nämlich die der wechselnden Zusammensetzung. Magnesiumoxyd, Kalk, Alkalien, Quarz, Feldspat und Glimmerreste sind häufige Beimengungen. Als Zusatz zur Schmelze wird Ton nur selten und dann nur in seiner reinsten Form als Kaolin verwendet. Dieser ist zum Einschmelzen zweckmäßig zu entwässern, damit er nicht durch das sich entwickelnde Wasser an die Oberfläche getragen wird und dann nur schwer mit dem Versatz verschmilzt. Die Hauptanwendung findet der Ton (nicht das Kaolin) als Mühlenzusatz beim Vermahlen des geschmolzenen und granulierten Emails mit Wasser. Er hat die Fähigkeit, an sich unplastische Körper, wie z. B. Email, in wässriger Aufschwemmung am Absetzen zu verhindern. So macht er den Fluß auftragfähig, den Auftrag hart und mechanisch widerstandsfähig, er verhindert das Abrinnen des Schlickers und bewirkt, daß die aufgetragene Masse in gleichmäßiger Dicke auf den zu emaillierenden Gegenständen haftet. Diese Eigen-

schaft, das Email in der Schwebelage zu halten, verdankt der Ton seiner Plastizität, die eine Funktion der Teilchengröße ist, aber auch noch mit anderen Eigenschaften des Tonmoleküls, z. B. seiner Ionenabsorptionsfähigkeit, zusammenhängt.

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 vielverbreitete Verunreinigung ist das Titanoxyd, das infolge Verbindungsbildung mit Eisenoxydul auf die Farbe desselben eine stark vertiefende Wirkung ausübt. Der unangenehmste Begleiter des Emailiertons ist der Schwefelkies, der zu Eisensulfat oxydiert wird und zu Eisenoxyd ausbrennt, wobei er einerseits Rostflecken oder auch Kupferköpfe und Blasen erzeugen kann. Nach einer amerikanischen Angabe soll es möglich sein, all diese Verunreinigungen durch ein besonderes Zentrifugierverfahren zu entfernen. Über ein günstiges Verhältnis von Aluminiumoxyd und Kieselsäure, welche dieses zwischen 1,13 und 1,57 festlegt, existieren einige amerikanische Arbeiten. VIELHABER [338] hat demgegenüber betont, daß der als Emailierton besonders geeignete Ton von Vallendar vielfach ein solches Verhältnis von 1,84 aufweist. Als Zusammensetzung dieses Standardtons der Emailindustrie gibt er an: 55,16 % SiO_2 , 35,6 % Al_2O_3 , 1,0 % Fe_2O_3 , 0,6 % MgO , 0,4 % Alkali, 7,14 % Glühverlust. Durch den Tonzusatz zur Mühle ist uns ein Mittel an die Hand gegeben, die Schmelzbarkeit des Emails etwas zu regulieren, und zwar gilt im allgemeinen die Regel, daß durch erhöhten Tonzusatz das Email schwerer schmelzbar wird. Selbstverständlich werden durch diesen Mühlensatz auch alle übrigen Eigenschaften der Emails mehr oder minder günstig berührt. Über den Einfluß des Tons auf die Trübung haben wir bereits früher gesprochen.

In neuerer Zeit hat man anscheinend in Amerika versucht [339], durch besondere Zerkleinerungs- und Sichtmethoden eine bessere Suspensionskraft des Tones zu erzielen, die Tone also zu veredeln. Auch in Deutschland ist vor kurzem ein anscheinend veredelter und dazu stark trübender Emailierton „Greif“ [340] in den Handel gekommen, dessen Trübkraft die eines gewöhnlichen Tons + 3 % SnO_2 übertreffen soll. Außer dem Kaolin und Ton gehören in die Gruppe der Tonminerale noch eine große Anzahl wasserhaltiger Aluminosilikate wechselnder Zusammensetzung, von denen sich nach ENDELL und WENS [341] besonders die sogenannten Bentonite als Dispergiermittel für Email eignen. Ihre Plastizität ist die 3···5fache des Tons. Unter diese Gruppe gehören auch die neuerdings in Deutschland besonders erfolgreich angewendeten Aufschwemmungsmittel, z. B. das Ultrasil, das in verschiedenen Arten im Handel ist. Auch Metalloxyde, wie Al_2O_3 , lassen sich in plastisch gelarteter Form als Suspensionsmittel verwenden. Die geringen Mengen (0,5···1 % des Frittegewichts), in denen diese Mittel gebraucht werden, führen bei Farbemails noch keine nennenswerte Aufhellung herbei, so daß also die Farben sehr intensiv und brillant erscheinen. Über die Untersuchung der Tone nach der gewöhnlichen und rationellen Analyse, ferner nach den Schlämmmethoden geben die Lehrbücher der Keramik erschöpfende Auskunft [342].

Zu diesen in der Emailindustrie allgemein gebräuchlichen Rohstoffen treten noch einige selten benützte hinzu. Als solche wurden z. B. vorgeschlagen Bauxit vom Vogelsberg (DRP. 672636), Lepidolith (A. P. 1443813), ein Lithionglimmer ungefähr folgender Zusammensetzung: 49,4 % SiO_2 , 25,8 % Al_2O_3 , 0,15 % Fe_2O_3 , 0,1 % $(\text{CaO} + \text{MgO})$, 4,9 % Li_2O , 7,2 % K_2O , 5,2 % Na_2O , 7,2 % F, Schmelzpunkt 930°, der schon für sich allein ein „naturgewachsenes“ Grundemail (E. P. 307251) darstellen soll, was aber nicht stimmt. An weiteren Rohmaterialien wurde Pechstein, Traß, Bimstein, Trachyt vorgeschlagen. Dieselben enthalten

etwa im Mittel 10 % Alkalien, wären also an sich brauchbar, wenn nicht ihre wechselnde Zusammensetzung, insbesondere ihr hoher Eisengehalt, ein starkes Hindernis für ihre Verwendung bildete. Dies gilt auch vom Phonolith, der von verschiedenen Seiten als Rohstoff vorgeschlagen wurde. Er besteht im wesentlichen aus Sanidin und Nephelin oder Sanidin und Leuzit und kommt als Ergußgestein am Hohentwiel, im Brohltal, ferner bei Teplitz im Sudetengau vor. Sein Eisengehalt beträgt meist zwischen 2 und 4 %. Er ist daher für Weißemails nur mit allergrößter Vorsicht zu verwenden, eher für dunkelfarbige, braune oder schwarze Farbemails. Als Zusammensetzung des Phonoliths vom Hohentwiel wird angegeben: 55,21 % SiO_2 , 21,78 % Al_2O_3 , 2,06 % Fe_2O_3 , 2,01 % FeO , 2,10 % CaO , 0,13 % MgO , 3,48 % K_2O , 10,64 % Na_2O , 2,53 % Glühverlust. Über eine gelegentliche, engbegrenzte lokale Bedeutung ist aber noch keiner dieser Stoffe hinausgelangt.

In neuerer Zeit scheint sich auch ein „künstlicher“ Rohstoff, das Wasserglas, in die Emailindustrie einzuführen. Chemisch stellt es ein Natrium- oder Kalium-Polysilikat dar von der ungefähren Formel: $\text{Na}_2\text{O} \cdot (3 \cdots 4) \text{SiO}_2$ und wird durch Zusammenschmelzen von Na_2SO_4 , Quarzsand und Kohle erhalten. Es dient hauptsächlich zur Einführung der Kieselsäure in gebundener Form an Stelle des Quarzes. Nach MANSON [343] soll es die Schmelztemperatur und die Schmelzzeiten des Emails beträchtlich erniedrigen und dabei die Gewähr bieten, daß alle eingeführte Kieselsäure in gebundener Form im Email vorliegt. Solche Emails sollen besseren Glanz und Säurebeständigkeit besitzen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Wasserglas besonders bei den borfreien Emails einen bei Glasuren schon von SEGER erkannten günstigen Einfluß ausübt, wo es die Haarrissigkeit stark herabsetzt. Beim Kauf des Wasserglases soll man stets die Mitteilung der Zusammensetzung verlangen und auf möglichst geringen Eisengehalt dringen.

Borax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew.: 382,3. Neben Feldspat und Quarz findet Borax in der Emailindustrie wohl die ausgedehnteste Verwendung. Er wird ausschließlich als Kristallborax benützt. Als wasserfreies Salz schmilzt er bei 878^0 und bildet ein schwer kristallisierbares Glas, das aber in Wasser löslich ist. Boraxhaltige Gläser und Emails zeichnen sich durch geringe Entglasungserscheinungen aus. Die gelegentlichen Trübungen borathaltiger Bleigläser beruhen meistens auf Emulsionsbildungen. Borax führt 36,6 Teile B_2O_3 und 16,3 Teile Na_2O in das Email ein. Er ist meist sehr rein, nur spurenweise durch Soda verunreinigt. Wie alle stark wasserhaltigen Salze besitzt er eine merkliche Wasserdampftension und Neigung zum Verwittern. Es ist also zweckmäßig, ihn beim Lagern in verschlossenen Kanistern aufzubewahren. Der hohe Preis des Boraxes hat schon frühzeitig das Bestreben gezeitigt, Ersatzstoffe zur Anwendung zu bringen.

Schon SAGLIO [344] hat versucht, das natürliche Kalziumborat, den Pandemit, in das Email einzuführen. Später hat das DRP. 303920 die Anwendung des Borkalkes geschützt. Zweckmäßiger dürfte aber das neuerdings in die Glasurtechnik eingeführte Kalziumborat sein ($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$), das die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in den Handel bringt. Die volkswirtschaftlichen Notwendigkeiten erzwangen in Deutschland seit 1938 eine erhebliche Einschränkung des Boraxverbrauches und veranlaßten die Emailierwerke, sich in steigendem Maße auf Boraxaustauschstoffe umzustellen. In der ersten Phase dieses Umstellungsprozesses wurde die einfache Streckung des Borax durch Natrium-

phosphat, Soda und Flußspat vorgeschlagen, dann folgte die Verwendung borsäurehaltiger Abfallprodukte anderer Industrien, wie z. B. borsäurehaltige Gläser. Gewöhnliche Glasabfälle wurden vielfach auch mit Borax vermischt oder verschmolzen und als Boraxaustauschstoffe in den Handel gebracht. Auf dieser Grundlage beruhen z. B. die Austauschstoffe „Superkryol“ und „Borodyn“, „Boryat“ [345]. Ein ähnliches, aber rein synthetisches Produkt ist „Sioglu“ [346] in seinen verschiedenen Abarten, ferner „Boryn“ und andere. Die letzte Phase ist gekennzeichnet durch die völlige Borfreiheit der Austauschstoffe und der entstandenen Emails.

Einen solchen borfreien Austauschstoff hat die I. G.-Farbenindustrie unter der Bezeichnung V26 herausgebracht. Er stellt im wesentlichen ein Natriumtitansilikat $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ dar. Die mit diesem Silikotitanat erschmolzenen Emails zeigen nach HEIMSOETH [347] nicht nur die gewohnte Leichtschmelzbarkeit üblicher Emails, sondern auch die Resistenz gegen Entglasung, die wir bei letzteren finden, neben einer beträchtlich erhöhten Säurebeständigkeit und hohem Glanz.

Für die Rohstoffkosten und Deviseneinsparungen gibt HEIMSOETH folgende Zusammenstellung:

Tabelle 22.

Art des Emails	Gestehungskosten	Devisenaufwand	Devisenersparnis
	RM	RM	%
Transparentemail:			
borhaltig	22,—	3,04	
borfrei	17,—	0,15	95
Geschirrweiß:			
borhaltig	23,—	3,40	
borfrei	23,—	1,44	58
Herdemail weiß:			
borhaltig	27,—	6,76	
borfrei	27,—	3,75	45
Blechemail schwarz:			
borhaltig	35,—	4,21	
borfrei	35,—	0,92	78

Um ein endgültiges Urteil über den Wert dieser Austauschstoffe fällen zu können, dazu ist die Zeit ihrer Anwendung noch zu kurz. Daß dieselben den Borax völlig und in seiner vollen Wirksamkeit ersetzen, ist natürlich eine Utopie. Damit ist aber nicht gesagt, daß die mit solchen Mitteln erschmolzenen Emails schlechter sind als die bisherigen Boraxemails. Auf manchen Gebieten, z. B. auf dem der Säurebeständigkeit, übertreffen sie dieselben sogar an Güte. Wir kommen später noch einmal auf diese boraxfreien Versätze zurück.

2. Hilfsstoffe.

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

a) Oxydationsmittel. Die in den Rohmaterialien in geringen Mengen vorhandenen organischen Verunreinigungen verkohlen beim Nieder-

schmelzen des Versatzes und der bei der Zersetzung entstehende Kohlenstoff geht, den Versatz gelb färbend, in Lösung. Beim Einbrennen der Emails kommt es dann neben der unerwünschten Färbung zur Oxydation unter Bildung von Kohlensäurebläschen, die das Email unter Umständen unbrauchbar machen. Die Beseitigung organischer Verunreinigungen erfolgt durch Oxydationsmittel, hauptsächlich Salpeter und Braunstein. Letzterer wird vorzugsweise im Grundemail, der Salpeter sowohl in Grundemails wie Deckemails eingeführt.

Salpeter: KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Mol.-Gew. 101,2, 85,1, 261,4. Außer der schon besprochenen Mennige sind die Hauptvertreter der Oxydationsmittel Kali- bzw. Natronsalpeter, Schmelzpunkt 340 bzw. 318°. Letzterer ist hygroskopisch und zieht leicht Wasser an, was bei seiner Lagerung und Einrechnung in den Versatz zu beachten ist. Man benützt den Salpeter in erster Linie seiner oxydierenden Wirkung wegen, welche die organischen Stoffe beseitigt und die Oxydation des Eisens in die weniger färbende dreiwertige Stufe bewirkt. Die Salpeterarten greifen infolge ihrer hohen Schmelzbarkeit auch die schwer schmelzbaren Rohstoffe des Versatzes schnell an und bewirken damit ein beschleunigtes Durchschmelzen desselben. Die Gasentwicklung bewirkt intensives Durchrühren der Schmelze. Die Sauerstoffentwicklung setzt bei Kalium- und Natriumsalpeter unmittelbar nach dem Schmelzen ein und führt in erster Stufe zu Nitrit, das sich seinerseits bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Sauerstoff und Stickstoff zersetzt.

Bariumsalpeter hat Gräfin GROTE [348] als Oxydationsmittel vorgeschlagen, doch ist dieser Vorschlag nicht unwidersprochen geblieben. Eine eingehende, mit Zahlen belegte Arbeit hat ZSCHACKE [349] über die Schmelzwirkungen und Zersetzungen verschiedener Salpeterarten durchgeführt. Bei langsamem Erhitzen und genügender Zeit ist Natronsalpeter bei 790°, Kalisalpeter bei 850° völlig zersetzt. Am schwersten zerfällt der Bariumsalpeter, und zwar in der Hauptsache nach der Gleichung: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{BaO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$. In geringer Menge entstandenes Nitrit zerfällt in der üblichen Weise. In der Schmelzwirkung auf Quarz besteht die gleiche Reihenfolge wie bei der Zersetzung. Wegen der hohen Zersetzungstemperatur des Bariumsalpeters erhält man gelegentlich mit diesem Rohstoff auch matte Emails [350]. Bei Emails, die mit Mennige eingeschmolzen werden, kann man auf Salpeter gänzlich verzichten. Bei chromoxydhaltigen Bleiemails kann er sogar schädlich wirken.

Braunstein: MnO_2 , Mol.-Gew. 87. Von den Manganverbindungen kommt für emailtechnische Zwecke als einzige das Mangansuperoxyd in Betracht, das als Braunstein mehr oder minder rein kristallisiert oder auch in derben Massen vorkommt. Als Hauptverunreinigungen enthalten diese Vorkommen Eisenoxyd und Kieselsäure. Mangansuperoxyd besitzt eine ziemlich hohe Sauerstofftension und geht beim Erhitzen mit Kieselsäure erst in die Oxyd-, später in die Oxydulstufe über. Im Gegensatz zur Auflösung in Säuren erfährt die Oxydstufe beim Einschmelzen in das Email eine gewisse Stabilisierung und bildet die eigent-

lich färbende Verbindung des Mangans in den Gläsern. Bei stärkerem Erhitzen, insbesondere bei Gegenwart reduzierender Substanzen, erfolgt der Übergang in die ungefärbte Oxydulstufe. Auch bei Braunstein soll ebenso wie gelegentlich bei Salpeter, sich die Sauerstoffabspaltung in der Emailschemelze nicht restlos vollziehen, sondern sogar noch beim Einbrennen des Grundemails nachwirken und eine Verbesserung der Haftschrift herbeiführen. Es ist dies ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß sich bei Gläsern die Manganverbindung nur langsam in die Manganoverbindung umsetzt. Weitgehende Anwendung findet der Braunstein bei Farbemails, insbesondere bei Schwarzflüssen, die bei gemeinsamem Einschmelzen von Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Kupferoxyd in die Fritte entstehen. Zur Erzeugung der charakteristischen Violett färbung des Mangans, insbesondere bei Majolikaemails, benötigt man der geringen auswählenden Absorption wegen Zusätze von 4 bis 6% MnO_2 . In neuerer Zeit sind auch manganärmere Erze im Handel und müssen an Stelle von reinem Braunstein verarbeitet werden. Auch diese inländischen Erze sind für die Darstellung von Farbemails nach entsprechender Umrechnung verwendbar, wie STUCKERT [351] nachgewiesen hat.

b) Haftoxyde. Die Haftung der Emails auf der Eisengrundlage ist besonders bei Blechemails an die Anwesenheit einiger bestimmter Oxyde im Grundemail gebunden. Als Hauptträger der Haftfähigkeit kommt das Kobaltoxyd in Betracht, in etwas weiterem Abstand folgt das Nickeloxyd. Dann folgen noch einige andere Oxyde, die aber nur in Gemeinschaft mit Kobalt- oder Nickeloxiden Einfluß auf die Haftung ausüben.

Kobaltoxydul: CoO , Mol.-Gew. 75,0. Kobalt bildet drei wichtige Oxydationsstufen: Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO . Erstere gehen in der Emailschemelze unter Sauerstoffentwicklung in die schließlich beständige Oxydulstufe über [352]. Die technischen Oxyde bestehen mehr oder minder aus den höheren Oxyden und tragen verschiedene 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 zumeist gebrauchte Oxyd ist die Marke RKO.

Neben diesen, höchstens durch etwas Nickel verunreinigten Qualitäten kommen auch unreinere Produkte im Handel vor. Sie führen den Namen „Safflor“ oder „Zaffer“, deren Qualität ebenfalls durch bestimmte handelsübliche Bezeichnung festgelegt ist. Außerdem ist hier noch ein Kobaltkaliumsilikatglas, die „Smalte“, mit wechselndem Kobaltoxydgehalt (2·20%) zu nennen. Die Mindestzusatzmenge von Kobaltoxyd bei Grundemails ist etwa 0,2%, bei dickeren Blechen bis 0,6%. Die Färbung der Gläser durch Kobaltoxyd ist außerordentlich ausgiebig. Zusätze von 0,1% CoO zur Fritte führen bereits völlige Auslöschung der gelben und grünen Spektralbezirke herbei. Gewöhnlich genügen schon Zusätze von 1% zu Farbemails, um dieselben tiefdunkelblau zu färben. Im Höchsthalle geht man bis zu 3%.

Nickeloxydul: NiO , Mol.-Gew. 74,4. Auch das Nickel kommt in mehreren Oxydationsstufen vor, und zwar als Nickeloxyd Ni_2O_3 und Nickeloxydul NiO . In den Gläsern und Emails liegt nur die zweite Verbindung 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 sehr viel geringer, so daß man die drei- bis vierfache Menge gegenüber Kobaltoxydul einschmelzen muß. Auch bezüglich ihrer sonstigen Zusammensetzung unterscheiden sich Nickelgrundemails etwas von den Kobaltgrundemails. Die in der früheren Literatur häufig aufgetretene Ansicht über einen Gehalt an metallischem Nickel beim Nickeloxyd hat STUCKERT [353] berichtigt. Es handelt sich bei den „metallischen“ Ausseigerungen aus den Grundfritten nicht um metallisches Nickel, sondern um Nickelsulfide, die durch Reduktion entweder von Sulfaten aus dem Versatz oder von schwefliger Säure aus den Ofengasen bei Gegenwart von Nickeloxydul-Silikat entstanden sind und sich in Form von Körnern bis Erbsen- und Haselnußgröße oder als richtige bizarre Schlacken auf dem Boden der Schmelzwanne absetzen.

c) **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 Trübung, und zwar 1. die Form des Einschmelzens in den Emailfluß, 2. die Form des Zusatzes zur Mühle. Erstere ist aus der Glasindustrie übernommen und war früher bei allen Trübungsmitteln üblich. Sie wird generell heute nur noch bei den Puderemails durchgeführt. Für Emails, die auf nassem Wege auf die Eisengrundlage aufgebracht werden, kommt das Einschmelzen nur noch bei den Fluoriden, Antimontrioxyd und gelegentlich auch bei Kalziumphosphat zur Anwendung.

Die Phosphate stellen die ältesten Trübungsmittel dar, insbesondere in Form von Knochenasche, die man schon in antiken Gläsern verwendete. Heute wird Knochenasche als solche kaum noch benützt. Als Phosphattrübungsmittel für die Email- und Glasindustrie verwendet man fast ausschließlich das Trikalziumphosphat: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Mol.-Gew. 310,3). Es kommt in den Marken „Weiß“ und „Reinweiß“ in den Handel. Phosphate dürfen nicht in allzu großen Mengen zum Email gegeben werden. Bei höheren Zusätzen wirken sie ungünstig auf die Schmelzbarkeit wie auch auf die thermischen und elastischen Eigenschaften. Auch weiße Grundemails hat man mit Trikalziumphosphat herzustellen versucht. Die Trübung kommt bei den Phosphaten dadurch zustande, daß zwei oberhalb gewisser Temperaturen unbegrenzt mischbare Gläser sich unterhalb derselben entmischen, wodurch die Schmelze optisch ungleichmäßig 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 der Emails infolge Bildung verschiedener Eutektika beträchtlich herab, wirken also, um einen emailtechnischen Ausdruck zu gebrauchen, als Flußmittel. Flußspat kommt infolge der meist nur geringeren Zusatzmengen seltener zur Entfaltung seiner trübenden Eigenschaften. Im Grundemail, wo man ihn in der Hauptsache verwendet, bedarf es derselben nicht, im Deckemail gibt man vielfach anderen Fluoriden den Vorzug. So dient er vorzugsweise als Flußmittel. Dagegen werden Kryolith, die anderen Doppelfluoride des Natriums und Aluminiums sowie Kieselfluornatrium mit ausdrücklicher Absicht als Vortrüber, wie man diese Fluoride nennt, zur Anwendung gebracht.

Kalziumfluorid: CaF_2 , Mol.-Gew. 78,2. Die Verbindung kommt in der Natur als Flußspat oder Fluorit mehr oder minder rein vor. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind Kieselsäure, Kalziumkarbonat, Schwespat, Eisenoxyd, ferner gelegentlich Schwefel, Blei- und Zinksulfid sowie Tonerde [354]. Der natürliche Flußspat schmilzt bei 1230° und bildet erst oberhalb 1270° eine dünne Schmelze. Deshalb wurde auch seine Flußwirkung teilweise bestritten. Aber im Gegensatz zu dieser Ansicht konnte OTREMBÄ [355] eine energische Flußwirkung gerade auf Quarz feststellen und bis zu einer Zusatzmenge von 10% auch eine Abhängigkeit dieser Wirkung von der Flußspatkonzentration konstatieren. Die Flußwirkung in den Emails beruht aber in der Hauptsache auf der Bildung leichtschmelzender Eutektika. Nach FEDOTIEFF und ILJINSKI [356] bildet Flußspat sowohl mit NaF , wie auch mit AlF_3 bei 780 , 705 und 675° schmelzende Eutektika, die auch auf Tonerde unter Bildung eines nach PASCAL [357] bei 868° schmelzenden Eutektikums außerordentlich stark lösend wirken. Über den Mechanismus der Trübungserscheinungen, die bei den höheren Gehalten an Flußspat auftreten und den bei allen Fluoriden eintretenden Fluorabbrand, wird am Schluß der Besprechung aller Fluoride zusammenfassend berichtet. Flußspat beeinflußt durch seinen Kalziumanteil die Eigenschaften der Emails in der bei Kalziumoxyd angegebenen Weise. Allerdings schwächt nach den Bestimmungen von MAYER und HAVAS [358] der Fluoranteil den Einfluß desselben auf den Ausdehnungskoeffizienten erheblich ab. Bis zu 9% Flußspatzusatz soll auch die Erweichungstemperatur nicht erheblich verändert werden [359]. Bezüglich der Anteile, in denen man Flußspat in das Email einführen darf, herrscht noch eine gewisse Unsicherheit. VIELHABER [360] hat als allgemeine Regel aufgestellt, daß man bis zu $\frac{4}{5}$ der Menge fixer Bestandteile gehen könne, die durch Borax, Soda und Salpeter eingeführt werden. LANG [361] hält 15% noch für unschädlich. Die Gefahr einer möglichen Wollastonit-Entglasung tritt nach MIALKI [362] erst bei einem Zusatz von 30% Flußspat und bei sechsstündigem Schmelzen auf. Über die Analyse des Fluß-

spates haben LUNDELL und HOFFMANN [363] eingehende Vorschriften gegeben.

Natriumaluminiumfluorid: $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, Mol.-Gew. 210,6. Diese Doppelverbindung kommt als Kryolith im südlichen Grönland vor und wird dort bergbaumäßig gewonnen. Der konkruente Schmelzpunkt des Kryoliths liegt bei etwa 920° . Seiner prozentischen Zusammensetzung nach besteht Kryolith aus 40 % AlF_3 und 60 % NaF . In Deutschland wird nach verschiedenen Patenten auch ein künstlicher Kryolith erzeugt, der dem natürlichen in seiner Zusammensetzung gleichkommt, ihn sogar in bezug auf Reinheit übertrifft. In der Literatur wird sowohl die Ansicht vertreten, daß der natürliche Kryolith wie auch der künstliche der besser trübende sei. Ich selbst habe bei verschiedenen Emailversätzen nach exakten Meßverfahren keinen nennenswerten Unterschied in der Trübung beider feststellen können. Nicht zu verwechseln ist dieser „Kunstkryolith“ mit zahlreichen Ersatzprodukten, die meist aus Gemischen von Flußspat, Natriumfluorid, Aluminiumfluorid, Kieselfluornatrium mit Quarz, Feldspat und Kaolin bestehen, und die bis vor etwa 10 Jahren in den Emailierwerken ihr Unwesen trieben. Die Flußwirkung des Kryoliths ist eine sehr hohe, was sich ohne weiteres aus seiner Zusammensetzung aus zwei an sich sehr leicht schmelzenden Bestandteilen, wie auch aus der Bildung der leichtschmelzenden Eutektikas u. a. mit Flußspat und Tonerde erklärt. 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 wo 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 zu weißen Deckemailversätzen beträgt meist 12 %. Oberhalb dieser Zusatzmenge konnte DAWIHL [364] keine wesentliche Trübungszunahme mehr feststellen. Über 16 % soll man auch in der Praxis nicht gehen, da sonst leicht völlige Entglasung und Blindwerden des Emails eintreten kann. Die Löslichkeit des Kryoliths im Fluß ist eine recht beträchtliche und beträgt gegen 9 %.

Chiolith: $3\text{NaF} \cdot 2\text{AlF}_3$ (HERMANN), Mol.-Gew. 294,3. Im Zustandsdiagramm AlF_3/NaF findet sich auch ein verdecktes Maximum, einer inkongruent schmelzenden Verbindung: $5\text{NaF} \cdot 2\text{AlF}_3$, entsprechend. Es ist wahrscheinlich, daß diese Zusammensetzung dem Chiolith entspricht, zumal keine weitere Verbindung durch das Diagramm angezeigt wird. Dieser Rohstoff hat erst jetzt für die Emailindustrie Bedeutung erlangt, nachdem die Möglichkeit seiner künstlichen Herstellung eine Verbreiterung der Rohstoffbasis geschaffen hat. Vor Kryolith hat dieser Chiolith den Vorteil eines höheren Gehaltes an Fluor (ca. 56 %), so daß bei ungefähr gleichem Preis der Produkte sich die Trübung mit Chiolith etwas billiger stellt als die mit Kryolith. Bezüglich der Beeinflussung der chemischen und physikalischen Eigenschaften gilt sinngemäß das bei Kryolith Gesagte.

Einige von VIELHABER [365] mitgeteilte Zahlen können vielleicht als Näherungswerte für Abbrand. Ausdehnung usw. gewertet werden.

Natriumsilikofluorid: Na_2SiF_4 , Mol.-Gew. 188,1. Dieses Salz entsteht als Nebenprodukt bei der Superphosphatgewinnung und ist seit etwa 40 Jahren in der Emailindustrie als Vortrüber eingeführt. Mit 60,5 % F besitzt es den höchsten Fluorgehalt aller gebräuchlichen Vortrüber und wird seines billigen Preises wegen vielfach an Stelle von Kryolith verwendet. Es bildet in Wasser schwer lösliche hexagonale Prismen, ist ein heftiges Gift, was in der Emailindustrie vielfach vergessen wird. Aus der forensischen Literatur sind mehrere tödliche Vergiftungsfälle mit Natriumsilikofluorid bekannt. In die Emails eingeschmolzen ist es dagegen unschädlich, weil es dabei völlig zersetzt wird. Schon bei Rotglut zerfällt es in NaF und SiF_4 , von denen letzteres gasförmig ist und sich leicht verflüchtigt. Natriumsilikofluorid wird in der Hauptsache für Halbfertigware verbraucht. Da sich die damit erschmolzenen Emails neben einer starken Transparenz auch durch hohen Glanz auszeichnen, benützt man sie vielfach auch als Farbenails.

Will man in einem Email Kryolith durch Natriumsilikofluorid ersetzen, so geschieht dies stöchiometrisch nach der 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. Im Gegensatz zu dieser stöchiometrischen Rechnung empfiehlt VIELHABER [366] zwecks Erhaltung ungefähr gleicher Schmelzbarkeit, Ausdehnung und gleichen Fluorgehalts einfach statt einem Teil Kieselfluornatrium 0,67 Teile Kryolith zu verwenden und im übrigen den Versatz zu belassen. Gemische von Kryolith und Kieselfluornatrium zeigen im allgemeinen eine schlechtere Trübung als Kryolith allein. Dagegen konnte STUCKERT nachweisen, daß der Trübungseffekt von Gemischen aus anderen Fluoriden, z. B. aus Chiolith und Natriumsilikofluorid, ein guter ist, daß außerdem diese Fluoridgemische einen verbessernden Einfluß auf die Glanz- und Säurebeständigkeit der Emails ausüben [367]. In neuerer Zeit werden auch eine Reihe anderer einfacher und komplexer Fluoride wenigstens versuchsweise in das Email eingeführt. Als solche sind zu nennen: BaF_2 , ZnF_2 , K_2SiF_6 [368], BeF_2 [369], Na_2BeF_4 [370], AlF_3 [371], $3\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ [372], $\text{KF} \cdot 2\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.

Alle Fluoride zeigen beim Einschmelzen in den Emailsatz die Erscheinung des „Fluorabbrandes“, d. h. eines Verlustes an Fluor, der bei den verschiedenen Fluoriden unterschiedlich groß ist und auch stark von der Art der verwendeten Emails abhängt. Die ersten Mitteilungen über diesen Verlust machte BOCK [373], der angab, daß bei völlig glasig geschmolzenen Emails alles Fluor entweicht. Demgegenüber konnten aber MAYER und HAVAS [374] feststellen, daß beim Schmelzen der Flüsse ein wechselnder Anteil des Fluors entweicht, daß es aber zu einem völligen Verlust desselben nicht kommt. Der Fluorabbrand ist naturgemäß von der Art des Versatzes und von der Schmelztemperatur abhängig. Bei normalem Brand fällt er in der Reihenfolge [375]: $\text{AlF}_3/\text{Na}_2\text{SiF}_6/\text{CaF}_2/\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{NaF}$. Als Mittelwert des technischen Ab-

brandes an Fluor kann man bei Kryolith (natürlichem wie künstlichem) 10··15% annehmen. Selbstverständlich hängt der Fluorverlust stark von der Art des Emailversatzes ab. Dies gilt nach OTREMBÄ [376] besonders für Natriumsilikofluorid. Basische Anteile vermindern ihn stark, Kieselsäure und Borsäure erhöhen ihn beträchtlich. VIELHÄBER [377] konnte z. B. bei einem borfreien Fluß 21% Fluorabbrand, bei einem borsäurehaltigen 51% beim Einschmelzen von Natriumsilikofluorid feststellen. Auch die Wirkung des Quarzes ist ganz unterschiedlich, je nachdem Flußspat oder Kryolith der Fluorträger ist.

Bei fast allen Arbeiten, die sich mit dem Wesen des Fluorabbrandes beschäftigen, spielt die Annahme der Bildung von gasförmigem SiF_4 eine große Rolle. Bei Natriumsilikofluorid ist das Erscheinen dieses Gases eine Selbstverständlichkeit, da sich dieser Vortrüber bei Rotglut in NaF und SiF_4 zersetzt. Nach den Untersuchungen von AGDE und KRAUSE ist aber bei Flußspat- und Kryolithemails die Bildung und das Entweichen von SiF_4 und BF_3 (das auch manchmal für den Fluorabbrand verantwortlich gemacht wird) fast ausgeschlossen. Demgegenüber konnte MIALKI bei seinen Flußspatschmelzen auf röntgenographischem Wege im Abbrand komplexe Borfluoride auffinden. Es gelang aber AGDE und KRAUSE 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. Dies ist auch aus den Versuchen von THÜRNER [378] zu entnehmen. Außer diesem gasförmigen Fluorabbrand tritt aber noch ein Sublimationsverlust ein, der mit ziemlicher Sicherheit als von NaF herrührend erkannt wurde. Außerdem ist der Schluß gerechtfertigt, daß daneben auch noch AlF_3 wegsublimiert. Bei Benützung von Flußspat als Vortrüber besteht der Abbrand ebenfalls aus sublimiertem NaF , das durch Umsetzung im Versatz gebildet wird. Auf Grund der Untersuchungen von AGDE und KRAUSE kann also der Fluorabbrand durch die Sublimation von NaF und AlF_3 sowie durch die gasförmige Verflüchtigung von HF erklärt werden. Den Anteil der Sublimation am Gesamtverlust schätzt KRAUSE mit 60%, den Anteil der Bildung von HF mit 40% des Gesamtabbrands an Fluor ein. KERSTAN [379] wie auch MIALKI haben die Ergebnisse von AGDE und KRAUSE im großen und ganzen bestätigt. Merkwürdig ist noch der Befund von KERSTAN, daß NaF als Rohstoff in das Email eingeschmolzen nicht sublimiert, daß aber ein Verlust dann eintritt, wenn sich dieser Körper durch Umsetzung aus dem Versatz oder durch Zerfall des Vortrübers bildet. Die hauptsächlichsten Fluorverluste treten in der ersten Stunde des Einschmelzens auf. Es erklärt sich dies zwanglos dadurch, daß der Hauptanteil der Fluoride wegsublimiert, solange sie noch in freier Form vorliegen und noch nicht in das Glas eingeschmolzen sind. Auch die Einwirkung des Wassers ist in diesem Stadium am tiefgreifendsten. Selbstverständlich hängt der Verlust an Fluor eng mit der Schmelzbarkeit des Emails zusammen. Wie schon erwähnt, ist bei Natriumsilikofluorid der Fluorabbrand neben der Sublimation des NaF in der Hauptsache durch das Entweichen von SiF_4 bedingt. Die Anwesenheit basischer Stoffe bewirkt eine Bindung und Zersetzung des letzteren, so daß in diesem Fall ein Zurückgehen des Fluorabbrandes stattfindet. Der hohe Fluorverlust, der bei Gegenwart von viel freier Kieselsäure wie auch bei Borsäure auftritt, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß zu der thermischen Dissoziation des Silikofluorides noch die Zersetzung des NaF durch SiO_2 bzw. B_2O_3 unter Austreibung der Flußsäure hinzutritt. Aus diesen Erwägungen heraus ergibt sich aber auch die Möglich-

keit, bis zu einem gewissen Grade den Fluorabbrand beim Silikofluorid durch basische Bestandteile im Versatz zu regulieren und niedrig zu halten. ZSCHACKE [380] nennt als solche „Fluorfänger“ u. a. Bariumoxyd, Zinkoxyd, Bleioxyd, Antimontrioxyd und ähnliche. Dieser wechselnde Fluorverlust trägt selbstverständlich eine Unsicherheit in die Berechnung der verschiedenen Eigenschaften, insbesondere in die Ausdehnung hinein. Aus einer Gegenüberstellung gemessener und berechneter Ausdehnung ergibt sich nach ANDREWS [381], daß man dem Gang der gemessenen Ausdehnung am nächsten kommt, wenn man einen Zerfall des Kryoliths und Silikofluorids und einen Verlust der flüchtigen Bestandteile annimmt.

Auch der Mechanismus der Trübung war lange Zeit stark umstritten. Nach den Versuchen und Messungen von AGDE und KRAUSE ist erwiesen, daß die durch die Fluoride erzielten Trübungen in allen Fällen durch Ausscheidung fester Kristallite bewirkt sind. Auf Grund der Bestimmungen der Brechungsindizes sowie röntgenographischen Messungen konnten sie feststellen, daß die trübenden Ausscheidungen aus Kriställchen von NaF oder CaF₂ oder aus Gemischen beider bestanden. Das Mengenverhältnis beider Ausscheidungen wird im Einzelfall vom Alkali- bzw. Erdalkaligehalt des Grundglases bestimmt. Kurz zuvor konnten RYDE und YATES [382] bei Opalgläsern aus Röntgenspektrogrammen die ungefähre Proportionalität des Verhältnisses CaF₂ : NaF zu CaO : Na₂O feststellen. KNAPP [383] hat folgende Gleichung aufgestellt: NaF : CaF₂ = Na : Ca und glaubt, aus dieser Beziehung die Intensität der Trübung voraussagen zu können. MIALKI hat dagegen als Maßzahl für das Verhältnis der beiden trübenden Ausscheidungen den Bruch (SiO₂ + Na₂O) : CaF₂ angegeben. Dieses Verhältnis ist von den übrigen Satzkomponenten weitgehend unabhängig, insbesondere übt der Aluminiumgehalt des Emails ebenso wie die thermische Nachbehandlung der Fritte keinen Einfluß auf das Ausscheidungsverhältnis aus. Die absolute Größe der Fluoridteilchen soll bei den Opalgläsern zwischen 0,4 und 1,3 μ schwanken. Als Anzahl derselben gibt ZSCHIMMER [384] die Zahl $1 \cdot 100 \cdot 10^{12}$ an, die wohl aber zu groß bemessen ist, weil so viele Teilchen obiger Größe in einem Kubikzentimeter gar keinen Platz haben (Höchstzahl $8 \cdot 10^{12}$ Teilchen bei 0,5 μ Durchmesser). Etwas merkwürdig ist der Befund von ANDREWS und seinen Mitarbeitern [385], daß bei Gegenwart von manchen Haupttrübern sich Fluoride nicht an der Trübung beteiligen. Es wäre dies ein Beispiel für die Angabe von RICKMANN [386], wonach ein Addieren der Trübungswirkung zweier Stoffe nicht eintritt. Allerdings sind diese Angaben von ANDREWS mit anderen Ergebnissen nicht recht vereinbar.

Die Trübungsmittel im engeren Sinn umfassen eine Reihe von weißen Oxyden von Elementen der 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems, die infolge ihres hohen Brechungsexponenten die diffuse Zerstreuung des Lichtes in den Gläsern und Emails herbeiführen und die infolge einer gewissen Reaktionsträgheit gegenüber dem chemischen Angriff von seiten der Emailschnmelze geschützt sind. Es handelt sich in der Hauptsache um die Oxyde des Zinns, des Zirkons und des Antimons. In neuerer Zeit kommt anscheinend auch Cerdioxyd und vielleicht auch Titandioxyd zu Bedeutung. Die zweite Gruppe der Trübungsmittel sind die auf den KREIDLschen Patenten fußenden Gastrübungsmittel.

Zinnoxid: SnO₂, Mol.-Gew. 251. Es wurde schon bei den antiken Gläsern und Emails ausgiebig angewendet und gilt in der Emailindustrie auch heute noch als souveräne Trübungsmittel. Jedenfalls ist es am allgemeinsten anwendbar, verträgt bis zu einem gewissen Grade un-

sachgemäße Behandlung, während die übrigen Trüber gegen solche Mißhandlungen meist sehr empfindlich sind. Die Darstellung eines für Trübungszwecke brauchbaren Zinnoxides erfolgt heute nur auf trockenem Wege, und zwar entweder 1. durch Äschern, d. h. durch Oxydation eines Bades von geschmolzenem metallischen Zinn in der Äschermuffel (Ofenzinnoxid), 2. durch Zerstäuben des Zinnbades und Oxydation des fein verteilten Metalls (Zerstäubungszinnoxid), 3. durch Verdampfen des Zinnmetalls und Oxydation des Dampfes. Gute Zinnoxidsorten enthalten mindestens 99,5%, meist aber 99,8...99,9% SnO_2 . Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 6,9 und 7,2. Metallisches Zinn darf im Abschlämmrückstand nicht vorhanden sein. Pb darf nicht über 0,02%, Sb und Fe nicht über 0,05%, Cu darf nur in Spuren und As überhaupt nicht vorliegen. Die Farbe des Zinnoxides ist weiß, meist mit einem etwas gelblichen Stich [387]. Über die Teilchengröße des nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Produktes sind die Angaben noch vielfach widersprechend. Es ist anzunehmen, daß sie bei etwa 1μ liegen. Die Prüfung des Zinnoxides erstreckt sich auf die Trübfähigkeit, die Farbe, Abschlammung und Absetzvolumen. Eine chemische Analyse des Oxydes erübrigt sich in den meisten Fällen, da dasselbe seit Jahren von der Großindustrie nach bewährten Verfahren und mit garantiertem Gehalt hergestellt wird.

Über die beim Trüben mit Zinnoxid bestehenden Verhältnisse hat STUCKERT [388] eine Reihe systematischer Untersuchungen durchgeführt. Sie befassen sich mit dem Einfluß des Zinnoxides auf die Trübung, auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Emails. Die Trübung durch Zinnoxid besitzt eine parabelähnliche Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Trübungsmittels. Sie zeigt ferner ein deutliches Maximum bei einer bestimmten Korngröße des Oxydes. Der Grad der Trübung hängt außerdem ab von der Art des Flusses, von den Mengen der jeweils nützlichen oder schädlichen Bestandteile. Ein Optimum der Trübung liegt z. B. bei Flüssen von einem Gehalt an Al_2O_3 von 9,1%, an Flußpat von 7,4% und an Kryolith von 11,0%. Die schon von LOMAX [389] festgestellte Löslichkeit des Zinnoxides in Glasfritten beeinflusst die verschiedensten Eigenschaften des Emails, die Schlag- und Biegefestigkeit, die Wärmewiderstandsfähigkeit wie auch die chemische Widerstandsfähigkeit. STUCKERT hat diese Löslichkeit des Zinnoxides besonders bei keramischen Glasuren verfolgt und den Einfluß der verschiedenen Glasurbestandteile auf dieselben untersucht. Die Löslichkeit im Fluß dürfte im Email schätzungsweise 10...15% des Gesamttrübungsmittelzusatzes, also rund 0,6...0,9% SnO_2 ausmachen. Aber dieser Trübungsverlust durch Verglasung ist nicht verloren, sondern wird durch die wertvollen Eigenschaften ausgeglichen, die das Zinnoxid dem Emailsatz verleiht. Das Zinnoxid hat ferner die Eigenschaft, gewisse Verzögerungserscheinungen im zeitlichen Verlauf der Vortrübung zu beseitigen, diese schnell zur vollen Entwicklung zu bringen und gegen den Einfluß längerer Einbrenndauer zu stabilisieren. Die Trübung des Zinnoxides ist eine reine Festtrübung, d. h. eine Trübung durch ausgeschiedene feste Teilchen, wie dies ANDREWS, CLARK und ALEXANDER [390] röntgenographisch und KOHL optisch nachgewiesen haben. Erstere fanden das zur Mühle zugesetzte Zinnoxid als solches in der Fritte wieder. Die Differenz zwischen ihrer Annahme einer Unlöslichkeit des Oxydes im Fluß

und einer unstreitig bestehenden Löslichkeit konnte STUCKERT auf Grund seiner Versuche zwanglos erklären. In der Praxis des Emailierwerkes geht man bei Blechemails bei zweimaligem Auftrag mit dem Zinnoxidzusatz nicht über 5·6 % hinaus. Beim „Einmalweiß“-Verfahren geht man auf etwa 8 % Mühlenzusatz. Puderemails mit Zinnoxid erschmilzt man gewöhnlich mit einer Zugabe von 8·12 % auf 100 Teile Fritte berechnet.

Zirkonoxyd: ZrO_2 , Mol.-Gew. 122,2 [391]. Das Oxyd des dem Zinn nahestehenden Zirkoniums besitzt den Brechungsexponenten $n_D \approx 2,40$, bietet also eine der Voraussetzungen für ein gutes Trübungsmittel. Allein es hat die Eigenschaft, sowohl mit Kieselsäure wie auch mit den Alkalien der Gläser und Emails Verbindungen zu bilden, Zirkonsilikate, Alkalizirkonsilikate, von denen D'ANS und LÖFFLER [392] verschiedene identifizieren konnten. Das spezifische Gewicht des Zirkonoxydes ist 5,2·5,7. Die reinste Form des Vorkommens von Zirkonoxyd in der Natur ist die als Zirkonsilikat, das sich in Mischung mit Monazit- oder Ilmenitsanden, insbesondere in Brasilien, Indien und Ceylon vorfindet und das für sich allein im gereinigten Zustand ein Trübungsmittel bildet ($n_D \approx 1,64$). Die prinzipielle Erkenntnis der Verwendbarkeit von Zirkonverbindungen als Trübungsmittel erbrachte das DRP. 189364. Der Aufschluß des Zirkonsilikates zwecks Darstellung des Oxydes erfolgt durch Alkalien. Das gebildete Alkalisilikat wird durch Auswaschen entfernt, Alkalizirkoniate werden durch Hydrolyse oder mittels Säuren zersetzt. Auch durch nicht vollständiges Glühen hochbasischer Komplexe des Zirkonoxydes mit nicht glühbeständigen Säuren erhält man nach DRP. 286038, 488507 gute Trübungsmittel. Trotz der großen Anzahl geschützter Verfahren und Kombinationen kommen praktisch nur wenige Zirkontrübungsmittel in Frage. Sie spielen in der amerikanischen Emailindustrie unter verschiedenem Namen (Opax, Meltopax u. ä.) eine bedeutende Rolle. Als Zusammensetzung eines solchen zirkonhaltigen Trübungsmittels geben ANDREWS und GATES [393] an: 89,9 % ZrO_2 , 7,2 % SiO_2 , 0,2 % TiO_2 , Rest FeO , Al_2O_3 , Na_2O , H_2O . In Deutschland waren Zirkontrübungsmittel unter dem Namen „Terrar“ auf dem Markt. Zirkonhaltige Trübungsmittel neigen bei starkem Brennen zum Auskochen und Schaumigwerden. Nach DRP. 392213 vermeidet man diesen Übelstand dadurch, daß man die Trübungsmittel mit geglühten aluminiumoxydhaltigen Stoffen, z. B. Kaolin, vermischt. Solche Zusätze verhindern zwar das Ausbrennen, machen aber auch andererseits das Email streng und schwer schmelzbar. Zirkonoxydhaltige Trübungsmittel sind nicht reduzierbar und auch nicht giftig. Der trübende Stoff in Zirkonemails soll nach ANDREWS und COFFEEN ein Zirkonglas hoher Lichtbrechung sein, das sich aus der Fritte durch Entmischung ausscheidet, doch ist dies nach einem Schlibbild von KOHL nicht sehr wahrscheinlich. LÖFFLER [394] hat bei Glasuren diejenigen Zusammensetzungen aufgesucht, bei denen das Zirkonoxyd als solches erhalten blieb und röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Er hat festgestellt, daß vor allen Dingen tonerdereiche und kiesel-säurearme Glasuren für die Zirkontrübung günstig sind. Außer Tonerde setzen vor allem Zinkoxyd und Kalk die Auflösung des Zirkonoxydes im Fluß herab und erhöhen dadurch die erzeugte Trübung. Die Einverleibung von Zirkonoxyd in Glasuren bedingt aber eine sehr starke Erhöhung des Schmelzpunktes derselben, der mit Hilfe von Borsäure und Kryolith wieder herabgesetzt werden muß. Ähnliche Gesichtspunkte wie bei diesen Glasuren gelten auch bei Emails. Den Einfluß des Zirkonoxydes auf den Ausdehnungskoeffizienten haben MAYER und HAVAS [395] zu $0,8 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten für das zur Mühle zugesetzte und $2,1 \cdot 10^{-7}$ Einheiten für das eingeschmolzene Zirkonoxyd bestimmt. Man kann schon aus der Größe der ersten Zahl auf eine beträchtliche Löslichkeit des ZrO_2 schließen. Über die Wirkung des Zirkonoxydes auf andere Eigenschaften des Emails sind wir durch

eine Reihe eingehender Arbeiten [396] orientiert. Nach diesen ergeben sich bei Anwendung von Zirkonoxyd als Trübungsmittel Vorteile in bezug auf Wärmefestigkeit, Stoßfestigkeit, Glanz und Säurewiderstandsfähigkeit der Emails. Letztere wird besonders durch das eingeschmolzene Zirkonoxyd begünstigt, findet sich also vorzugsweise bei Gußpuderemail. Besondere Prüfungsvorschriften für Zirkonoxyd und zirkonoxydhaltige Trübungsmittel bestehen nicht. Die Untersuchung ist im gegebenen Fall Sache des wissenschaftlichen Chemikers.

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 der gebräuchlichen Trübungsmittel. Die Zulässigkeit der Verwendung von Antimontrübern bei Geschirren, die mit menschlichen Nahrungsmitteln in Berührung kommen, war eine der am heftigsten umstrittenen Fragen in der Emailindustrie. Einzelne Staaten haben diese Frage kurzerhand durch ein Verbot aller antimonhaltigen Emails für Kochgeschirre zu lösen versucht. In Deutschland besteht ein solch gesetzliches Verbot nicht, aber die in manchen Ländern getriebene Propaganda gegen antimonhaltige Geschirre deutscher Herkunft hatten den Verband der Emailierwerke Deutschlands veranlaßt, seinen Mitgliedern die Verwendung von Antimontrübungsmitteln für alle mit menschlichen Speisen in Berührung kommenden Gefäße zu verbieten. Erst vor etwa 15 Jahren hat der Verband im Hinblick auf eine bevorstehende gesetzliche Regelung dieses Verdikt aufgehoben, auch im Hinblick auf den Gesichtspunkt, daß in einer ganzen Reihe anderer Länder, wie Frankreich, den Vereinigten Staaten usw. ein solches Verbot nicht existiert.

Den Anstoß für die Beschäftigung mit der Frage der gesundheitlichen Beurteilung antimonhaltiger Emails gab die Mitteilung von LEHMANN [397], der im Jahre 1902 auf das Vorkommen antimonhaltiger Emails bei Kochgeschirren hinwies. Die Arbeiten von BOCK [398] und TOSTMANN [399] zeigten die Abgaben von Antimon aus den mit solchen Trübungsmitteln versetzten Emails. In einem Gutachten an den Verband der Deutschen Emailierwerke führte EMMERLING [400] aus, daß bei Verwendung solcher Geschirre mit einer gesundheitsschädlichen Abgabe von Antimon zu rechnen sei. Einen neuen Gesichtspunkt brachten aber die Arbeiten CLOËTTAS [401] mit dem Ergebnis, daß die Verwendung von fünfwertigem Antimon keinerlei gesundheitliche nachteilige Folge hat, während die Verbindungen des dreiwertigen Antimons starke Gifte darstellen. Durch die Versuche weiterer Autoren [402] konnte dieser Befund an den gebräuchlichen Metaantimoniaten sichergestellt werden. FLURY konnte sogar die Unschädlichkeit des praktisch unlöslichen Antimontrioxydes feststellen. Einzig und allein der lösliche Brechweinstein erwies sich als sehr giftig und gesundheitsschädlich. Die Entscheidung über die Schädlichkeit oder Unschädlichkeit antimonhaltiger Emails ist also die Beantwortung der Fragen geknüpft, in welchen Oxydationsstufen das Antimon in technischen Emails vorliegt und wie weit es durch Säuren in lösliche Form übergeführt wird. PICK [403] 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 der Emails zeigt sich dagegen keine Reduktion.

Die große und eingehende Untersuchung von POPP und HAUPT [404] hat diese Wirkung des Einfrittens bestätigt. Auf Grund ihrer Versuche kamen beide Autoren zu dem Schluß, daß die Verbindungen des fünfwertigen Antimons, insbesondere das Natriummetaantimoniat, unbedenklich sowohl als Bestandteil der Fritte wie auch als Mühlenzusatz zu gestatten sei, während man die Verwendung dreiwertiger Antimonverbindungen verbieten müsse. Gegen die Arbeit von POPP und HAUPT wird mit Recht 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 von der Art der verwendeten Emails, ihrer Schmelzbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Säureangriffe abhängt. Unter Umständen könne sogar gegenüber der Frage der Zusammensetzung der Emails nicht nur das Trübungsmittel, sondern auch die Art seines Einbringens zurücktreten. Bedenklich ist aber in jedem Fall die Abgabe von dreiwertigem Antimon, ganz unabhängig, in welcher Menge sich diese vollzieht, denn die Größe dieser Abgabe ist nur eine Funktion der Auslaugbarkeit des Emailsatzes.

Die Arbeit von BECK und SCHMIDT [405] brachte das Problem am nächsten zur Klärung. Sie wiesen an einer verhältnismäßig weichen und leichtlöslichen Fritte nach, daß beim Einschmelzen fünfwertiger Antimonverbindungen mit steigender Temperatur des Einschmelzens die durch Weinsäure gelöste Antimonmenge nicht nur im ganzen beträchtlich stieg, sondern daß auch das Verhältnis $Sb^{III} : Sb^V$ sich immer weiter zu ungunsten des letzteren verschob. Durch thermische Dissoziation der fünfwertigen Verbindung entstehen also unter Sauerstoffabgabe dreiwertige Antimonverbindungen. Diese werden sich in den Fritten immer bilden, wenn dieselben lange erhitzt werden oder sonstige noch ungeklärte Bedingungen vorliegen. Wahrscheinlich begünstigt die steigende Temperatur die Bildung von Antimonylsilikaten, die in Säuren leicht löslich sind und die allgemeine Widerstandsfähigkeit des Emails gegen den Säureangriff beträchtlich herabsetzen. Auch die Dauer des Einschmelzens scheint von großer Wichtigkeit zu sein. Nach meinen eigenen Erfahrungen ist der Übergang der dreiwertigen zur fünfwertigen Stufe des Antimons und umgekehrt ein langsam verlaufender Prozeß, der immer an eine gewisse Zeit gebunden ist. Die Ergebnisse der Versuche von POPP und HAUPT werden überhaupt nur verständlich, wenn dieser Zeitfaktor, den sie gar nicht berücksichtigt haben, einbezogen wird. Auch bei mehrmaliger Auslaugung des Emails fanden BECK und SCHMIDT die Antimonabgabe in fast gleichbleibender Größe, ganz im Gegensatz zur Abgabe von Blei aus Bleiglasuren. Wenn es auch gelingt, durch 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. Am Schlusse seiner Arbeit hat FLURY 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. Ob diese Stellungnahme auch dann noch haltbar ist, wenn die Antimontrübungsmittel nur in säurebeständigen Emails angewendet werden, bliebe noch festzustellen. Aber dabei ist doch von vornherein zu bedenken, daß gelegentlich auch das beste Email durch eine Störung im Produktionsgang fehlerhaft ausfallen kann. Schon TOSTMANN hat auf diesen Umstand hingewiesen. Aber selbst ein und dasselbe Email kann durch verschiedene Faktoren in seiner Auslaugbarkeit

beeinflußt werden, z. B. bedingt mangelhaftes Durchschmelzen, ganz erhebliches Steigen der in Lösung gehenden Antimonanteile. Manche Werke verarbeiten auch Abfallemail, die sie nach dem Trocknen umschmelzen. Hier werden die Verhältnisse ganz unübersichtlich, und die mit solchen Emails hergestellten Kochgeschirre können unter Umständen zu einer Gefahrenquelle werden. Hinzu kommen noch gelegentliche Verwechslungen solcher Flüsse mit leichtschmelzenden Fritten, die sich verhängnisvoll auswirken könnten. Auch die Einschmelzzeit ist ja von großem Einfluß auf die Antimonabgabe und muß bei der Beurteilung der Frage immer wieder berücksichtigt werden, weil auch gute und säurefeste Emails unter Umständen bei zu langer Einschmelzzeit dreiwertiges Antimon in unzulässiger Höhe abgeben könnten.

Alle diese Bedenken müssen immer wieder erhoben werden, gegenüber dem Bestreben, Antimontrioxyd als Trübungsmittel in Geschirremails einzuschmelzen, die mit menschlichen Nahrungsmitteln in Berührung kommen, und zwar ist der Kreis der in Betracht kommenden Geschirre nicht zu eng zu ziehen. In dieser Hinsicht sind die von MELLOR [406] beschriebenen Massenvergiftungen mit Antimon in England besonders lehrreich. Es handelte sich dort in einem Fall um Eimer, in denen Limonade über Nacht aufgehoben wurde. Welche Mengen Antimon dabei in Frage kamen, beweist die Angabe, daß ein Glas Limonade ungefähr die doppelte Menge an Brechweinstein enthielt, als die medizinisch angewendete Maximaldosis beträgt. Aus diesen gesundheitlichen Rücksichten muß die unabdingbare Forderung erhoben werden: Kein Antimon irgendwelcher Oxydationsstufe darf in Emails eingefrittet werden, die mit menschlichen Nahrungs- und Genußmitteln irgendwie in Berührung kommen können. In solchen Gefäßen ist höchstens die Verwendung fünfwertiger Antimonverbindungen als Mühlenzugabe gestattet. Besonders stark ist die Gefährdung dann, wenn es sich um Berührung von fruchtsäurehaltigen Speisen oder Getränken handelt. Da eine solche schließlich bei allen Geschirremails erfolgen kann, so ergibt sich als Folge der völlige Ausschluß des Einfrittens von allen Antimonverbindungen bei solchen Emails.

Eine gesetzliche Regelung der Antimonfrage ist in Deutschland bis jetzt nicht erfolgt. Vom Verband Deutscher Emailierwerke ist seit langem ein Gesetzentwurf vorbereitet, der folgendermaßen gestaltet werden soll. Es soll bei halbstündigem Kochen entweder a) mit 4 Gewichtsteilen Essigsäure in 100 Gewichtsteilen Wasser, b) mit 3 Gewichtsteilen Weinsäure in 100 Gewichtsteilen Wasser nicht mehr als a) 6 mg Antimon, fünfwertig oder dreiwertig, b) 3 mg Antimon in Form von dreiwertigem Sb für je 1 Liter Rauminhalt nachgewiesen werden dürfen. Dieser Entwurf ist bis heute allerdings noch nicht Gesetz geworden, was wegen seiner mehr als unklaren Fassung nur zu begrüßen ist. Für die etwas komplizierte Bestimmung so geringer Mengen Antimon haben BECK und SCHMIDT eine genaue Vorschrift ausgearbeitet. Die Bestimmung des Antimons beruht darauf, daß durch Titration mit 0,01 oder 0,001 n Kaliumbromatlösung und Methylorange als Indikator die Menge des dreiwertigen Antimons durch Überführung in die funfwertige Stufe festgestellt wird. Die Menge des Gesamtantimons findet man derart,

daß das gesamte Antimon durch Titantrichloridlösung und Phosphorwolframsäure als Indikator zur dreiwertigen Stufe reduziert und dann wie oben mit 0,01 n Kaliumbromatlösung wieder in die fünfwertige Stufe übergeführt wird. Genaue Vorschriften über die Durchführung der Bestimmung in allen Einzelheiten werden in der Literatur [407] gegeben.

Antimontrioxyd: Sb_2O_3 , Mol.-Gew. 288 [408]. Es kommt als schwach gebliches Pulver im Handel vor und hat zunächst unter der Bezeichnung „Stibiox“ oder „Timonox“ oder „Antimonoxyd Lux“ in Deutschland und England in der Emailindustrie Eingang gefunden. Bei diesen Präparaten handelt es sich um sehr reine Verbindungen, die vollständig arsenfrei sind und über 99% Sb_2O_3 enthalten. Bei der Emailschemelze ist das Oxyd infolge Bindung an die Basen beständig. Ungebunden beginnt es schon sich bei etwas über 1000° zu verflüchtigen. Es stellt das Endprodukt des reduktiven Abbaues aller Antimonverbindungen dar. Bei gelindem Glühen geht es zunächst in Sb_2O_4 über, das auch gelegentlich als Trübungsmittel empfohlen wurde. Alle Oxyde des Antimons sind als Mühlenzusätze nicht zu verwenden und müssen stets in die Emails eingefrittet werden. Bei den üblichen Zusätzen machen die Antimonoxyde das Email schwer schmelzbar und zäh, bewirken eine sehr starke Trübung, so daß sie als geschätzte Vortrübungsmittel in solchen Emails gelten können, die mit Nahrungs- oder Genußmittel nicht in Berührung kommen. Allerdings erfordert der Aufbau dieser Flüsse eine besondere Sorgfalt und weicht von dem sonst üblichen ab. STALEY [409] hat besonders auf die Erscheinung des Mattwerdens bei Antimontrioxydemail hingewiesen. Die oberste Grenze des Zusatzes bei einigen Gußeisenemails wird zu 8...9% angegeben.

Die SCHOTTSche 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. Bei einem speziell für Antimontrioxyd eingestellten Satz ist auch die Verwendung von Vortrübungsmitteln überflüssig. 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. Schlicker von antimonhaltigen 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 Antimonoxyden unter Bildung von Neapelgelb verbindet. Zusätze bis zu 14% Bleioxyd sollen nach STALEY [410] nur geringen Einfluß auf die Farbe des Emails haben. Nach meinen Erfahrungen bei Glasuren sind auch solche an Blei arme Flüsse bei Verwendung von Sb_2O_3 deutlich gelb gefärbt. STALEY gibt Antimonoxyd dem Emailfluß erst nach vorangegangenem Verfritten 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 eine Übersättigungserscheinung und um ultramikroskopische Ausscheidungen des Trübungsmittels, die bei dem zweiten

Einschmelzen, beim „Anlaufen“ zu trübenden Teilchen wachsen. Möglich ist auch, daß durch die übrigen Bestandteile des Emailsatzes eine so starke Löslichkeitsverminderung eintritt, daß das Sb_2O_3 zur Ausscheidung kommt. 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 entweder wie die Farben der Goldemails auf Ausscheidungen trübender Teilchen ultramikroskopischer Größe zu erklären, deren Absorptionsgebiete je nach der Teilchengröße in verschiedenen Spektralgebieten liegen, wahrscheinlicher aber auf Oxydation zu Oxyden zwischen Sb_2O_4 und Sb_2O_5 zurückzuführen [411]. Sie neigen auch leicht zu gewissen Oberflächenfehlern, die vorzugsweise bei ihnen auftreten („orange peel“) [412]. Die trübende Wirkung des Antimonoxydes und aller Antimoniate soll nach ANDREWS und seinen Mitarbeitern [413] auf die Ausscheidung von Sb_2O_5 zurückzuführen sein. Doch wird dieser Befund, wie ich glaube, mit Recht stark angezweifelt. In letzter Zeit haben KING und ANDREWS [414] diese ältere Mitteilung dahin revidiert, daß der trübende Körper wahrscheinlich ein Komplex aus Kalk, Antimonoxyd und Fluor sei von der gleichen Kristallstruktur wie Sb_2O_5 . Auch diese Angabe ist wenig wahrscheinlich.

Natriummetaantimoniat: NaSbO_3 , Mol.-Gew. 191. Diese Verbindung des fünfwertigen Antimons ist seit etwa 40 Jahren in der Emailindustrie eingeführt. Die Herstellung erfolgt nach den DRP. 137744 244880 durch Erhitzen von Antimontrioxyd mit Soda und Salpeter. Der Übergang in die fünfwertige Oxydationsstufe vollzieht sich bei etwa $850 \cdots 900^\circ$. Die Soda dient als Verdünnungsmittel und bewirkt die lockere Beschaffenheit des entstehenden Produktes. Verunreinigungen des Antimontrioxydes, wie z. B. Arsentrionoxyd, werden als lösliches Natriumarseniat entfernt. Im Handel ist fast ausschließlich das Natriummetaantimoniat. Es bildet ein weißes Pulver vom spezifischen Gewicht 3,4. Nach den Untersuchungen von RASENACK [415] wie auch POPP und HAUPT, besteht es aus reinem NaSbO_3 und enthält nur geringe Spuren dreiwertigen Antimons. Es ist in organischen Säuren unlöslich [416], 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 FLURYS [417] 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. Die Trübungswirkung des Metaantimoniates als Mühlenzusatz entspricht etwa $\frac{3}{4}$ der Zinnoxidtrübung [418]. Eingeschmolzen erteilt es dem Email eine satte, etwas ins Cremegelbe gehende Nuance, vielfach frittet man auch Metaantimoniat neben Sb_2O_3 (50 : 50) ein. 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 getrühten 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. Die Auflösbarkeit dieser trübenden Kristallite in den meisten Emailflüssen kann nur eine geringe sein, denn schon bei verhältnismäßig kleinen Zugaben von Antimonverbindungen erscheinen die Emails kräftig getrübt.

Außer dem wasserfreien Natriummetaantimoniat sind auch wasserhaltige Antimoniate als Trübungsmittel im Handel. STUCKERT [419] hat über die Eignung dieser Antimoniate für Naßemail, KARMAUS [420] über ihre Verwendung in Puderemails Angaben gemacht. Man hält diese Antimoniate für Gemische von kristallwasserhaltigen sauren Antimoniaten und Pyroantimonsäure [421]. Aus der von STUCKERT gegebenen Analyse eines solchen technischen Antimoniates: 19,6% H_2O ; 0,30% Sb_2O_3 ; 66,7% Sb_2O_5 ; 0,6% Fe_2O_3 ; 12,8% Na_2O handelt es sich um ein wasserhaltiges, saures Pyroantimoniat $Na_2H_2 \cdot Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$. Diese Antimoniate können sowohl als Mühlen-trübungsmittel für alle Zweige der Emailindustrie, eingeschmolzen in Deckemails nur mit bestimmten Einschränkungen verwendet werden. Außer diesen Metaantimoniaten der Alkalien speziell des Natriums sind noch zahlreiche andere Verbindungen des Antimonoxydes vorgeschlagen worden. Hier seien vor allem genannt Strontium-, Zink- und Aluminiumantimoniat für weißen Grund, ferner Gemische von Zirkonoxyd und Antimontrioxyd usw. Als Neuestes auf diesem Gebiet schlägt das DRP. 693757/48c Trübungsmittel von der allgemeinen Formel $2M^{II}O \cdot 3R^{IV}O_2 \cdot Sb_2O_5$ vor, wobei M^{II} die Metalle Zn, Ba, Ca usw. und R^{IV} Zr bzw. Ti darstellen kann. Daß solche Gemische trüben, ist selbstverständlich, ob sie aber einen technischen und wirtschaftlichen Vorteil bieten, ist noch sehr zweifelhaft. Neben der Trübung bewirken die Antimoniate auch Verbesserungen verschiedener mechanischer und chemischer Eigenschaften der Emails. Gemeinschaftlich mit Zinnoxyd, vielfach auch mit Kaolin, Fluoriden usw. werden die Metaantimoniate sehr viel zu Mischtrübungsmitteln verarbeitet. Ein solches ist auch das in letzter Zeit in den Handel gebrachte „Opan“ und „Leukopan“ [422], die auf neuartigen Gesichtspunkten aufgebaut sind. Der Hauptträger der Trübung neben einer 5wertigen Antimonverbindung ist das gemischte Doppelfluorid $2NaF \cdot KF \cdot AlF_3$, das in keiner Weise devisenbelastet ist.

Cerdioxyd: CeO_2 , Mol.-Gew. 172,3. Die Trübwirkung des Cerdioxydes hat R. RICKMANN [423] im Jahre 1907 erkannt. Die wichtigsten Angaben über die Cerdioxydtrübung haben LOEFFLER [424] und KOHL [425] gemacht. Ceroyd bildet einen der Hauptbestandteile (etwa 25%) des vorzugsweise in Indien vorkommenden Monazitsandes und wird ausschließlich aus diesem gewonnen. Das Cerdioxyd dient wohl nur als Mühlen-trübungsmittel, in Naßemail eingeschmolzen löst es sich zu einem dunklen Glase auf. Die Certrübung ist nach der röntgenographischen Bestimmung von BÜSSEM [426] zum weitaus größten Teil als Körpertrübung anzusehen. Von 5% zur Mühle zugesetztem CeO_2 waren nach dem Einbrennen noch 4,7% als festes Oxyd vorhanden und nur 0,3% durch das Email

verglast. Die Trübungswirkung des Ceroxydes ist eine sehr starke. Im allgemeinen erreicht man mit 2 % CeO_2 als Mühlenzusatz den gleichen Trübungseffekt wie mit 5 % SnO_2 . Zur Erreichung von 75 % Weißgehalt bei 7 g Email pro dm^2 benötigt man z. B. nach KOHL: 6 % SnO_2 oder 1,5 % CeO_2 oder 7 % NaSbO_3 . Auch die Tabelle 15 (S. 55) läßt diese stärkere Trübung des CeO_2 erkennen. Cerdioxyd benötigt im allgemeinen etwas „härtere“, kieselsäure- und aluminiumoxydreiche Flüsse, um Auskocherscheinungen zu vermeiden. Man kann dieses „Härterwerden“ der Flüsse auch durch Mühlenzusätze von gebranntem Kaolin (DRP. 392213, 421995) herbeiführen und dadurch das Schaumigwerden der Emails bei längerer Brennzeit vermeiden. Cerdioxyd ist auch unter dem Namen „Opaline“ im Handel. Sein Einfluß auf die sonstigen Eigenschaften der Emails [427] ist ein sehr günstiger. Besonders gilt dies für die chemische Widerstandsfähigkeit hochsäurefester Flüsse, wie STÜCKERT [428] festgestellt hat.

Titandioxyd: TiO_2 , Mol.-Gew. 80,1. Das Titandioxyd scheint in neuerer Zeit Bedeutung als Trübungsmittel zu erlangen. Seine bisherige Verwendung scheiterte an seiner hohen Löslichkeit im Emailfluß, die sich besonders dadurch unangenehm auswirkt, daß das gelöste Titandioxyd mit Eisenoxydul eine gelbe bis tiefbraune Färbung erzeugt, welche auch durch die Trübung nicht verdeckt werden kann, so daß das Email gelb bis bräunlich wird. DIETZEL [429] hat diesen Übelstand dadurch beseitigt, daß er das Titandioxyd gewissermaßen „kaschiert“ und so als Trübungsmittel verwendet (DRP. 688787/48c). Eine aluminiumoxydreiche Fritte, die bei tiefer Temperatur nur eine geringe Löslichkeit für TiO_2 und demgemäß eine nur schwache Verfärbung zeigen kann, wird bei hoher Schmelztemperatur mit TiO_2 gesättigt und das geschreckte, dunkelfarbige Glas bei etwa 600° getempert, wodurch es sich weiß trübt. Dieses ausgeschiedene, durch die Fritte vor der Wiederauflösung geschützte TiO_2 bildet das Trübungsmittel in den gebräuchlichen Deckemails. Entsprechend dem hohen Brechungsexponenten des Titandioxydes ($n_D = 2,5$) ist seine Trübkraft eine sehr hohe. Ein Zusatz von 2·4 % ist für eine gute Trübung ausreichend.

Infolge der geringeren Azidität borfreier Emails (s. S. 92) tritt in diesen die Existenzfähigkeit des schädlichen Eisenoxyduls zugunsten des auf Titansäure wirkungslosen Eisenoxydes zurück, so daß nach DIETZEL [312a] die Möglichkeit gegeben ist, auch bei direkter Einführung von Titansäure schöne Weißtrübungen ohne schmutzige Nebentöne zu erhalten.

Titandioxyd wirkt in Grundemails verschlechternd auf die Haftung und bedingt (wahrscheinlich infolge Spinellbildung) einen höheren Kobaltoxydverbrauch. Die Ausdehnung der Emails steigt nach DIETZEL [430] zunächst etwas an (bis 300°), um dann bis zur Erweichung wieder zu fallen. Ritzhärte und Glanz des Emails wird kräftig gesteigert. Beim Glanz bedingt z. B. 1 % TiO_2 die gleiche Steigerung wie 2 % PbO . Die Säurewiderstandsfähigkeit der Emails wird durch TiO_2 kräftig erhöht, selbst unter gleichzeitiger Herabsetzung des Kieselsäuregehaltes [431]. Auch die Viskosität der Emails wird durch TiO_2 erheblich beeinflußt [432].

Arsentrioxyd: As_2O_3 , Mol.-Gew. 198.

Arsenpentoxyd: As_2O_5 , Mol.-Gew. 230. Obwohl der Brechungsexponent der Arsenoxyde verhältnismäßig niedrig ist (As_2O_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 Blei-

arseniaten ($n_D = 2,14$) zurückzuführen. Arsenhaltige Emails sind schon seit Jahrhunderten bekannt, insbesondere als Kunstemails, Emails für Taschenuhren usw. Die ersten Angaben über ihre Zusammensetzung stammen von STEIN [433]. 1896 fand EMMERLING [434] 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, z. B. Schilderpuderemails, Email für Zifferblätter, Nummernscheiben an Fernsprechapparaten usw., beschränkt.

Die Gastrübungsmittel sind Gemische oder meist Adsorptionsverbindungen organischer Stoffe mit bestimmten Emailrohstoffen. Die organischen Stoffe zersetzen sich bei Temperaturen unterhalb der Ausbrenntemperatur des Emails. Alle Gastrübungsmittel gründen sich auf die grundlegenden Patente von J. KREIDL, E. P. 297724/25. Die notwendige feine Verteilung der trübenden Gasbläschen wird einerseits durch die Anheftung des adsorbierten Trübstoffes an dem in größerer Menge vorhandenen Adsorptionsmittel bedingt, andererseits aber auch durch die Anwendung von Spezialversätzen von bestimmter Viskosität gewährleistet, welche die Vereinigung der einzelnen Bläschen zu größeren Blasen und damit das Schaumigwerden der Emails verhindert. Diese Beständigkeit gegen das Auskochen geht bei geeignetem Emailsatz nach STÜCKERT [435] so weit, daß auch bei 4 Minuten langem Überfeuern weder ein Schaumigwerden des Flusses, noch ein stärkeres Nachlassen der Trübung als bei Zinnoxidemails stattfindet. HADWIGER [436] hat diese Angaben aus dem Laboratorium auch im Betriebe bestätigt. Die Trübung, welche die Gastrübungsmittel erzeugen, entspricht in ihrer Stärke derjenigen der Festtrübungsmittel. Auch das Einbrenntintervall der gasgetrübten Emails steht dem der mit Zinnoxid getrübten nicht nach [437], ebenso wie sich auch die übrigen thermischen und mechanischen Eigenschaften der Emails kaum von der üblichen unterscheiden. Das Raumgewicht ist nach DAWIHL [438] geringer als das der Emails mit Festtrübungsmittel, desgleichen die Wärmeleitfähigkeit. Natürlich besteht jederzeit die Möglichkeit, die Gastrübung mit irgendeiner Festtrübung zu verbinden. So läßt sich sowohl Zinnoxid, die Antimoniate, wie auch Cerdioxyd neben Gastrübungsmittel verwenden.

Es ist begreiflich, daß man die Gastrübungsmittel nicht in Puderfritten einschmelzen kann, weil sie ja schon bei der Frittung sich zersetzen und den trübenden Gasgehalt verlieren. Eine Möglichkeit bietet sich aber auch, sie bei den Puderemails mit zu verwenden. Ebenso wie man bei diesen gelegentlich einen Teil der Festtrüber von der Verfrittung ausnimmt, ihn in Mengen bis zu 2% mit der getrockneten Puderfritte vermahlt, läßt sich auch zur Verbesserung der durch Festtrüber vorgetrübten Fritte Gastrübungsmittel beim Vermahlen hinzufügen. KOHL spricht von Mengen von etwa $\frac{1}{2}\%$ als Mühlenzusatz.

In neuerer Zeit ist es durch Anwendung von Verbrennungskatalysatoren (DRP. 657 538) gelungen, die Gastrüber auch für Puderemails verwendbar zu machen. Die mit solchen Emails gepuderten Badewannen und Sanitärwaren, die auf der Leipziger Frühjahrsmesse 1941 gezeigt wurden, hielten jeden Vergleich mit Gegenständen aus, die unter Verwendung von Fe₂O₃-Trübern hergestellt sind. Die Gastrübungsmittel ergeben gerade in den neuen borarmen und borfreien Emails ausgezeichnete Trübungswirkungen von hoher Brennbeständigkeit. Ja, es ist sogar zu erwarten, daß bei diesen Emails von höherer Schmelzviskosität das Arbeiten mit ihnen gegenüber den früher gebräuchlichen, stark borsäurehaltigen Flüssen wesentlich leichter ist. Die Gastrüber haben heute, neben den wenigen anderen devisenfreien Rohstoffen inländischer Herkunft die besondere Aufgabe, das in der Emailindustrie vielfach bemerkbare Abgleiten zu dem zwar leichter erzielbaren aber viel geringwertigeren und weniger begehrten braunen oder grauen Geschirr aufzufangen und trotz Krieg und Blockade in Deutschland auch ein ästhetisch einwandfreies Weißgeschirr von so hoher Qualität zu erzeugen, wie es dem Können der Emailindustrie entspricht und wie es auch zur Erhaltung der Wettbewerbsfähigkeit deutscher Emailwaren auf dem internationalen Markt, insbesondere in der kommenden Friedenszeit notwendig ist.

Außer diesen, teilweise in größtem Maßstab in der Technik verwendeten Trübungsmittel sind noch einige andere Stoffe als solche vorgeschlagen worden. Durch DRP. 289317 wurde die Verwendung von Schwefelzink (ZnS) als Trübungsmittel geschützt, doch vermochte es sich trotz seiner guten Trübungswirkung ($n_D = 2,37$) aus verschiedenen Gründen nicht als Trübungsmittel einzuführen. Dagegen haben die mit präpariertem Zinksulfid „getrübbten“ Emails als Leuchtemails eine große Bedeutung erlangt. Bei Zusatz radioaktiver Substanzen leuchten diese mit Zinksulfid hergestellten Emails ununterbrochen, ohne Zusatz radioaktiver Erregersubstanzen phosphoreszieren sie eine begrenzte Zeit lang. Sie müssen dann von neuem entweder mit Tageslicht oder Kunstlicht aktiviert werden. Voraussetzung für die Wirksamkeit des Zinksulfids als phosphoreszierendes Agens ist die Erhaltung der Kristallform bei der Einschmelzung oder Einfrittung in das Email. Das Sulfid wird entweder in inniger Mischung mit einem Transparentemail naß aufgetragen und eingebrannt, oder es wird mit Hilfe einer schwer schmelzbaren Fritte auf ein Weißemail durch Brennen gewissermaßen aufgeklebt und mit einem Klarfluß überzogen. Für Bleiemails wurden Bleiphosphormolybdat, Bleiphosphorwolframat und Bleiphosphorvanadat als Trübungsmittel vorgeschlagen. Praktische Bedeutung kommt den Vorschlägen kaum zu.

Wir haben bei den einzelnen Trübungsmitteln bereits Angaben gemacht über die Höhe der normalerweise erzielbaren Trübung. Über die Messung derselben wurde schon früher berichtet. DANIELSON und FREHAFFER [439] haben die Deckfähigkeit des Trübungsmittels auch in den einzelnen Spektralbezirken gemessen. Sie fanden für die Gesamttrübung Werte zwischen 48,2% (ZrSiO₄) und 69,4% (SnO₂). Bemerkenswert war dabei aber die Tatsache, daß die Verbindungslinien der Trübwerte in den einzelnen Spektralgebieten im großen und ganzen Horizontale darstellen, d. h. daß in allen Spektralgebieten nahezu gleiche Deckfähigkeit besteht. Nur das Zirkonoxyd weist ein deutliches Maximum im blauen Spektral-

bereich auf. Die Bestimmung der diffusen Reflexion in den verschiedenen Spektralgebieten ist im Interesse der Kenntnis der durch die Trübungsmittel neben der allgemeinen Zerstreuung des weißen Lichtes noch bewirkten auswählenden Absorption erwünscht. Denn diese erzeugt die bei allen Trübungsarten auftretenden Nebenfarben, die manchmal recht unerwünscht sind. Über die Bestimmung dieser Nebenfarben wurde bereits im Kapitel „Trübung“ berichtet. Solche geringen Tönungen sind besonders dann störend, wenn z. B. Herde oder Kühlschränke aus verschiedenen Teilen zusammengesetzt werden. In diesem Fall hilft nur die Sortierung der Einzelteile nach gleichen Farbnuancen [440].

Die Kosten für das Trübungsmittel machen neben denjenigen für Borax einen beträchtlichen Teil der Gesamtkosten des Emails aus. Der scharfe Wettbewerb auf den Märkten hat durch das gleichzeitige Absinken der Preise bereits seit 40 Jahren das Bestreben ausgelöst, das früher als Trübungsmittel allein herrschende Zinnoxid bei gleicher Qualität der Ware durch immer billigere Trüber zu ersetzen. Hinzu kommt noch, daß durch die Behinderungen des Weltverkehrs, ferner durch die Devisenbewirtschaftung fast in allen Staaten das Bestreben zutage tritt, durch Verwendung einheimischer Rohstoffe eine völlige oder aber durch Verwendung billigerer Austauschtrübstoffe wenigstens eine teilweise Deviseneinsparung zu ermöglichen. KOHL [441] hat (nach dem Stande von 1938) eine Vergleichstabelle für den Devisenverbrauch Deutschlands je Trübungseinheit bei Verwendung der verschiedenen Trübungsmittel aufgestellt. Dabei wurden SnO_2 , ZrO_2 , Sb_2O_5 und Gastrübungsmittel mit je einer, CeO_2 mit 2,5 „Trübungseinheiten“ in Rechnung gesetzt. Dann ergibt sich als Einfuhrwert der Trübstoffe:

Tabelle 23.

1 Tonne Rohmaterial	im Wert von RM	ergibt Trübstoff	Wert pro kg	Wert pro Trübungseinheit
Zinn	2380	1270 kg Zinnoxid	1,87	1,87
Antimon	756	1330 kg Antimonpentoxid	0,57	0,57
Monazitsand	110	250 kg Ceroxid	0,44	0,18
Zirkonsand	110	650 kg Zirkonoxid	0,17	0,17
Gastrübung	0	1000 kg Ge Te Em	0,00	0,00

d) Farbkörper. 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 24 sind die Werte für einige derselben aufgeführt.

Tabelle 24.

Mittlerer Brechungsexponent	Mittlerer Brechungsexponent	Mittlerer Brechungsexponent
Fe_2O_3 3,08	Sb_2S_3 2,09	PbCrO_4 2,4
CdS 2,7	PbWO_4 2,6	Cu_2O 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 desselben auch von diesem ausgehend zu verhindern. So gibt z. B. DRP. 440985 an, daß man das Auflösen der Farbkörper im Emailfluß durch Zusatz geblühten Kaolins unterbinden könne. Der Beeinflussung der Auflösbarkeit eines Farbkörpers von außen her werden aber verhältnismäßig enge Grenzen gezogen. Es ist nötig, die freie Energie der Oxyde selbst herabzusetzen durch entsprechende chemische Bindung, sei es z. B. durch Bildung von Salzen, wie z. B. der Bleiantimoniate, sei es durch Verknüpfung mit Sesquioxiden zu Verbindungen von Spinellcharakter ($\text{MeO} \times \text{Me}_2\text{O}_3$), wie dies schon SEGER [442] verlangt hat. Als basische Oxyde können in solchen Spinellen die zweiwertigen Stufen aller färbenden Metalloxyde auftreten, z. B. FeO , CoO , CuO , ferner ZnO ; als Sesquioxyde fungieren Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , auch Co_2O_3 usw. Die einfachsten Spinelle, die bereits als „Farbkörper“ auftreten, sind $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Magnesit), $\text{FeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Chromit), $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Persozschwarz). Um die Erforschung der Entstehung und der Beständigkeitsverhältnisse dieser Spinelle haben sich insbesondere RIEKE und PAETSCH [443], HOLGERSSON und seine Mitarbeiter [444] sowie KRAUSE und THIEL [445] neben zahlreichen anderen Forschern verdient gemacht. Die Ähnlichkeit der Parameterverhältnisse der Spinelle bewirkt bei diesen weitgehende Mischkristallbildung und damit ebenfalls Herabsetzung der freien Energie und Auflösbarkeit. Je vollständiger diese Spinellbildung sowie bei verwickelter gebauten Spinellen die Mischkristallbildung vor sich gegangen ist, um so schöner und stabiler ist der Farbkörper. Über die Farbwirkungen der verschiedensten Oxydkombinationen gibt es in der Literatur unzählige Angaben. Erwähnt seien die Zusammenstellungen von WOLF [446] sowie von MELLOR [447].

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. Bei sehr weitgehender

Abmischung mit Weiß spricht man von „Pastelltönen“. 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 Nunance nach Schwarz abzumischen.

Schwarzkörper. Die Schwarzfärbung eines Emails mittels der gebräuchlichen Schwarzkörper unterscheidet sich von den übrigen Färbungen dadurch, daß durch potenzierte auswählende Absorption schließlich eine völlige und restlose Auslöschung des Lichtes im Glasfluß eintritt. Es ist bis jetzt technisch nicht möglich, mit einem einzigen Metalloxyd eine solche Absorption herbeizuführen. Betrachtet man die in Abb. 15 und 16 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 derselben werden die einzelnen Oxyde in Verbindungen vom Typus der Spinelle und in deren gegenseitige Lösung gebracht. An Metalloxyden sind in den Schwarzkörpern beteiligt: FeO, CoO, NiO, MnO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃. Die Intensität der Schwarzfärbung hängt außer von der feinsten Verteilung und der tiefschwarzen Färbung des Körpers auch 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 GRIESHAMMER [448] 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 HEINRICHS [449] tiefschwarz. Eine Bedeutung haben diese Verfahren in der Emailindustrie anscheinend erst jetzt erlangt.

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 vorgetrübbten 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 sind Bleiantimoniate von der Formel $Pb_2Sb_4O_7$ oder $Pb_3(SbO_4)_2$. Daneben können ZnO und Al_2O_3 eingeführt und als Antimoniate gebunden werden. Die Konstitution des Neapelgelbs und den Reaktionsmechanismus seiner Bildung hat STÜCKERT [450] aufgeklärt. Je nach der Höhe der Glüh-temperatur fällt das Neapelgelb in der Nuance verschieden aus. Das Pigment des Handels stellt meist das bereits durch Zinnoxid stabilisierte Bleiantimoniat dar. Neapelgelb ist in Säuren etwas 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 $6 \cdot 8\%$ 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 Emailindustrie 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 erhält. Je nach der Arbeitsweise wechseln die Nuancen vom hellen Zitronengelb bis zum dunklen Orange. Die verschiedenen Farbtöne sind auf verschiedene Kristallform (α - und β -CdS) zurückzuführen. Auch die verschiedenen Herstellungsarten des Kadmiumsulfides und die Eignung der erhaltenen Sulfide als Emailfarben hat STÜCKERT [451] eingehend untersucht. 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 Brechungs-exponent 2,7. Infolge dieses hohen Exponenten und seines geringen Volumengewichtes 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 sogenanntes 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 Verbindungen vom Spinell-Charakter dar, wie Eisenchromspinell oder Zinkchromspinell, wahrscheinlich 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 oder von Kadmiumkarbonat, Schwefel und Selen. Der Farbkörper ist eine feste Lösung von Kadmiumselenid in Kadmiumsulfid, wie ROOKSBY [452], BIGELOW und SILVERMAN [453] sowie STÜCKERT [454] nachgewiesen haben. Der Farbton dieses Kadmiumsulfo-selenids ist ein feuriges Zinnober- bis Scharlachrot. Ebenso wie Kadmiungelb ist auch Kadmiunrot im Gebrauch sehr ausgiebig, 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 Kadmiunrotes erfolgt gewöhnlich in Verbindung mit Spezialflüssen [455], die man kieselsäurereich einstellt, da solche Flüsse das Rot feuriger und kräftiger entwickeln als gewöhnliche Weißemails. Die Einbrenntemperatur liegt bei 850 bis 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 Orangefarbkörper, 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 etwa $800\cdots 900^{\circ}$ liegende Zersetzungstemperatur des Chromrotes nicht erreicht werden, andererseits muß das Email aber auch Glanz erhalten. Als Emailfarbe bezeichnet man Chromrot als sogenanntes 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 Außenemailierung 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 $7\cdots 12\%$ als Mühlenzusatz gegeben. Eisenoxyd wird in den allermeisten Fällen durch Glühen von technischem Eisenvitriol im Flammenofen oder Drehrohr ofen gewonnen. Je nach der Höhe der Glühtemperatur erzielt man die verschiedensten Nuancen vom hellen Gelbrot bis zu Braunviolett [456].

Die Veränderung der Farbe ist eine Folge der mit steigender Temperatur zunehmenden Kornvergrößerung, die nach WÖHLER und CONDREA [457] durch katalytische Wirkung einzelner Stoffe stark begünstigt wird. Steigende Glühtemperaturen 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 Glühtemperaturen bei der Herstellung herbeigeführt sein. Die Dissoziation des Eisenoxydes beginnt nach HOSTETTER und ROBERTS [458] 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 zu Rotbraunemails 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- und Silbergrundlage sowie für manche Arten von Gebrauchsschildern (Maggirot) 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, 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 Kalibleigläser [459]. Zu hoher Bleigehalt bewirkt Violettsichtigkeit, 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, der wahrscheinlich eine Adsorptionsverbindung geringer Mengen eines höheren Chromoxydes am SnO_2 darstellt. Je nach der Zusammensetzung des Farbkörpers schwanken die erzielten Farbtöne zwischen zartem Rosa und dunklem Violett [460]. 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. Eine ähnliche Adsorptionsverbindung des Zinnoxides mit Vanadiumoxyd ist das von STUCKERT dargestellte, der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt geschützte (DRP. 554607) „Vanadiumpink“.

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, Kobaltsilikat und Kobaltphosphatfarben zeigen demnach stark rotviolette Tönungen 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. Dieses 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 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.

Neublau, Chromblaugrün, 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 dar. 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 Farbkreis 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

vom Spinelltyp dar, deren Zusammensetzung in weiten Grenzen schwankt [461]. 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 schmutziggrün 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 $2 \cdot \cdot \cdot 5\%$. 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 $\cdot \cdot \cdot$ 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.

Wir haben bereits bei der Besprechung der auswählenden Absorption auf die Klassifizierung der Farbemails nach der OSTWALDSchen Farbnormung hingewiesen. In der folgenden Tabelle sollen nun die Gehalte einer Reihe von farbig getrübbten Glasuren und Emails an Vollfarbe, Weiß und Schwarz nach den Messungen von PULFRICH [462] sowie besonders von KOHL [463] wiedergegeben werden.

Tabelle 25.

Farbbezeichnung	Vollfarbe %	Weiß %	Schwarz %	Farbton	Farbkraft	OSTWALD- Formel
Pinkrot	21,2	0,3	78,3	2. Rot	XV	<i>wg</i> 8
Eisenrot, hell	22,7	1,3	76	3. Kreß	XII	<i>tg</i> 6,1
„ dunkel	10,2	0,8	89	1. Rot	XI	<i>wk</i> 6,7
Purpur, dunkel	25,0	0,5	74,5	3. Rot	XVI	<i>wf</i> 8,6
Chromrot	55,4	0,6	44,0	3. Kr./1. R.	XIX	<i>wc</i> 6,5
Feuerrot	48,4	0,6	51,0	1/2. Rot	XVIII	<i>wd</i> 7,5
Neapelgelb	43,0	44,0	13,0	1. Gelb	III	<i>da</i> 1
„ kräftig	56,2	3,8	40,0	2. Gelb	XII	<i>pc</i> 2,1
Kadmiumgelb	40,1	0,9	59,0	2. Gelb	XVII	<i>od</i> 2,3
„ dunkel	43,6	0,9	55,5	2/3. Kreß	XVII	<i>vd</i> 5,6
Vanadiumpink	68,6	4,4	27,0	2. Gelb	XIII	<i>ob</i> 2,1
Türkisgrün	32,0	7	61	—	—	—
Hellblaugrün	13	29	58	—	—	—
Hellblau	35	13	52	—	—	—
Dunkelgraugrün	7	2	91	—	—	—

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 in den drei letzten Jahrzehnten durch die Arbeiten der Forscher fast aller Länder 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.

Die Grundlage des ganzen Emailaufbaues ist die Schmelzbarkeit, und zwar sowohl was die Höhe derselben betrifft, wie auch in welcher Art sich dieses Schmelzen vollzieht. Grundsubstanz aller Gläser und Emails ist die Kieselsäure. Für sich allein ist sie ihres hohen Schmelzpunktes wegen unverwendbar. Als hauptsächliche schmelzpunkterniedrigende Mittel kommen die Alkalien und die Borsäure in Frage, daneben in geringerer Menge Aluminiumoxyd und Kalziumoxyd. Das Ausmaß der einzelnen zugesetzten Oxyde richtet sich nach der Höhe der erstrebten 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 zum Teil in anderer Absicht in die Gläser eingeführt werden, wie z. B. die Fluoride, haben bis zu gewissen, je nach Art der Flüsse schwankenden und für die einzelnen Stoffe ziemlich festgelegten Mengen solche schmelzpunkterniedrigende Wirkungen.

Neben der allgemeinen Erniedrigung des Schmelzpunktes hat der Zusatz eines anderen Stoffes zu Kieselsäure auch noch eine Einwirkung auf die Art des Schmelzens. Dieses tritt nicht mehr, wie beim einheit-

lichen Körper, bei bestimmter Temperatur ein, sondern erstreckt sich auf ein mehr oder minder großes Temperaturgebiet, das sogenannte Schmelzintervall. Über das Zustandekommen desselben haben wir bei Besprechung des Schmelzvorganges eingehend gesprochen. Hinzu tritt ferner das Erweichungsintervall der Gläser, über das wir ebenfalls schon berichtet haben. Insbesondere letzteres ist von Wichtigkeit, da es die Verbindung mehrerer Emailschichten 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 vereinzelt 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. Andererseits soll aber auch das Verhältnis 2 : 1 noch ein brauchbares Intervall liefern [464]. 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 und läßt nur die thermischen und elastischen Eigenschaften als Richtschnur gelten, so kann auch in Deckemails das Verhältnis Feldspat zu Quarz < 1 gewählt werden. Außer durch Feldspat läßt sich Vergrößerung des Erweichungsintervalls auch durch Zusatz anderer Stoffe (TiO_2 , ZrO_2) erzielen.

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. In neuerer Zeit hat man, besonders diesem Streben nach Wirtschaftlichkeit Rechnung tragend, mehrfach versucht, ganz allgemein eine Erhöhung der Schmelzbarkeit der Emails dadurch herbeizuführen, daß

die Flüsse auf der Grundlage der Eutektika aufgebaut wurden. So wollen SIMPSON [465], HUNT und KING [466] und besonders HEIMES [467] aus den eutektischen Gemischen verschiedener emailtechnisch wichtiger Bestandteile, z. B. des Systems $K_2O/B_2O_3/SiO_2$, $PbO/B_2O_3/SiO_2$ und $CaO/B_2O_3/SiO_2$ unter Zugabe von SiO_2 neue, besonders tief schmelzende Emails aufbauen. Der Gedanke ist an sich recht bestechend, vorausgesetzt daß die so erhaltenen Flüsse auch bezüglich ihrer sonstigen mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften den Ansprüchen genügen, die wir an ein brauchbares technisches Email stellen. Schon die Anforderungen der Fabrikation zwingen uns z. B. der Wärme- festigkeit Rechnung zu tragen, ganz abgesehen von den Anforderungen, die der praktische Gebrauch an die verschiedenen Arten der Emails stellt. Wir haben alle diese geforderten Qualitäten bereits im theoretischen Teil ausführlich besprochen und auch bei den einzelnen Rohmaterialien Hinweise auf die Beeinflussungen der verschiedenen Eigenschaften gegeben. Da manche Emailrohstoffe auf dieselben ganz unterschiedlich 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.

a) **Grundemail für Stahlblech.** Solange Zinnoxid ausschließlich Trübungsmittel war, glaubte man die Rolle des Grundemails darin zu sehen, daß dasselbe die Reduktion des Oxydes 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 und zwangen dazu, im Grundemail den Träger der Haftung des Emails am Eisen zu sehen. Den Grund dieser Haftfähigkeit erblickte man zunächst im Ausgleich rein physikalischer Eigenschaften. Das Grund-

email sollte gewissermaßen eine ausgleichende Mittelstufe zwischen Deckemail und Eisen sein. Es sollte durch seinen Anteil an 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 bis vor wenigen Jahren nicht völlig zu deuten wußte. GRÜNWARD 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 Grundemail 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 Ausdehnungsindizes 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 Ausdehnungswerte 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 Emailschiicht 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 Flusses auf dem Eisenblech erscheinen.

Die völlige Aufklärung des Haftproblems brachte die ausgezeichnete Arbeit von DIETZEL [468], nachdem eine Reihe vorbereitender Arbeiten in erster Linie die von COOKE [469], sowie von MEURES und ZSCHIMMER [470] sowie DIETZEL und MEURES [471] einzelne Teilstücke des gesamten Haftvorganges geklärt hatten. COOKE hatte nachgewiesen, daß eine Haftung des Grundemails nur dann erzielt wird, wenn das Einbrennen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vor sich geht, daß dagegen jede Haftung fehlt, wenn das Einbrennen in inerte oder reduzierter Atmosphäre geschieht. Er betrachtete die gebildete, mit dem Eisen in fester Verbindung stehende Oxydschiicht als die eigentliche Haftschiicht. DIETZEL und MEURES haben nun die Entstehung und das weitere Schicksal dieser Oxydschiicht verfolgt (Abb. 22). Danach läßt sich die Oxydation folgendermaßen schematisch darstellen. In der ersten Oxydationsstufe a erfolgt nach dem Eindringen des Sauerstoffs durch Risse, Spalten und Poren des Grundemails die Oxydation des Eisens zu Fe_3O_4 . In der Stufe b schmilzt das Email glatt und unterbindet die weitere

Oxydation des Eisens. In Stufe c wird der Hammerschlag gelöst und in der Folge durch das metallische Eisen zu FeO reduziert. Das Grundemail (ohne Haftoxyd) nimmt die schmutzigrüne Farbe des Fe^{II}-Glases an. Die nunmehr in Gang kommende Oxydation des Fe^{II}-Glases durch von oben eindiffundierenden Sauerstoff führt in den Stufen d, e und f zu einer immer mehr in die Tiefe gehenden Umwandlung von FeO in Fe₃O₄ mit zunehmender Ausscheidung des letzteren (oberhalb der Sättigungsgrenze von 25%). Das Email wird schwarz. Schließlich ist in Oxydationsstufe g die Hammerschlagschicht zu dick geworden, es findet nun die ungehinderte Oxydation zu Fe₂O₃ statt, das Email

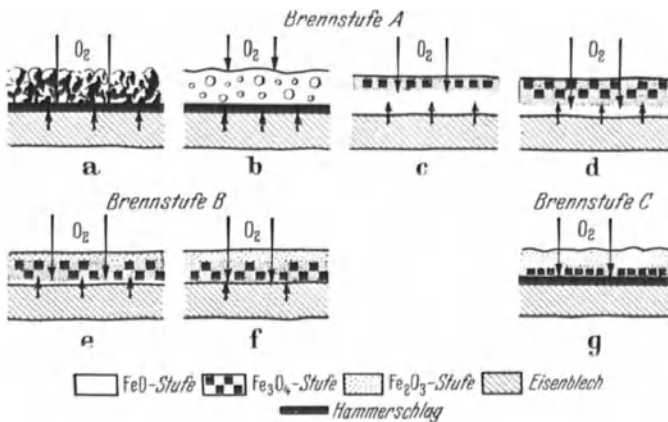


Abb. 22. Schematische Darstellung des Oxydationsvorganges beim Aufbrennen eines haftoxydfreien Emails nach DIETZEL und MEURES.

a Hammerschlagbildung; b Abspernung des Luftsauerstoffs durch das glattfließende Email; c) der Hammerschlag ist aufgelöst. Reduktion des gelösten Eisenoxides in die FeO-Stufe durch das metallische Eisen. Eindringen des Luftsauerstoffs durch Diffusion; d Oxydation der gelösten Eisenoxyde von oben her in die Fe₃O₄-Stufe; e die Fe₃O₄-Zone wandert auf die Blechoberfläche zu; f zweite Hammerschlagbildung auf der Eisenoberfläche (Haftschrift. Richtiger Brenngrad); g Oxydation des gelösten Eisens zum Fe₂O₃. Haftschrift zu dick. Email „verzehrt“.

ist verbrannt. DIETZEL und MEURES faßten die Oxydationsstufen a...d unter dem Namen Brennstufe A (Hastingsitstufe), e...f unter Brennstufe B (Magnetitstufe) und g unter Brennstufe C (Hämatitstufe) zusammen. Haftoxydfreie Emails haften nur mit der Kraft, wie sie bei der Haftung von Fe₃O₄ auf Eisen in dünnen Schichten besteht. Die Bedeutung der Oxydation des Eisens ist also für die eigentliche Haftung bei haftoxydhaltigen Emails nur eine geringe. Die Rolle des Eisenoxides erschöpft sich in seiner Auflösung im Fluß, die sich nach DIETZEL und MEURES bis zu 30%, nach LEWERTH und DIETZEL [472] sogar bis zu 37% des Emailgewichtes vollzieht und dessen Ausdehnung gewaltig in die Höhe drückt. Dieselbe steigt von ungefähr $260 \cdot 10^{-7}$ auf etwa $385 \cdot 10^{-7}$ Einheiten, übertrifft also die des Deckemails und nähert sich der des Eisens. Das Grundemail bildet nach dieser Erhöhung eine richtige Brücke zwischen der Ausdehnung des Eisens

($\sim 400 \cdot 10^{-7}$ Einheiten) und der des Deckemails ($\sim 350 \cdot 10^{-7}$ Einheiten). Auf Grund der Angaben der Literatur und der Praxis über den Einfluß verschiedener Verbindungen auf die Haftung eines Emails, sowie eigener Versuche hat DIETZEL die als „Haftoxyde“ bekannten Stoffe in 3 Gruppen unterschieden: 1. schlechte Haftoxyde, 2. mittelbare Haftoxyde (Oxydationsmittel), 3. gute, technisch wichtige Haftoxyde. Zur ersten Gruppe gehören die Oxyde des Fe, Cr, Ce, Ti, V, U, Nb, die wahrscheinlich mit FeO Verbindungen und Mischkristalle bilden und dadurch eine in der Größenordnung des Hammerschlags liegende Haftung hervorbringen. Die Bedeutung der „Haftoxyde“ in Gruppe 2 liegt darin, daß sie die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs auf das Eisen verstärken, eine größere Aufräuhung der Eisenoberfläche herbeiführen und damit die Wirkung der eigentlichen Haftoxyde unterstützen. In diese Gruppe gehört als technisch ziemlich häufig gebrauchtes Oxyd der Braunstein, ferner sind auch zur Mühle gesetzte Nitrate oder Nitrite hierher zu rechnen. In die 3. Gruppe gehören die technisch wichtigen Haftoxyde, Kobaltoxyd und Nickeloxyd. Bei Anwesenheit dieser Oxyde in der Emailschmelze spielen sich an der Eisenoberfläche die Hauptreaktionen ab:

1. $\text{Fe} + \text{CoO} = \text{FeO} + \text{Co}$ bzw.
2. $\text{Fe} + \text{NiO} = \text{FeO} + \text{Ni}$.

Diese Reaktionen ergaben sich auf Grund chemischer und mikroskopischer Untersuchung sowie von Potentialmessungen an der Kette: Fe/FeO-Silikat—NiO-Silikat/Ni, die eine Potentialdifferenz von 0,33 Volt und einen Temperaturkoeffizienten $dE/dT = -1,4 \cdot 10^{-4}$ Volt/ $^{\circ}$ C zeigte. Aus der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion 2 folgt bei den vorliegenden Konzentrationen von FeO und NiO eine freie Energie der Reaktion 2 von $A = +18000$ cal, während sich aus der Potentialmessung in befriedigender Übereinstimmung mit dieser Zahl der Wert $A = +15000$ cal ergibt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Reaktion 1. Beide Vorgänge verlaufen also mit beträchtlicher freier Energie, sind demnach auch thermodynamisch völlig sichergestellt. Unabhängig von DIETZEL hat etwas später auch HEIMES [473] die Grundreaktionen elektrochemisch nachgewiesen. Die Ausscheidung von Kobalt und Nickel findet unmittelbar an der Eisenoberfläche statt. Es bildet sich also an dieser ein kurz geschlossenes Lokalelement Fe/FeO — Co(Ni)O/Co(Ni), bei dem Eisen dauernd in Lösung geht und Kobalt abgeschieden wird. Diese Lokalströme bewirken eine außerordentlich wirksame Aufräuhung des Eisens, wie dies SCHAARSCHUH [474] an besonders schönen Bildern gezeigt hat (Abb. 23). Neben dieser Hauptreaktion verläuft — für die Haftung von geringer Bedeutung — in der Grundemailschmelze selbst die Reaktion $2\text{FeO} + \text{CoO}(\text{NiO}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Co}(\text{Ni})$, der die im Email selbst abgeschiedenen Co- bzw. Ni-Flocken ihren Ursprung verdanken.

Als äußerlich kenntliche Farbänderungen beim Brennen kobaltfreier und kobalthaltiger Emails gelten nach DIETZEL für

	Brennstufe A		Brennstufe B	Brennstufe C
haftoxydfreies Email . . .	grün	grün	schwarz	„Kupferköpfe“
Email mit 0,5···2 % CoO	blau	grün	schwarz	
Email mit 5···20 % CoO	blau	schwarz	schwarz	

Die stärkste Haftung findet sich stets am Ende der Brennstufe A, während Email bei Brennstufe B mit stark verdickter schwarzer Haftschiicht bereits als verbrannt gilt. Die Höhe des bei Grundemail üblichen

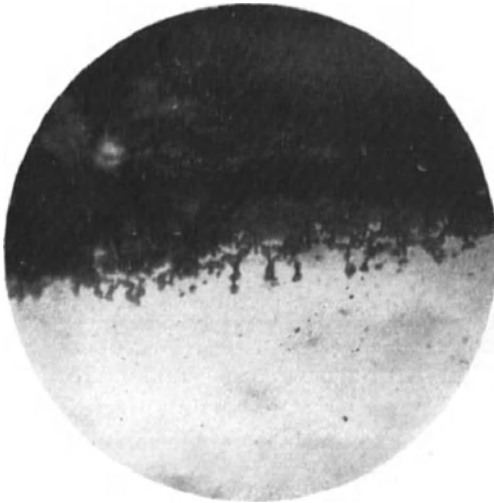


Abb. 23. Haftung von kobaltoxydhaltigem Grundemail infolge starker elektrolytischer Korrosion des Stahlblechs (nach SCHAARSCHUH).

Zusatzes an Co_2O_3 beträgt etwa 0,5 % des Gemenges entsprechend einer CoO-Konzentration in der Schmelze von $\sim 0,6\%$. Den Zusatz an Ni_2O_3 wählt man normalerweise 2···3mal so hoch. Die früher in der Literatur vertretene Meinung, daß bei einem Zusatz von etwa 2,5 % Co_2O_3 ein Optimum der Haftkraft besteht, hat DIETZEL durch den Beweis widerlegt, daß Flüsse mit 5···20 % Co_2O_3 -Zusatz so fest auf Eisen haften, daß sie nur mit stärksten Mittel abgesprengt werden können.

Die Erklärung für diesen Widerspruch mit früheren Angaben liegt darin, daß sich bei solchen Emails infolge der hohen CoO-Konzentration die Abscheidung des schwarzen Co so schnell vollzieht, daß sich bei Unterbrechung des Emailbrandes im Augenblick des Farbumschlages nach Schwarz noch nicht genügend FeO in der Schmelze gelöst hat. Die Erfahrung, nach Schwarz umgeschlagene Emails schon als verbrannt zu betrachten, trägt in diesem Fall. Die Emails sind zu kurz gebrannt, haben wegen zu geringer Aufnahme von FeO zu niedere Ausdehnung und platzen infolge der Spannungen leicht ab. Auch bei diesen Flüssen muß das Brennen unabhängig von einer frühzeitig eintretenden Schwarzfärbung bis zum Ende der Brennstufe A fortgesetzt werden. Die Haftung des Emails auf Eisen ist also nach dem Vorgehenden an einen Gehalt des Grundemails an Oxyd eines Metalls geknüpft, das edler ist als das Eisen. Dabei ist aber zu beachten, daß dieses Metall nicht zu weit vom Eisen in der Spannungsreihe abstehen darf, weil

sonst die Ausscheidung zu schnell erfolgt, so daß die Auflösung des FeO und die Angleichung der Ausdehnung des Grundemails nicht Schritt hält. Im Email entstehen unerträglich hohe Druckspannungen, die zum Abspringen führen. Aus diesem Grund sind Flüsse mit CuO und AgO auf Eisen nicht haltbar.

Eine quantitative Messung der Haftkraft des Emails am Eisen haben erstmals HARRISON und THALER [475] durchzuführen versucht. Die von ihnen gemessenen Werte betragen für kobalthaltiges Grundemail rund 70 kg/cm^2 und für kobaltfreien Grund 30 kg/cm^2 . Trotz der geringen Anzahl der Bestimmungen erwiesen sich die Zahlen als recht gut in eine nach der Theorie der Großzahlforschung zu erwartende Häufigkeitskurve passend, so daß darin eine erhebliche Wahrscheinlichkeit für ihre Richtigkeit liegt. Das amerikanische Normenbureau [476] hat im wesentlichen die Bestimmungsmethode der ebengenannten Forscher übernommen. Ein davon verschiedenes Verfahren haben KINZIE und MILLER [477] angegeben. Die erste Methode besteht in der Messung der Zugkraft, welche notwendig ist, um zwei durch Grundemail verkittete Blechstreifen auseinander zu ziehen. Beim regulären Grundemail tritt der Bruch entweder bei der Grenzfläche Metall-Email oder im Email selbst auf. Haftoxydfreies Email bricht stets an der Grenzstelle Metall-Email. Wegen der Unsicherheit des Bruchvorganges muß ein Vergleich der Haftkraft verschiedener Emails immer nach statistischen Methoden durchgeführt werden. Bemerkenswert ist die verhältnismäßig geringe Größe der Haftkraft, die ganz erheblich unter dem numerischen Wert der Zugfestigkeit des Emails liegt, während man allgemein das Gegenteil annahm. Die Festigkeit des Haftens hängt neben der Verzahnung durch die elektrolytische Auflösung des Eisens auch stark davon ab, wie dick die auf dem Stahlblech gebildete Oxydschicht ist. Diese steht ihrerseits mit der Netzfähigkeit des Emails gegenüber dem Eisenblech in engem Zusammenhang, weil diese erst die Voraussetzungen für alle haftungswichtigen Prozesse schafft. Besonders bei Anwendung borfreier Grundemails ist diese vollständige Benetzung des Stahlbleches von entscheidender Bedeutung, wie wir später sehen werden. Über die Oberflächenspannung und die Benetzungsfähigkeit des Emails gegenüber der Eisengrundlage haben CZERNIN [478] sowie VALENTINER [479] Untersuchungen angestellt und Zahlen angegeben.

Die beiden Metalle Co und Ni sind infolge ihrer besonderen Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe für die Haftung des Emails am Eisen von souveräner Bedeutung. Aber ihre Anwendung bedingt stets ein schwarzes zumindestens dunkelfarbiges Grundemail, das meist mit zwei oder gar drei weißen oder farbigen Emailsichten verdeckt werden muß. Die Herstellung eines weißen Grundemails würde in der Emailindustrie außer der Ersparnis an Trübungsmitteln den Wegfall

wenigstens eines Arbeitsvorganges bedingen und damit eine ganz erhebliche Verbilligung des fertigen Produktes nach sich ziehen. Die Frage des weißen Grundes hat darum auch die Emailtechniker seit Jahren beschäftigt. Nach der Aufklärung des Haftvorganges ginge die Aufgabe nun dahin, Oxyde zu finden, deren Metall edler ist als das Eisen und doch in der elektrochemischen Spannungsreihe dem Eisen nahe stehen muß. Ferner darf das Oxyd bei der Einbrenntemperatur des Emails noch keine merkliche Sauerstofftension entwickeln. Als solche Oxyde hat man in der Literatur vorzugsweise Sb_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 einzeln oder in Verbindung miteinander [480] vorgeschlagen. An weiteren Zusätzen hat man Antimontrichlorid [481] als Haftbildner genannt. Allen diesen Vorschlägen, ebenso wie dem einer Verwendung von Molybdänsalzen als Haftoxyd [482] war kein technischer Erfolg beschieden. Wohl gibt KAUTZ [483] an, daß er bei Molybdänverbindungen zusammen mit Antimontrioxyd, Haftfestigkeiten wie bei Kobaltemail erhalten hat, doch sind diese Mitteilungen wohl etwas übertrieben. Viel aussichtsreicher sind jedenfalls die Verfahren, auf kobalt- oder nickelplattierte Bleche haftoxydfreie Grundemails aufzubrennen und auf diese Art weiße oder zumindestens aufgehellte Grundemails zu erzielen. Besonders in Amerika scheint man mit diesem Verfahren gute Erfolge zu haben. Als Vernickelungssalze werden entweder Nickelsulfat („einfaches Nickelsalz“) oder Nickelammonsulfat („Doppelsalz“) verwendet, die in einer Konzentration von 15···30 g Einfachsalz pro Liter bei Gegenwart von 1,9 g Borsäure (mit oder ohne Ammoniumkarbonat) entsprechend einem p_{H} -Wert der Lösung von 5,6···6,2 und einer Badtemperatur von 70···80° angesetzt werden [484]. Die besten Erfolge erzielt man mit einer dünnen Plattierung. Auch in Europa hat man wohl in dieser Beziehung schon Versuche gemacht, doch sind authentische Mitteilungen noch nicht in der Literatur erschienen.

Bei einfachen flachen Gegenständen (Schildern, Herdplatten usw.) wird gelegentlich auch mit ungebranntem Email zu arbeiten versucht. Nach KARMAUS [485], HADWIGER [486] und auch nach VIELHABER [487] kann man bei richtiger Arbeitsweise auch nach diesem Verfahren einen sehr feuerfesten Grund erhalten, der ohne Aufkochen mehrere Brände aushält, sehr fest sitzt und selbst durch rauhe Behandlung nicht leicht beschädigt wird. Die Hauptgefahr seiner Anwendung liegt im Durchbrennen scharfer Kanten, wodurch sich dann im Deckauftrag die bekannten Fehler (Blasenbildung, Abplatzen usw.) zeigen. Sicherer arbeitet man nach HADWIGER, wenn man geschmolzenen und ungeschmolzenen Grund in Mischung verwendet. Über die bis jetzt erfolglosen Bestrebungen, natürliche Mineralien, wie z. B. Lepidolith, als Grundemail zu verwenden, haben wir bereits gesprochen. Hier sollen nur noch die Anregungen von VOGEL [488] und die von PASCHKE [489]

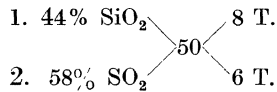
zur Verwendung von Hochofen- bzw. Entschwefelungsschlacken zusammen mit Emailbildnern erwähnt werden. Genaueres über die praktische Verwendbarkeit dieser Vorschläge ist aber noch nicht bekannt geworden.

Zu diesem Kapitel gehört auch noch die Besprechung der in allen Grundemails auftretenden Gasbläschen, die meist sehr gleichmäßig verteilt sind und wie kleine Saugnäpfchen halbkugelig auf der Stahlblechgrundlage aufsitzen. Mit dem Haftvorgang haben sie nichts zu tun. Ihr Wert dürfte sich darin erschöpfen, daß sie die Elastizität des Emails kräftig erhöhen und damit zur Haltbarkeit des ganzen Systems Eisen/Email beitragen. In der amerikanischen Literatur spielen sie eine große Rolle als Ursache der als „reboiling“ bezeichneten Erscheinung beim nochmaligen Brennen des Grundemails auf $500\cdots 700^{\circ}$, während man in Deutschland nicht viel Aufhebens mit ihnen macht. Nach Bestimmungen zahlreicher amerikanischer Forscher [490] besteht der Inhalt dieser Bläschen aus H_2 , H_2O , CO , CO_2 und N_2 . Ihr Entstehen ist teilweise auf die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff des Eisens, in erster Linie aber auf die des Restwassers von Schlicker und Ton mit der Eisengrundlage zurückzuführen. In dieser Beziehung stehen sie mit den später zu betrachtenden Erscheinungen der Fischschuppen und der Dekorblasen in engem Zusammenhang.

Die Forderung hoher Elastizität schließt bei den Grundemails nach Möglichkeit die Bestandteile aus, die elastizitätsmindernd wirken, wenn nicht deren Anwesenheit im Interesse anderer Eigenschaften notwendig erscheint. Deswegen verzichtet man auch auf die Einführung von Kryolith und anderer Aluminiumfluoride, dagegen wird im Interesse eines größeren Erweichungsintervalls Feldspat in nicht unbeträchtlicher Menge eingeführt, wenn auch das darin enthaltene Aluminiumoxyd als schlecht elastisch gilt. Es ist dabei aber zu bedenken, daß man bei Feldspatzugabe auch das mit guten elastischen Eigenschaften ausgestattete Kaliumoxyd einführt. Deshalb ist auch der Feldspatanteil in den Grundemails recht beträchtlich; Quarz und Feldspat werden selten in kleinerem Verhältnis als 1 : 1 eingeführt. Bei dickeren Blechen findet man sogar vielfach das Verhältnis Feldspat : Quarz $> 2 : 1$. Gute elastische Eigenschaften hat die Borsäure, die außerdem die Druckfestigkeit der Emails erhöht und noch dazu die Schmelzeigenschaften beträchtlich verbessert. Natriumverbindungen verschlechtern zwar die Elastizität, erhöhen aber die Ausdehnung, so daß bis zu einem gewissen Grade ein Ausgleich liegt. Flußspat wird in die Grundemails seiner Schmelzwirkungen wegen eingeführt. 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 genaue Regeln für die Beeinflussung durch wechselnde Mengen beider Komponenten geben kann.

Nach einer Angabe der Literatur [491] soll bei Anwendung von Feldspat das Schmelzintervall etwa 100° , bei Anwendung von Ton etwa 60°

betragen. Für verschiedene ganz analog wie Blechgrundemails aufgebaute Gußfritten hat COE [492] Erweichungsintervalle in der Größenordnung von etwa 100° gefunden. Das engste Erweichungsintervall besitzen Mischungen von Feldspat- und Tongläsern. Bei Anwendung von Fritte mit nicht eingeschmolzenem Material ist das Erweichungsintervall am längsten bei Feldspat, am kürzesten bei Tonfritten. Das beste Resultat erhält man durch Gemische von rohem Quarz und Feldspat als Mühlenzusatz. Von besonders günstiger Wirkung ist nach COE das Mischen mehrerer Fritten. Es kann sich also manchmal empfehlen, ein Email, das für sich allein ein zu enges Intervall ergibt, in zwei Grenzzusammensetzungen aufzulösen und diese Teilgläser dann gemischt zu verarbeiten. Über sehr günstige Erfahrungen mit solchem Mischgrund im Großbetrieb hat KRÜGER [493] Mitteilungen gemacht und auch einige Versätze angegeben. DIETZEL [494] hat diese Mischung zweier Grundemails mit dem Ziel der Herstellung eines möglichst großen Erweichungsintervalls und einer Herabsetzung des Schmelzbeginns systematisch durchgeführt. Er hat Emails von bestimmtem Erweichungsintervall in zwei Fritten aufgeteilt, von denen die erste die höchst mögliche Schmelzbarkeit besitzt. Beide Fritten werden dann in solchem Verhältnis zusammen vermahlen, daß sie wieder das ursprüngliche Email ergeben, z. B. bei Aufteilung eines Emails mit 50% Kieselsäure in eines von 44% (1) und ein solches von 58% (2) nach untenstehendem Schema im Verhältnis 8 Teile Email (1) und 6 Teile Email (2). Auf diese Weise läßt sich neben der Herstellung eines großen Schmelzintervalls



auch bis zu einem gewissen Grade Borsäure in den Grundemails einsparen.

Einen weiteren interessanten Fall einer rein mechanischen Beeinflussung des Erweichungsintervalls haben LEWERTH und DIETZEL [495] demonstriert. Sie fanden, daß fein gemahlene Grundemail infolge schnellerer Reaktion des feinen Kornes mit Auslauge- und Stellsalzen wesentlich früher schmilzt als grob gemahlene gleicher Zusammensetzung, ferner daß das nun geschmolzene Email längere Zeit auf der normalen Ausbrenntemperatur gehalten werden kann, ohne zu verbrennen. Aus beiden Tatsachen leiteten sie eine sehr interessante Definition des Erweichungsintervalls ab. Sie betrachten dieses als die Differenz der normalen Ausbrenntemperatur und der Temperatur, bei welcher das Email in der Zeit gerade ausbrennt, in der es bei normalem Ausbrennen verbrennt. Es ist also bei der tiefen Temperatur genau bei dem Brennstadium angelangt, welches es bei der hohen Temperatur zu verlassen sich anschickt. Zum Beispiel das grobe Grund-

email (0···0,3 mm) beginnt bei 900° nach 5,5 Minuten zu verbrennen, das mittelfeine (0···0,2 mm) hält sich 7 Minuten, das ganz feine (0···0,01 mm) 17 Minuten. Aus einer Reihe von Brennzeitkurven für verschieden feines Email lassen sich die Ausbrenntemperaturen für die oben angegebenen Brennzeiten interpolieren. Sie ergeben für das grobe Email 775°, für das mittelfeine 755° und für das feine 685°. Das Brenn- (Erweichungs-) Intervall beträgt demnach

für das grobe Grundemail	900 — 775° = 125°
für das mittelfeine Grundemail . . .	900 — 755° = 145°
für das feine Grundemail	900 — 685° = 215°

womit auch zum erstenmal eine wissenschaftliche Definition für den bisher nur rein gefühlsmäßig gebrauchten aber technisch so wichtigen Begriff des Brennintervalls gegeben ist. Gleichzeitig haben diese Versuche auch den Irrtum berichtigt, daß gröber gemahlenes Email einen größeren Brennbereich habe als feineres.

Für die praktische Beurteilung der Größe des Brennintervalls hat DIETZEL das Aufbrennen des Emails auf ein einseitig um das 7···10fache verdicktes Stahlblech vorgenommen, wodurch die ganze Stufenfolge vom beginnenden Schmelzen bis zum Verbrennen des Emails sichtbar und vergleichbar gemacht werden kann.

Als B₂O₃-Gehalt der Grundemails nimmt man im allgemeinen den Wert von 10···16% an. Der Flußspatanteil schwankt durchweg zwischen 5 und 10%, der Höchstgehalt an Kieselsäure soll etwa 50% betragen. Noch eine Reihe von Erfahrungswerten wird in der Literatur mitgeteilt, doch haben diese Angaben nicht etwa den Wert fester Normen. Die Forderung der Zeit nach boraxarmen bzw. boraxfreien Emails ist gerade bei Grundemails am schwersten zu erfüllen, weil beim Fehlen der Borsäure in der Grundfritte die Eisenoxyde eine zu geringe Löslichkeit im Fluß aufweisen oder infolge zu spätem Schmelzens des Emails in zu großer Menge entstehen. Dagegen ist es im allgemeinen nicht allzu schwer, den Borsäureanteil in den Emails beträchtlich zu senken. Es gibt auch in der Literatur zahlreiche Angaben über boraxarme bzw. boraxfreie Grundemails [496]. Günstige Resultate soll man besonders bei Anwendung solcher boraxarmer und boraxfreier Grundemails auf nickelplattierten Blechen bei dünnstem Auftrag erzielen. Auch von anderer Seite [497] wurden über die Anwendung dieser boraxarmen Flüsse einige allgemeine Richtlinien gegeben (s. a. S. 160).

Die Zahl der in der Literatur angegebenen und in der Praxis verwendeten Grundemailsätze ist eine außerordentlich große. In der folgenden Tabelle sollen nur einige Beispiele gegeben werden [498]. Die Einheit der Versätze ist bei allen in diesem Buch mitgeteilten Emails so gewählt, daß dieselbe stets 100 Teile fertig geschmolzener Fritte ergibt.

Tabelle 26.

	1	2	3	4	5	6
Borax	41,1	47,8	44,5	37,3	19,3	43,8
Feldspat	20,6	32,6	29,2	36,0	31,4	27,7
Quarz	41,1	28,3	31,9	24,8	27,8	27,8
Flußspat	5,8	4,3	4,4	9,9	6,0	3,9
Soda	12,3	9,9	14,1	9,3	14,5	8,8
Salpeter	6,0	2,2	4,3	6,2	4,8	2,0
Kalkspat	—	4,3	—	—	—	—
Co ₂ O ₃	1,2	0,6	0,4	0,6	1,2	0,3
MnO ₂	—	—	0,8	1,2	1,2	0,4
Ni ₂ O ₃	0,3	—	—	—	—	1,0
Sioglur	—	—	—	—	12,1	—
Ton	—	—	—	—	—	11,6
	128,4	130,0	129,6	125,3	118,3	127,3

1...4 Grundemail für Geschirre und Flachware.

5 Boraxarmes Email.

6 Ungeschmolzenes Grundemail.

Analysenmittelwerte: SiO₂ 50,5 %; B₂O₃ 15,7 %; Al₂O₃ 6,5 %; CaO 0,6 %; CaF₂ 5, 7 %; K₂O 4,9 %; Na₂O 14,9 %; Haftoxyde (II. und III. Gr.) 1,2 %.

b) Grundemail für Gußeisen. Das Grundemail spielt bei der Gußeisenemaillierung in verstärktem Maße die Rolle der Isolierschicht, insbesondere zwischen den reduzierenden Beimengungen des Gußeisens und den reduzierbaren Bestandteilen des Deckemails. Wichtiger noch als diese Isolierwirkung ist aber seine Funktion als Träger des elastischen Ausgleichs zwischen Eisengrundlage und Emaildecke. Die kubische Ausdehnung für emaillierfähige Gußeisen von 0...700° schwankt je nach Art und Menge der Beimischungen zwischen 365 — 415 · 10⁻⁷ CGS-Einheiten. Ebenso wie die Ausdehnung schwankt auch seine Elastizität mit der Art und Höhe der Beimengungen. Hinzu kommt, daß diese Eigenschaften sich beim Emaillieren von Brand zu Brand ändern können. Solche Schwankungen durch Angleichung der entsprechenden Konstanten des Emails in jedem Einzelfalle ausgleichen zu wollen, wäre ein erfolgloses Beginnen. Den Ausgleich muß die Elastizität des Grundemails in noch höherem Maße übernehmen, als dies bei Blechgrund der Fall ist. Nur bleihaltige Emails bedürfen vielfach auf Gußeisen keines besonderen Grundemails, wobei natürlich Voraussetzung ist, daß sie genügende Elastizität besitzen und keine leicht reduzierbaren Trübungsmittel enthalten. Die Haftung des Emails ist auf Gußeisen weit mehr rein mechanisch als bei Grundemails auf Stahlblech. Infolgedessen ist die Anwesenheit der Haftoxyde nicht unbedingt nötig. Bei Frittegrund unterbleibt sie durchweg und bei Schmelzgrund in vielen Fällen.

Je nach der Art des Aufbringens des weißen oder farbigen Deckemails wendet man bei Gußeisen zwei verschiedene Arten des Grund-

emails an. Die durch den nassen Auftrag aufgebrachte Decke erfordert einen nicht geschmolzenen, sondern nur gefritteten Grund, kurz „Frittegrund“ genannt. Das Aufbringen der Decke nach dem Trocken- oder Puderverfahren benötigt ein geschmolzenes, meist sehr dünn liegendes, neuerdings auch glimmerhaltiges Grundemail, kurz „Schmelzgrund“ genannt, der auch das Eisen vor der Oxydation und die Deckemails gegen Reduktion schützt. Selbstverständlich müssen, wie bei allen Grundemails, neben der Eigenschaft des Haftens auf der Eisengrundlage auch die Voraussetzungen für den festen Zusammenhang des Grundemails mit der darüberliegenden Decke bieten. Neben einem genügend großen Erweichungsintervall erreicht man dies beim Frittegrund auch durch die Rauigkeit der Oberfläche, beim Schmelzgrund ist neben dem Erweichungsintervall auch die durch die dünne Überkleidung mit Grundemail noch wirkende Unebenheit des Gußeisens für die Haltbarkeit der Emaillierung von Bedeutung. Als Schmelzgrund für Badewannen, die nach dem Puderverfahren „porzellan“-emailiert werden, verwendet man meist ganz analog dem Blechgrund zusammengesetzte Schmelzen, nur wird der Zusatz an Haftoxyd niedrig gehalten oder unterbleibt ganz. Ein solcher Schmelzgrundversatz ist z. B. folgender: 24,9 kg Quarz, 37,3 kg K-Feldspat, 5,2 kg K-Salpeter, 5,3 kg Soda, 42,5 kg Borax, 7,8 kg Borsäure, 5,2 kg Flußspat, 0,2 kg Kobaltoxyd. Selbstverständlich kann heute von solchen Borsäurezugaben (20% im geschmolzenen Versatz) keine Rede mehr sein! Einen borfreien Grund hat VIELHABER [499] angegeben. Der Frittegrund kommt hauptsächlich für die Herstellung von Poterie und sanitäre Artikel in Frage. Seine Anwendung geht bis in die Anfänge der Gußemailierung zurück. Nähere Angaben über seine Herstellung sowie über die Art und Vielseitigkeit seiner Verwendung haben VIELHABER [500], LINKE [501], W. und O. KERSTAN [502] und besonders KARMAUS [503] gemacht, während sich LEMME, SALMANG und BRINK [504] vor allem mit den Eigenschaften und der Messung der Haftfähigkeit des Grundes beschäftigt haben.

Die Zusammensetzung des Fritteversatzes schwankt meist zwischen 60···70% Quarz und 40···80% Borax entsprechend einer Zusammensetzung von 74···80% Quarz und 26···20% Borax wasserfrei. Um Fritten zu erhalten, bei denen die Gefahr eines Schmelzens nicht besteht, muß der Kieselsäuregehalt auf mindestens 75% gesteigert werden. Nach den von KARMAUS mitgeteilten Fritteversätzen wird dieser Gehalt in den meisten Fällen schon in der Fritte selbst überschritten, in jedem Fall aber in der aufgebrannten Grundfritte. Neben der Zusammensetzung spielt beim Arbeiten mit Frittegrund auch die Feinheit seiner Mahlung, die Art und Dauer des Aufbrennens und die Aufbrenntemperatur eine große Rolle für die Haltbarkeit der Emaillierung, doch ist die früher vielfach verbreitete Meinung, daß Frittegrund nur eine ein-

malige Deckemaillierung aushalte, heute nicht mehr berechtigt. Ein gut eingebrannter Gußgrund hält 3···4 Deckbrände aus, ohne daß Absplitterungen des Emails eintreten. Die Mahlfeinheit des Frittegrundes ist in der Regel geringer als die der anderen Emails. Der Rückstand auf dem sogenannten Pemcosieb soll etwa 16···20 cm³ entsprechend einem Rückstand von 40 % auf dem Sieb 0100 (3600 M/cm²) betragen.

Von besonderer Bedeutung sind bei allen Grundemails für Gußeisen und für Stahlblech die Zusätze, die nicht in den Emailfluß selbst eingeschmolzen, sondern „zur Mühle“ gegeben, d. h. den Granalien mechanisch zugemahlen werden. Es dreht sich hier nicht um die bei allen Emails auf der Mühle zugesetzte Tonmenge von 4···8 %, deren Aufgaben bei der Besprechung des Mahlvorganges gewürdigt werden. Die hier zu besprechenden Zusätze sind in den allermeisten Fällen Quarz, manchmal auch Quarz und Feldspat, Ton in größerer Menge, gelegentlich auch etwas Flußspat. Amerikanische Gußgrundemails enthalten daneben noch häufig Zusätze von Mennige und Borsäure, was aber mehr zu einer Art Schmelzgrund führt, der infolge seines Bleigehaltes ein etwas leichteres Arbeiten erlaubt als unser üblicher Frittegrund. Der Hauptzweck dieser Zugaben liegt darin, einen Ausgleich zu schaffen in bezug auf die Eigenschaften des Grundemails, die man durch die Zusammensetzung des Emailflusses noch nicht erschöpfend genug erfaßt hat. Bei den Blechgrundemails handelt es sich meist um höchstens 10···15 % des Emailgewichtes an Quarzsand, der sich fast völlig im Fluß löst und dessen Erweichungsintervall im Sinne einer beträchtlichen Vergrößerung beeinflusst [505]. Beim Frittegrund dagegen sollen diese, in viel höherer Menge (bis 100 % des Frittegewichtes) gegebenen Zusätze, neben der Vergrößerung des Erweichungsintervalles in erster Linie die Gefahr einer Schmelzung des Grundemails beseitigen. Sie werden auch im Gegensatz zum Blechemail keineswegs völlig gelöst, sondern bleiben zum großen Teil als feste Phase erhalten. Das Maß der Auflösung hängt neben der Korngröße dieser Zusätze auch davon ab, in welcher Modifikation ein und derselbe Stoff benützt wird. So ist z. B. bekannt, daß es einen großen Unterschied ausmacht, ob man SiO₂ in Form von Quarzsand oder von Flint als Zusatz zur Grundfritte wählt. Sowohl die beiden KERSTAN wie auch KARMAUS haben die viel günstigere Wirkung des letzteren auf die Eigenschaften des Frittegrundes festgestellt. Vor allem fallen bei der amorphen Kieselsäure des Flintes die Unstetigkeiten bei den Umwandlungspunkten $\alpha \rightleftharpoons \beta$ Quarz bzw. $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ Tridymit weg.

Infolge der nur unvollständigen Verglasung der Zusätze beim Frittegrund entfallen selbstverständlich auch alle Voraussetzungen der Additivität der Eigenschaften, wie sie wenigstens angenähert bei den Gläsern

besteht. So kann man beispielsweise den Ausdehnungskoeffizienten des Frittegrundes mit Mühlenzusätzen niemals auf Grund der WINKELMANN-SCHOTTschen Faktoren berechnen. Auch machen sich die Unregelmäßigkeiten, die sich bei charakteristischen Umwandlungen des Quarzes zeigen, in dem inhomogenen Frittegrund deutlich bemerkbar. Dies ergibt sich besonders bei der Ausdehnungsmessung, die LEMME, SALMANG und BRINK an einem Frittegrund aus 100 Teilen Fritte, 40 Teilen Sand, 35 Teilen Ton, 10 Teilen Flußspat und 2 Teilen Natriumphosphat durchgeführt haben. Sie fanden $3 \alpha_{(20 \dots 300^\circ)} = 276,9 \cdot 10^{-7}$; $3 \alpha_{(300 \dots 500^\circ)} = 397,5 \cdot 10^{-7}$ und $3 \alpha_{(500 \dots 800^\circ)} = 860,1 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten. Hier hebt sich also die Ausdehnungsunstetigkeit bei der $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des Quarzes kräftig heraus. Bei den Grundemails für Stahlblech mit völlig verglasten Zusätzen kann man dagegen die Errechnung der Eigenschaften unter Einrechnung der Mühlenzusätze vornehmen und gelangt dabei zu Daten, die innerhalb der Unsicherheitsgrenzen der Berechnungsmethode an sich liegen. Eine ganze Anzahl von Frittegrundversätzen, von denen einige Beispiele angeführt sind, hat KARMAUS gegeben.

Tabelle 27.

	Frittegrund für Badewannen	Frittegrund für verschiedene Zwecke	Frittegrund für säurefeste Emaillierung	
	1	1	1	2
Quarz	54,7	79,2	80,0	—
Flint	—	—	—	87,1
Feldspat	11,9	—	—	—
Ton	10,7	—	—	—
Borax	7,1	35,0	34,3	24,4
Borsäure	21,4	—	—	—
Flußspat	3,6	2,3	—	—
Soda	7,2	—	—	—
Co ₂ O ₃	0,6	—	—	—
Zur Mühle:	117,2	116,5	114,3	111,5
Fritte 1	100	100	27	—
Fritte 2	—	—	45	—
Quarz	10	20	—	—
Sand	—	—	35	—
Ton	10	20	20	—
Flußspat	—	—	9	—
Borax	1	1	0,9	—
MgO	—	1	—	—
Rostschutz	—	1	1,9	—

Selbstverständlich muß auch entsprechend der heutigen Zwangslage der Borax des Frittegrundes entweder ganz oder wenigstens zum Teil durch Austauschstoffe ersetzt werden. Man wählt dafür häufig Soda und etwas Flußspat. Es ist aber nicht anzunehmen, daß dieses einfache Ersetzen ohne jede Schwierigkeit vor sich geht, wie kürzlich in einer

Zeitschrift frisch und fröhlich erzählt wurde. Als ein solcher borfreier Frittegrund wird angegeben: 14,8 Quarzmehl, 31,7 Feldspat, 27,4 Glas-mehl, 10,6 Soda, 15,8 Flußspat, 5,3 Bariumkarbonat. Inwieweit dieser Boraxaustausch im praktischen Betriebe bisher erfolgreich war, ist noch nicht authentisch bekannt geworden.

2. Deckemails (Naßemallierverfahren).

a) **Weißemail für Stahlblech.** 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 letzteren 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 Fluoriden als Vortrübungsmittel, sei es durch Zusatz der eigentlichen Trübungs-mittel. 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 nach manchen Annahmen die Elastizität, 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, allerdings hat MIALKI [362] dieser Ansicht widersprochen. Auf Grund solcher Erwägungen über die Intensität der Vortrübung wird angegeben, daß das Verhältnis von Feldspat : 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 immer 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.

Das vorzugsweise in die Augen springende Kriterium der Deckemails ist ihre Opazität. Dieselbe erfolgt teilweise in der Fritte durch die sogenannten Vortrübungsmittel, teilweise durch die oben angeführten Trübungs-mittel. Als Vortrübungsmittel für Deckemails sind insbesondere Kryolith und Natriumsilikofluorid in Gebrauch. In neuerer Zeit werden auch Gemische von AlF_3 , NaF und Na_2SiF_6 sowie von Chiolith und Na_2SiF_6 als günstig für die Vortrübung empfohlen. Auf Grund eigener (noch unveröffentlichter) Arbeiten kann diesem Vorschlag beigepflichtet werden. Die angewendeten Mengen dieser Stoffe sind recht erheblich und betragen z. B. bei Kryolith bis zu 16·18% des gesamten Versatzes. Infolge seines hohen Preises stellt speziell Kryolith einen

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, bei sehr hoher Trübkraft und billigem Preis der eigentlichen Trübungsmittel. Auch bei Anwendung anderer Trübungsmethoden, wie z. B. durch Einschmelzen von Antimontrioxyd ist man imstande, nicht nur die teure Vortrübung 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 bis $360 \cdot 10^{-7}$ 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. Trotzdem verengt sich dieser Kreis, wenn man für bestimmte Zwecke gewissen Eigenschaften den Vorrang geben muß. In der folgenden Tabelle sind als Beispiele einige Deckemailversätze für Hohlware und Flachware gegeben. Hier sei auch auf die gegenseitige Stellung von Grund- und Deckemail in dem Kapitel „Systematik der Emails“ hingewiesen. Auf die Wiedergabe sogenannter Grenzzusammensetzungen, wie sie früher von VONDRAŮEK und SHAW in Segerformeln gegeben haben, wird der geringen praktischen Bedeutung wegen generell verzichtet.

Tabelle 28.

	1	2	3	4
Borax	37,9	24,2	28,7	29,3
Feldspat	43,9	28,5	37,2	35,1
Quarz	16,4	28,4	25,7	23,4
Flußspat	3,3	5,7	—	1,2
Kryolith	9,9	17,0	16,8	21,1
Kalialpeter	3,7	5,0	2,3	2,3
Soda	8,3	5,7	—	4,7
Kaolin	—	2,1	—	—
Sb ₂ O ₃	—	—	4,0	—
	123,4	116,6	114,7	117,1

Zur Mühle 6···8 % Ton, 0,5 % MgO, 2···8 % Trübungsmittel.

1···2 Email für Hohlware (Geschirre, Schüsseln usw.).

3···4 Email für Flachware (Schilder, Herd- und Kühlschrankschirme).

Analysenmittelwerte: SiO₂ 47,3 %; B₂O₃ 11,0 %; Al₂O₃ 6,8 %; Vortrüber (CaF₂ + Kryol. + Sb₂O₃) 19,7 %; K₂O 7,6 %; Na₂O 7,6 %.

b) Farbemails für Stahlblech. Als Emails für Farben verwendet man vielfach in der Fabrikation gewöhnlicher Guß- oder Blechemail-

waren 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 aber 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, das eine geringere Trübung aber höheren Glanz der Flüsse ergibt. In zahlreichen Fällen unterbleibt aber auch dieser Zusatz. Auch der übliche Tonzusatz zur Mühle wird erheblich herabgesetzt oder aber der Ton wird durch die stark suspendierenden aber schwach trübenden Mittel wie Ultrasil, Bentonit usw. ersetzt. Solche transparenten Emails, die vielfach auch als „Glasuren“ bezeichnet werden, bewirken durch fehlende Opazität und durch ihren hohen Glanz ein besonderes Feuer der Farben. Einzelne derselben entwickeln sich besonders gut in stark kieselsäurehaltigen Emailflüssen und bei hoher Brenntemperatur [506], 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 der verschiedenen Oxyde im Farbfluß eine potenzierte Absorption des Lichtes bewirkt, die zur fast völligen Auslöschung führt. Ein neues Prinzip für die Herstellung solcher Farbemails hat DIETZEL [507] benützt. Durch einen geeigneten Emailsatz von hoher Titanlöslichkeit erzeugte er die dunkelgefärbte Eisen-Titan-Verbindung. Wurde durch Erhöhung des Al_2O_3 -Gehaltes die Löslichkeit des TiO_2 verringert, so war der Fluß gelb, bei höherer Titansäurelöslichkeit schwarz. Durch einfaches Erniedrigen des Al_2O_3 -Gehaltes läßt sich also das gelbe Email in einen Schwarzfluß umwandeln. Bei anderen Farbkörpern, wie z. B. Eisenrot, muß eine Auflösung in der Glasur durch deren vorherige Sättigung mit Eisenoxyd 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. Farbflüsse werden teilweise auf Grundemails, teilweise auch auf Weißemails aufgelegt und sind daher bezüglich Schmelzbarkeit, Ausdehnung usw. der jeweiligen Grundlage anzupassen. Ebenso wie die Trübungsmittel üben sicher auch die Farbkörper einen beträchtlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Emails aus. Dies ist insbesondere dann zu erwarten, wenn sich Bruchstücke

des Farbkörpers in beträchtlicher Menge im Fluß auflösen. Dann erfährt infolge der geänderten Zusammensetzung nicht nur die Ausdehnung, sondern auch die Schmelzbarkeit der Emails wahrscheinlich auch das chemische Verhalten eine beträchtliche Änderung, die gelegentlich zu Fehlern (Verfärbungen, Abspringen, Haarrissen) führen kann. Von dieser mehr oder weniger großen Auflösung der Farbkörper hängt die Beständigkeit der Farbnuancen gegenüber Brennzeit und Brenntemperatur stark ab. Farbemails sind in ihrem Farbton um so beständiger, je weniger der Fluß Auflösungserscheinungen gegenüber dem dispers eingelagerten Farbkörper zeigt. Im allgemeinen erhöhen alle sich im Fluß lösenden Metalloxyde mit Ausnahme des Chromoxydes die Schmelzbarkeit [508]. Auch die Farbemails sind in unzähligen Angaben in der Praxis und der Literatur verbreitet. In der folgenden Tabelle wenige Beispiele:

Tabelle 29.

	1	2	3
Borax	44,4	31,7	33,5
Feldspat	27,0	38,5	35,9
Quarz	35,1	30,6	23,9
Kryolith	—	—	—
Flußspat	6,8	—	6,0
Kalisalpeter	4,0	4,4	3,6
Soda	10,7	6,7	3,6
Marmor	—	4,2	—
Fe ₂ O ₃	—	5,9	1,2
Farboxyde (Co ₂ O ₃ , CuO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃)	—	—	11,9
	128,0	122,0	119,6

- 1 Email für Feuerrot: Zur Mühle 4 % Ton oder 0,5 % Ultrasil, 3 % Kadmiumrot.
- 2 Email für Rotbraun: Zur Mühle 4··5 % Ton, 7··10 % Eisenrot.
- 3 Email für Schwarz: Zur Mühle 2 % Ton oder 0,3 % Ultrasil, 2··3 % Schwarzkörper.

Nicht vorgetrübte, transparente Flüsse 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 manchmal 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 zu verhüten [509].

Eine spezielle Art der Farbemails sind diejenigen, bei denen der Farbkörper nicht zur Mühle zugesetzt, sondern in dem 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 Schmelzflüsse, die in der

Schildertechnik und als Schriftemail sehr viel im Gebrauch sind, stellen solche durch erhöhten Kobaltzusatz stark gefärbten Gläser dar. Infolge ihres hohen Co-Gehaltes können sie auch ohne Grundemail direkt auf Stahlblech gelegt werden.

Eine Mittelstellung zwischen diesen gefärbten und den farbig getrüben Emailflüssen nehmen die sogenannten Schmelzfarben ein. Sie sind feingemahlene Gemische von Fluß- und Farbkörper, wobei der letztere in so großer Menge beigemischt oder zugefrittet ist, daß er zum größten Teil als solcher im Email vorliegt. Als Flüsse werden Blei-, Kali- und Natronborosilikate wechselnder Zusammensetzung benutzt. Diese Dekoremails, die gleichzeitig gefärbte und getrübe Gläser darstellen, sind chemisch sehr wenig resistent und werden schon durch sehr verdünnte Essigsäure kräftig angegriffen [510]. Eine Ausnahme machen die säurefesten Schmelzfarben [511], die bei leichter Schmelzbarkeit doch so säurefest sind, daß sie sogar dem Angriff von 4proz. Salzsäure standhalten. Zu den farbig getrüben Flüssen zählen auch nach unseren Ausführungen 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 Arsentrioxyd aus den Flüssen unter wechselnder Färbung derselben wieder aus. Die Goldrubinemails stellen bei etwa 700° schmelzende Bleigläser dar. Borsäure wird ebenfalls in beschränkter Menge eingeführt, desgleichen enthalten sie auch stets etwas Antimontrioxyd. Hierher zählen besonders die unter dem Namen „Maggi-Rot“ bekannten Emails auf den Reklameschildern der Maggi-Gesellschaft.

c) Weißemail und Farbemail für Gußeisen (Naßemallierverfahren).

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 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 als Regel gelten, daß Blechemails, deren Ausdehnungskoeffizienten unterhalb dieses Wertes liegen, auch als Deckemails für Gußeisen auf Frittegrund geeignet sind. KARMAUS [512] hat auch bei seinen in großer Zahl angegebenen Flüssen Ausdehnungen durchweg in der Größenordnung $3 \alpha = 300 \cdot 10^{-7}$ Einheiten angegeben. Neben diesen allgemeinen Gesichtspunkten sind natürlich im besonderen Fall für den Aufbau 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. Folgende Tabelle enthält die Versätze einiger solcher Emails. Auch bei der in neuerer Zeit

Tabelle 30.

	P	Wk	Wk	S
Quarz	18,4	17,4	42,1	23,4
Feldspat	42,9	41,2	20,1	23,4
Kalialpeter	3,1	3,5	2,0	2,6
Soda	12,9	5,8	20,1	11,7
Borax	26,9	25,5	—	29,2
Borsäure	—	5,8	11,0	—
Kryolith	7,3	10,4	7,0	13,0
CaCO ₃	6,1	—	—	—
Flußspat	4,9	7,5	5,0	3,9
ZnO	—	—	—	5,2
MgO	—	—	—	1,3
Terrar	—	2,3	—	—
Pentamon	—	—	7,0	—
Sb ₂ O ₃	—	—	—	6,5
	122,5	119,4	114,3	120,2

Zur Mühle:

	Poterie Blau	Poterie Braun	Waschkessel	Sanitätsgeschirr
Granalien	100	100	100	100
Zinnoxid	2,5	—	4·10	0,5
Neublau	1,1	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	5,0	—	—
Ton	6,0	—	6,0	6,5

Deckemail für P = Poterie, Wk = Waschkessel, S = Sanitätswaren.

üblichen Emaillierung gußeiserner Herde kommen solche Flüsse mit hoher Wärmefestigkeit in Frage. Zahlreiche Emailzzusammensetzungen für diesen Zweck hat KARMAUS [513] mitgeteilt. Sie sind oft bleihaltig und liegen in ihrer Zusammensetzung bei ungefähr 40% SiO₂, 29% PbO, 5% Al₂O₃, 7,5% KNaO, 9% B₂O₃, 7,5% Kryolith, 2% CaF₂. Zur Mühle werden meist 5% Ton und 8% Zinnoxid gegeben. Selbstverständlich sind auch andere Trübungsmittel mit Ausnahme von Antimonverbindungen zu gebrauchen. Neben rein weißen Emaillierungen findet man in der Gußemailindustrie auch farbige Emails vielfach in zarten Pastelltönen wie Blau und Cremegelb, die man dadurch erzielt, daß man neben den Trübungsmitteln in geringer Menge Farbkörper zur

Mühle gibt. Auch bei den Poterieemails ebenso wie bei Sanitätsgeschirr, Waagen, Fleischereimaschinen treten heute nicht selten farbige Flüsse auf. 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, also farbig getrübt sind. Man erreicht mit dieser „falschen Majolika“, wie

Tabelle 31.

	Schwarz	Grün
Mennige	52,1	36,5
Quarz	13,0	14,6
Feldspat	10,4	20,9
Kalisalpeter	2,6	6,6
Soda	4,1	5,6
Borax	13,0	—
Borsäure	13,0	29,2
Kryolith	6,5	2,9
Farboxyd	1,3	3,5
	116,0	119,8

sie der Verfasser nennen möchte, auch niemals die schönen Wirkungen, die den echten Majolikaemails (siehe S. 155) eigen sind. Einige sehr brauchbare Versätze für diese Emails hat KARMAUS [514] gegeben, von denen zwei als Beispiel angeführt sind (Tabelle 31).

Auch bei der Herdemailierung werden nicht selten farbige Flüsse, insbesondere Schwarzflüsse, mit mehr oder weniger Erfolg direkt auf

Gußeisen zu legen versucht. KARMAUS [515] hat auch eine Anzahl Versätze für Schwarzemail zur direkten Auflage auf Gußeisen mitgeteilt.

3. Puderemail (Deckemail im Trockenverfahren).

a) Puderemail für Stahlblech (Schilderpuderemail). Diese Emails werden auf Blechschilder, auch auf Nummernscheiben der Fernsprechapparate 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 gemacht. 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. Die Trübung wird bei den Emails am größten sein, bei denen sich infolge geringer Löslichkeit die Ausscheidung des Trübungsmittels am ausgiebigsten, und zwar als Verbindung von hohem Brechungsexponenten vollzieht und bei dem die trübenden Teilchen in ihrer Größe derart sind, daß sie das Maximum der Trüb Wirkung entfalten. Schilderpuderemails sind meist bleihaltig. Als Trübungsmittel wird in bleifreie Puder Zinnoxid und Antimonoxid, in bleihaltige Emails Arsen trioxid eingeführt. Als Beispiele für solche Schilderpuderemails einige Versätze [516]:

Tabelle 32.

	Bleifrei	Bleihaltig	
Borax . . .	42,1	3,6	5,9
Feldspat . .	35,1	0,5	—
Quarz . . .	—	36,1	36,3
ZnO . . .	12,6	—	—
Kryolith . .	5,2	1,5	2,7
Flußspat . .	2,0	—	—
Soda . . .	13,7	—	1,6
BaCO ₃ . . .	4,2	—	—
Kalisalpeter .	2,0	2,9	2,1
Sb ₂ O ₃	10,6	—	—
Mennige . .	—	54,1	51,2
As ₂ O ₃	—	3,2	3,7
Pottasche . .	—	4,2	3,2
	127,5	106,1	106,7

Auch von KIRST [517] finden sich im Schrifttum einige brauchbare weiße und blaue Schilderpuder angegeben.

b) Puderemail für Gußeisen. Puderemail für Gußeisen wird in großer Menge in der Industrie der sogenannten porzellanemaillierten Badewannen verbraucht. Aber auch Ausgußbecken und andere sanitäre Waren werden nicht selten gepudert, ebenso schwere Konsole, die sich nicht nach dem Tauchpuderverfahren emaillieren lassen. Diese Puderemails haben einen Schmelzpunkt von etwa 800°. Der Erweichungspunkt muß aber beträchtlich niedriger liegen. Das Pudern der Gegenstände 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 noch bei dunkler Rotglut auf der Eisengrundlage haften bleibt. Die Puderemails, die in Deutschland verarbeitet werden, sind 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. Andererseits darf aber auch das Schmelzen nicht so schnell nach dem Erweichen eintreten, damit das Email nicht an senkrechten Wänden abläuft und wellig wird. Es muß also ein weites Erweichungsintervall durch sorgfältiges Abwägen des Feldspat/Quarz-Verhältnisses, heterogene Korngröße angestrebt werden. Die Trübungsmittel, wie Zinnoxid, Antimonoxid 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 macht Vorsicht in ihrer Anwendung notwendig. Man rechnet fast durchweg mit 10% des Versatzes an Trübungsmitteln, geht aber über 12% nicht hinaus.

Als Erfahrungsgrundsatz beim Aufbau solcher Puderemails für Badewannen gilt, daß der Kieselsäuregehalt 20...25% nicht übersteigen soll. Doch kommen 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 [518]. Dieselben müssen säurefester sein, und man erreicht dies dadurch, daß der Kieselsäuregehalt bis auf etwa 45% erhöht wird, während andere, die Angreifbarkeit begünstigende Komponenten, wie Borax, reduziert werden. An Stelle der Alkalien werden die alkalischen Erden und Magnesiumoxyd in größerer Menge zur Glasbildung herangezogen. Auch von Titansäure, die eine sehr günstige Wirkung auf die Säurebeständigkeit der Emails ausübt, kann Gebrauch gemacht werden. Ihre verfärbende Wirkung läßt sich dabei wohl durch das von DIETZEL angegebene Verfahren unter gleichzeitiger Ausnützung ihrer Trübkraft beheben [519]. Die zur Erzielung eines niederen Schmelzpunktes notwendige Borsäure wird meist als solche eingeführt.

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. An den oberen gewölbten Rändern der Wannen nehmen bei niedriger Ausdehnung des Emailüberzugs die Druckkräfte in denselben unzulässig hohe Werte an, so daß es zur Absplitterung kommt. Man vermeidet diese Erscheinung durch Anwendung eines besonderen Ränderpuders mit etwas höherer Ausdehnung. Auch für eine eventuelle Außenmaillierung der Wannen, wie sie in neuerer Zeit verlangt wird, kann solcher Randpuder benützt werden. Als Beispiele für Puderemails seien einige Versätze (auf 100 Teile Fritte umgerechnet) gegeben, die der klaren und erschöpfenden Abhandlung von KARMAUS über diese Art des Emaillierens entnommen sind.

Auch VIELHABER [520] hat brauchbare Versätze für Puderemails angegeben. Farbige Puderemails werden entweder durch Zuschmelzen entsprechender Oxyde oder durch Zusatz von etwa 2...4% der Farbkörper bei der Mahlung der Puderfritte erzeugt. Bei „gasgetrübten“

Tabelle 33.

	Bodenpuder	Randpuder	Bodenpuder	Randpuder	Bodenpuder	Randpuder
	1	1a	2	2a	3	3a
Quarz	19,3	19,3	14,8	14,7	42,5	42,6
Feldspat . . .	29,0	29,0	29,6	29,4	12,9	12,9
Borax	50,3	48,2	38,5	35,2	—	—
Borsäure . . .	—	—	—	—	16,8	14,8
Soda	6,8	8,7	3,9	6,9	24,7	24,8
Kalisalpeter . .	2,9	2,9	5,9	5,9	2,0	2,0
Kalkspat . . .	1,9	3,9	3,0	2,9	—	—
Bariumkarbonat	4,3	4,3	—	—	—	—
Zinkweiß . . .	—	—	10,8	10,8	—	—
Flußspat . . .	3,9	1,0	3,0	2,9	2,5	2,5
Kryolith . . .	2,9	4,8	3,9	3,9	4,4	5,5
Antimonoxyd . .	8,7	8,7	—	—	—	—
Metaantimoniat	—	—	10,8	11,3	12,9	12,9
	130,0	130,8	124,2	123,9	118,7	118,0
$3 \alpha \cdot 10^7 =$	294,0	312,6	279,5	292,2	294,1	300,2

1, 1a, 2, 2a gewöhnliche Puderemails, 3, 3a Puderemails für medizinische Bäder.

weißen Puderemails erfolgt die Zugabe des Trübungsmittels wohl ebenfalls beim Mahlen der Granalien.

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. Einige in der Praxis gut bewährte bleihaltige und bleifreie Versätze für Tauchpuderemail haben KARMAUS [521] wie auch KIRST [522] aufgeführt.

4. Majolikaemail auf Gußeisen.

Majolikaemails stellen ungetrübte, 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 den Majolikafluß hindurch und bildet zusammen mit den in den dickeren Schichten des Farbglases auftretenden intensiven Färbungen reizende Effekte. Als Majolikaemails verwendet man vorzugsweise Blei-alkaliborosilikate verschiedenster Zusammensetzung. Der Höchstgehalt an Bleioxyd soll ungefähr 55·56% betragen. An Quarz benötigt man 20·25%, an Borsäure ungefähr 10%. Bei unzuweckmäßigem Aufbau neigen die Emails vielfach zum Ausschlagen. Man sollte also jeden Satz noch dahingehend prüfen, ob er sich der Bleiglasregel von ZSCHIMMER oder KEPPELER (siehe S. 82) fügt [523]. Die mit den verschiedenen Oxyden zu erreichenden Färbungen richten sich nach den einzelnen Oxyden eigentümlichen Absorptionskurven, die in Abb. 15 und 16 dargestellt sind. Für die verschiedenen Farbtöne kann man z. B. folgende Farboxydzusätze auf 100 kg Fritte verwenden:

Dunkelgrün:	0,54 Cr ₂ O ₃ + 0,39 CuO + 0,60 Co ₂ O ₃ + 0,20 MnO ₂
Weinrot:	0,40 CuO + 1,50 MnO ₂
Blau:	0,37 CuO + 0,22 Co ₂ O ₃ + 0,15 MnO ₂
Braun:	2,0 Fe ₂ O ₃ + 1,0 Mn ₂ O ₃ + 0,1 Cr ₂ O ₃ .

Der Preis des Bleioxydes, wie auch die mit seiner Verarbeitung verbundenen Gefahren haben schon frühzeitig zu Versuchen geführt, zunächst den Bleigehalt der Fritten stark einzuschränken und schließlich völlig bleifreie Majolikaemails herzustellen. Folgende Tabelle gibt einige Beispiele solcher Majolikaemails:

Tabelle 34.

	Bleireich	Bleiarm
Mennige . .	65,4	33,0
BaCO ₃ . . .	—	25,0
Quarz . . .	22,2	11,0
Feldspat . .	—	11,0
Borax . . .	15,3	33,0
Soda	8,5	3,0
Kalisalpeter .	2,3	2,0
Ca.F ₂	—	5,0
Farboxyde .	1,2	1,2
	114,9	124,2
3 α · 10 ⁷ . . .	293,0	287,0

Majolikaemail muß gute Wärme- festigkeit besitzen, aber auch gegen mechanische Beanspruchung und raue Behandlung widerstandsfähig sein.

Die Majolikaemails zeigen nach den Bestimmungen von KARMAUS [524] bei der Korrosion entweder Fleckenempfindlichkeit oder Auslaugbarkeit je nach Höhe des Blei- bzw. Alkali- gehaltes. Sie werden meist schon von Wasser kräftig angegriffen, worauf

auch KERSTAN [525] aufmerksam machte. Es ist zu erwarten, daß die bleifreien und borsäurearmen Flüsse neueren Datums sich in dieser Beziehung günstiger verhalten. In den bleifreien Majolikaemails wird der Austausch des PbO in der Hauptsache durch BaO, SrO, ZnO und B₂O₃ bewirkt. Die genaueren Zusammensetzungen, die wohl in letzter Zeit durch die Knappheit an Borsäure noch mancherlei tiefgreifende Veränderung erfahren haben, werden zur Zeit noch geheim gehalten. Der Ersatz des Bleioxydes durch BaO usw. bedingt eine Erhöhung der Schmelztemperatur, die bei diesen Flüssen in Kauf genommen bzw. anderweitig ausgeglichen werden muß. Auch der Glanz bleifreier Majolika ist geringer als der bleihaltiger. Als Grenzzusammensetzungen gibt VIELHABER [526] an:

SiO ₂	36,6 ··· 27,4	BaO	30,5 ··· 15,6
Al ₂ O ₃	5,4 ··· 1,0	ZnO	— 23,2
B ₂ O ₃	9,9 ··· 6,2	Kryolith . .	— 9,3
K ₂ O	8,8 ··· 1,3	CaO	— 13,0
CaF ₂	3,9 —		

5. Säurefeste und hochsäurefeste Industrieemails für Stahlblech und Gußeisen.

Aus der KARMAUSSchen Einteilung der Emails vom Standpunkt ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit ist zu entnehmen, daß ein kontinuierlicher Übergang zwischen den „säurefesten“ und „hochsäurefesten“ Flüssen besteht. Auch in der Anwendungspraxis findet ein

Fließen der Grenzen zwischen beiden Emailarten statt. Die Meinung, daß sich „hochsäurefeste“ Emails nur auf Gußeisen, auf Stahlblech dagegen nur „säurefeste“ Emails auflegen lassen, ist heute nicht mehr haltbar: Nach Mitteilungen der PFAUDLER-Werke, Schwetzingen, werden auch deren hochsäurefeste Glasemails ausschließlich in Verbindung mit Stahlblech benützt. Deshalb sollen auch die beiden Emailgruppen zusammen abgehandelt werden. Die hauptsächlichsten Verbraucher säurefest und hochsäurefest emailierter Gefäße sind (in der Reihenfolge der an das Email gestellten Anforderungen): Brauereien, Molkereien, Fruchtsaftfabriken, Trauben- und Obstweinkellereien, chemische Industrie [527]. Beim Aufbau der säurefesten Emails für Tanks setzt man nach Möglichkeit den Boraxanteil im Email herab oder vermeidet ihn ganz. Bei dem Austausch von Borax durch Alkali (insbesondere Na_2O) steigt die Ausdehnung stark, ohne daß beim Aufbrennen auf Tanks Risse zu befürchten sind, weil diese sich unter dem enormen Außendruck nicht ausbilden können. Die Haftung des Emails wird wie bei Grund durch Zusatz von $0,8 \cdots 1,2\%$ Kobaltoxyd bewirkt. Auch die Mühlenzusätze an Quarz, Ton und Ultrasil entsprechen denen bei der Anwendung des Grundemails. Neben der Steigerung der Säureresistenz durch höheren Gehalt an SiO_2 macht man auch von den Verbesserungen der chemischen Widerstandsfähigkeit durch TiO_2 oder ZrO_2 Gebrauch. Ersteres erhöht die Säurebeständigkeit beträchtlich, ohne die Emails schwerer schmelzbar zu machen [528]. Auch bei den hochsäurefesten Emails macht man nach DIETZEL [529] von der gleichen Eigenschaft des Titanoxydes Gebrauch. Teilweise macht man sich auch die Eigentümlichkeit des Chromoxydes, als gänzlich unlösliches Oxyd die Säurefestigkeit stark zu erhöhen, ausgiebig zunutze. Schwieriger als die Wahl geeigneter Emails ist bei dieser Tankemaillierung häufig die Gewinnung einer völlig porenlosen Decke.

Hochsäurefeste Emails lehnen sich in ihrem Aufbau an das Jenaer Geräteglas an, stellen also Natrium-Kalzium-Magnesium-Silikate mit $2 \cdots 4\%$ B_2O_3 , $3 \cdots 6\%$ Al_2O_3 und meist auch geringen Gehalten an ZnO dar. Über den Aufbau und die Zusammensetzungen solcher Emails hat STUCKERT [530] berichtet (s. Tabelle 35).

KARMAUS [531] hat ebenfalls eine ganze Reihe brauchbarer Versätze angegeben, doch fand sich bei einigen derselben eine gewisse Neigung zum Abspringen an den Rundungen der Gefäße. Als vorzüglich geeignet fand

Tabelle 35.

SiO_2	62,0	65,1	67,2
B_2O_3	3,5	2,0	—
Al_2O_3	4,1	3,5	3,2
K_2O	3,1	2,6	2,4
Na_2O	17,9	19,1	19,7
CaO	9,4	7,7	7,5
$3 \alpha \cdot 10^7$. . .	322,8	321,4	324,8

STUCKERT [532] Fritten mit Lithiumoxyd etwa folgender Zusammensetzung: SiO_2 66,9%; Al_2O_3 3,0%; CaO 7,3%; ZnO 1,1 %;

KNaO 18,7 %; Li₂O 3,0 %. An Trübungsmitteln eignen sich für diese Emails SnO₂ und besonders CeO₂, das sich in diesen Flüssen auch als sehr brennbeständig erweist. Diese Emails ergaben bei mehrfachen Auskochungen mit 20proz. Salzsäure Auslaugungen in der Größenordnung von insgesamt 0,5 mg/cm² bei völliger Glanzbeständigkeit, wobei schon nach der zweiten Auslaugung der Angriff der Säure auf das Email völlig zum Stillstand kam. Emails, die gegen starke Basen beständig sein sollen, müssen anders aufgebaut sein. Näheres darüber ist nicht bekannt. Jedenfalls sind die Schwierigkeiten noch erheblich größer als bei den säurefesten Emails.

6. Sonstige Emails auf Stahlblech und Gußeisen.

a) Mattemail [533]. 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 ist. Heute erfolgt die Erzeugung matter Oberflächen von Emails nur 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 Flusses z. B. bei Zusatz von Knochenasche eintritt. Unter anderem läßt sich Borax weitgehend durch ZnO austauschen, wodurch eine Kristallisation von Zinkorthosilikat entsteht. Auf beide Arten erhält man die gewünschte matte Oberfläche. Gute Mattemails verdanken ihre samtmatte Oberfläche meist einer Entglasung obiger Art.

Hohe Mühlenzusätze, insbesondere an Ton, vielfach in Verbindung mit Kryolith, bewirken völliges Mattwerden der Emailsoberfläche. 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 DRP. 362485 wendet Tonzusätze bis 22 % zur Mühle an. Auch andere Körper, in größerer Menge als Mühlenzusatz gegeben, bewirken Mattwerden des Emails. Als Grundgläser für solche Mattemails können selbstverständlich alle in der Emailindustrie benutzten Weiß- und Farbenails dienen. Je nach der gewünschten Farbe erhalten sie außer den Mattierungsmitteln noch Zusätze von Trübungsmitteln oder Farbkörpern. Lokale Mattierungen lassen sich durch Aufpulvern oder Auftragen (in Öl) von Trübungsmitteln bzw. Farbkörpern und Einbrennen erhalten [534].

b) Granitemail [535] (Getigertes Email). Dieses ursprünglich aus Deutschland (Claus-Thale) stammende Email hat besonders in Amerika große praktische Bedeutung erlangt. Seinem Aufbau nach kann es als Mittelding zwischen einem gewöhnlichen Kobaltgrund und einem weißen Grund gelten. Sein besonderes Charakteristikum ist seine große Haftfestigkeit. Die Trübung des Emails erfolgt fast durchweg mit Antimontrioxyd. DANIELSON gibt als Versatz für solche Granitemails u. a. an:

Tabelle 36.

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

Zur Mühle: 6 % Ton, 0,25 % MgO, vor dem Auftrag werden zugesetzt 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 widerstehen sogar einer nachträglichen Beize des vom Emailauftrag wieder befreiten Bleches. Die Aderbildung wird noch durch Nichtwaschen der Gegenstände nach der Beize gefördert. Beim Einbrennen heben sich die Adern deutlich aus der Emailfläche ab und bringen die bekannte an Granit erinnernde Zeichnung hervor.

c) **Leuchtemail** [536]. Die Leuchtemails unterscheiden sich in ihrem Aufbau nicht grundsätzlich von den üblichen Deckemails. Zahlreiche Weiß- und Farbemails können auch als Leuchtemail dienen, vorausgesetzt, daß ihre Einbrenntemperatur nicht zu hoch liegt. Das verwendete Trübungsmittel hat die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten. Man unterscheidet in der Praxis phosphoreszierende Emails und selbstleuchtende Emails. Erstere leuchten nur begrenzte Zeit nach vorangegangener Belichtung mit Tages- oder Ultraviolettlicht, letztere setzen die Energie dauernder radioaktiver Strahlung in Licht um, strahlen also ununterbrochen. Als leuchtendes Agens dienen entweder Erdalkalisulfide oder Zinksulfide, letztere mit und ohne Beimischung radioaktiver Substanz. Es ist besonders dafür Sorge zu tragen, daß die Kristalltracht der Sulfide nicht zertrümmert wird, da sonst die Leuchtkraft sinkt oder gar verschwindet. Deshalb darf auch nur ein Vermischen, nicht aber ein Vermahlen von Emailsatz und Leuchtmittel stattfinden. Dieses Vermischen kann unter Umständen auch mit dem ungeschmolzenen Emailsatz und dem Leuchtträger vorgenommen werden. Da die Absorption sowohl der radioaktiven Strahlung, wie auch der Fluoreszenzstrahlung mit wachsendem Atomgewicht der Elemente steigt, so ist bei dem Aufbau von Leuchtemails zu beachten, daß man diese vorzugsweise aus Oxyden von Metallen mit niederem Atomgewicht tätigt.

7. Borfreie Emails auf Stahlblech und Gußeisen.

Die auf diesem Gebiet in den letzten Jahren besonders in Deutschland geleistete Forschungsarbeit macht es mehr als nur wahrscheinlich, daß im Gegensatz zum Weltkrieg die borarmen und borfreien Emails aus der Fertigung eines Emailierwerkes nicht mehr völlig zu eliminieren sind. Aus diesem Grunde ist auch eine besondere Besprechung dieser Emailgruppe durchaus gerechtfertigt. Es interessiert vor allem der Aufbau völlig borfreier Versätze, während die Emails mit Boraxstreckmitteln weniger Interesse bieten. Auf ersterem Gebiete haben besonders HELM-SOETH [537] und auch HELMES [538] bedeutende Aufklärungsarbeit geleistet. Ersterer hat einen durchaus selbständigen Rohstoff, das Natriumsilikotitanat, ferner mehrere selten gebrauchte Stoffe, wie BaF_2 , SrF_2 usw. an Stelle des Borax in die Emailtechnik eingeführt, letzterer hat versucht, die schmelzpunktniedrigenden Wirkungen der Borsäure nicht

durch neuartige Stoffe sondern durch systematisch gehäufte Anwendung der Eutektika von Zwei- und Mehrstoffsystemen herbeizuführen. Es ist an sich in vielen Fällen, wie z. B. bei den Deckemails für Stahlblech, nicht allzu schwierig, Emails von passender Ausdehnung und hoher Schmelzbarkeit ohne Borsäure und Borax zu erschmelzen. Demnach sind auch die Emails, wo es nur auf die beiden eben genannten Eigenschaften ankommt, und bei denen ein weites Existenzfeld auch für diese borfreien Versätze besteht, in sehr guter Qualität, ohne jeglichen Borsäureanteil zu erhalten. Allerdings tauchen auch bei solchen Emails gelegentlich Fehler wieder auf, die bei borsäurehaltigen gänzlich verschwunden waren, z. B. Haarrisse und Haarlinien. Sie werden u. a. auf einen ungenügenden Garungszustand oder Übersmelzen des Emails zurückgeführt [539]. Viel ungünstiger liegen die Verhältnisse dort, wo der Zusammensetzung der Flüsse enge Grenzen gesetzt sind, wie dies bei den Majolikaemails für Gußeisen der Fall ist. Am schwierigsten ist aber der Austausch dort, wo die Borsäure, wie z. B. im Grundemail, eine Lösewirkung auf die Oxyde des Eisens und damit einen Einfluß auf den Haftvorgang ausüben soll. Diese Lösewirkung ist bis jetzt mit keinem Austauschstoff in völlig befriedigender Weise erzielt worden. Titandioxyd wirkt ausgesprochen verschlechternd auf die Haftung. Auch kein anderes Oxyd kann die Borsäure hier ersetzen. Dementsprechend war auch bei Grundemails lange Zeit keine Lösung des Problems der borfreien Fritte erzielt worden. Hier mußte man sich zunächst mit dem Teilerfolg des borarmen Flusses abfinden. RICKMANN [539 a] hat nun aber nachgewiesen, daß der bisherige Mißerfolg des borfreien Grundemails in einer hohen Schmelzviskosität, vor allem aber in einer zu geringen Benetzungsfähigkeit des Bleches bzw. des Eisenoxydes begründet ist, die kein Schließen des Grundemailüberzuges zuläßt. Dadurch tritt eine zu starke Verzunderung des Eisenbleches ein, die das borfreie Email infolge seiner gegenüber dem boraxhaltigen Fluß ebenfalls stark herabgesetzten Lösefähigkeit für Eisenoxyde nicht beseitigen kann. Durch gewisse „Netzmittel“ gelingt es aber, die Oberflächenspannung des borfreien Grundemails so stark herabzusetzen, daß das Stahlblech rasch und gründlich benetzt und durch Glattschmelzen des Grundes gegen die übermäßige Verzunderung geschützt wird. Dann ist weder die geringere Eisenoxydlöslichkeit, noch die höhere Schmelzviskosität von Bedeutung, das borfreie Grundemail brennt ebenso glatt auf wie ein borhaltiger Fluß. Damit ist aber auch das Problem des borfreien Grundes als prinzipielle Aufgabe gelöst. Notwendig ist natürlich noch eine gewisse Anpassung an die jeweiligen Betriebsverhältnisse, was aber keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bereitet, ebensowenig wie die Beseitigung gewisser Fehler in der Anlaufzeit. Wir haben schon mehrfach darauf aufmerksam gemacht, daß B_2O_3 in allen Fällen die che-

mischen Eigenschaften der Gläser und Emails erheblich verschlechtert. Es ist also mit der Einführung borfreier Deckemails eine erhebliche Verbesserung der chemischen Widerstandsfähigkeit zu erwarten. Nähere Angaben darüber liegen infolge der Kürze der Zeit noch nicht vor. In der folgenden Tabelle (Tabelle 37) wird die Zusammensetzung einiger borfreier Deckemails verschiedener Art aufgeführt, wie sie von HEIMSOETH und HEIMES angegeben werden. Eine Anzahl anderer Versätze ist auch von den Erzeugern von Borsäureaustauschstoffen in Broschüren und Werbeschreiben mitgeteilt.

Tabelle 37.

	1	2	3		4
Quarz	42,5	44,7	43,4	SiO ₂	45,0
Feldspat	23,0	12,3	14,7	TiO ₂	6,3
Soda	27,8	18,0	23,5	BaO	12,0
Na-Salpeter	2,8	3,3	2,9	SrO	1,0
BaCO ₃	3,9	—	—	CaO	1,0
BaF ₂	3,9	—	—	MgO	2,4
SrF ₂	—	4,1	—	ZnO	4,9
CaCO ₃	—	—	5,6	Na ₂ O	13,0
MgO	—	1,8	—	Li ₂ O	0,4
CaF ₂	3,0	3,6	4,3	Kryolith	5,9
Kryolith	—	10,3	—	Fe ₂ O ₃	6,0
Silikofl.	1,9	2,1	—	MnO ₂	2,1
Farboxyde	—	—	11,2		
Silikotitanat	6,6	11,1	9,7		
	115,4	111,3	115,3		100,0
3 α · 10 ⁷	322	331	310		

1 Transparentemail; 2 Geschirrweiß; 3 Schwarzfritte (HEIMSOETH); 4 Majolikaemail bleifrei, gelbbraun zum Pudern (HEIMES).

8. Emails auf anderen Metallen [540].

Als Träger 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 neben den reinen Luxusemails Weißemails für Zifferblätter auf Kupfer. Der niedere Schmelzpunkt des Kupfers (1084°), der bei binären und ternären Legierungen noch eine weitere Erniedrigung erfährt, erfordert naturgemäß leichter schmelzende Emailsätze. Die am leichtesten schmelzenden Emails dieser Gruppe sind Bleiborosilikate, deren eutektische Temperaturen nach KAI-CHING-LU [541] bei 415° liegen, während NEKRITSCH [542] die eutektische Temperatur der Dreistoffgruppe PbO/B₂O₃/SiO₂ zu 485° fand. Neuere amerikanische Bestimmungen [543] liegen ebenfalls in diesem Temperaturbereich. Der hohe

kubische Ausdehnungskoeffizient des Kupfers ($543 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten zwischen $0 \cdots 500^\circ$) zwingt zu erheblicher Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten des verwendeten Emails durch Einführung der Alkalien K_2O und Na_2O , 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 Arsenitrioxid getrübbte Flüsse sind sehr häufig. Die erforderliche Elastizität der Emails wird durch reichlichere Anwendung von Kaliumoxyd und Bleioxyd sichergestellt. Als Grenzzusammensetzung solcher Flüsse gibt VONDRAČEK folgende an: K_2O : $13,9 \cdots 41,7\%$; PbO : $50,5 \cdots 11,0\%$; SnO_2 : 11,1 bis $14,8\%$; SiO_2 : $24,5 \cdots 32,5\%$. 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 Einbrenntemperatur ungefähr $600 \cdots 650^\circ$. Die besten Emails für kupferne Zifferblätter sind nach Angaben von DANIELSON und REINECKER [544] 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; Arsenitrioxid: 5,2, 5,2; Pottasche: 2,3, 2,3; Na-Salpeter: 2,7, 2,7. Für Thermometerskalen gelten ähnliche Versätze. Nach neueren Angaben lassen sich auf Kupfer auch bleifreie Versätze verwenden, besonders für billige Artikel [545]. 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 oder Arsenitrioxid. 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.

Die gefärbten Emails auf Kupfer, Silber, Gold und deren Legierungen sind ausschließlich Schmuckemails. Sie entsprechen entweder, wenn sie opak sind, den Farbemails für Stahlblech, oder wenn sie transparent sind, den Majolikaflüssen. Der Aufbau derselben ist ganz ähnlich wie derjenige der Weißemails, 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. Feldspatgehalt ist bei Versätzen zu solchen Kunstemails nicht angängig; derselbe macht die Schmelzen zu viskos, so daß sie für die Zwecke der Kunstemailierung unbrauchbar sind. B_2O_3 ist wahrscheinlich günstig, wenn sie auch vielfach in den Versätzen fehlt. Weitere Kunstemailversätze hat SMITH [546] für Cloisonné-Arbeiten angegeben (Tabelle 38).

Nach DIETZEL [547] kommt die Haftung eines Emails auf einem Metall dadurch zustande, daß aus dem Emailfluß ein edleres Metall als der Emailträger ausgeschieden wird, das mit diesem ein Lokalelement

Tabelle 38.

Bleiweiß . .	68,8	70,0	—
NaHCO ₃ . .	11,2	10,0	—
Quarz . . .	20,0	20,0	20,0
Mennige . .	—	—	51,6
K-Salpeter .	—	—	20,2
Borsäure . .	—	—	8,2

bildet und die Metallgrundlage aufraut. Eine solche Metallausscheidung und Bildung eines Lokalelementes ist aber bei Emails auf Edelmetallen nur in verschwindenden Ausnahmefällen möglich, wenn z. B. silber- oder goldhaltige Emails auf Kupfer aufgebrannt werden. In allen anderen Fällen kann keinerlei chemische Haftung einsetzen, sondern dieselbe muß durch mechanische Mittel, Aufrauung der Metalloberfläche („Guillochieren“) herbeigeführt werden.

C. Die Herstellung der Emails.

1. Die Lagerung der Rohstoffe.

Die erhöhten Ansprüche an die Qualität der Emailwaren bei billigsten Preisen derselben machen im ganzen Emaillierwerk 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 unzuweckmäßige Lagerung der Rohmaterialien entstehen, belasten das Lohnkonto und führen dazu, daß ein Werk gegenüber zweckmäßiger eingerichteten Konkurrenzunternehmen ins Hintertreffen kommt. Die Rohstoffe sollen tunlichst in 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 eventuell auch Soda gehören, soll in abgeschlagenen Buchten oder in

hölzernen bzw. 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. Auch ein regendichtes Dach ist kein Luxus! Rohstoffe, die Wasser anziehen, wie Soda oder Natronsalpeter, sind in schmaler, hoher und dichter Lagerung aufzubewahren, damit die Wasseranziehung nur durch 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 eventuell aufzustellende Aufbereitungsmaschinen gestattet. Werden einzelne Rohstoffe ungemahlen bezogen, wie dies beispielsweise bei Feldspat noch vereinzelt geschieht, so empfiehlt es sich, die Aufbereitungsmaschinen im Lager-schuppen 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 Gesundheits-

störungen 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 weitgehenden Veränderungen im Emailzusatz führen kann.

Im neuzeitlich eingerichteten Großemaillierwerk oder in der Fabrikationsstätte für Emailfritten zum Verkauf, die täglich bis zu 50000 kg Rohmischung verarbeiten, 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 ist [548]. 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 gebrauchten Stoffe zuerst zur Wägung zu bringen. Stoffe, die nur in ganz kleiner Menge zugegeben werden, sind auf der Handwaage abzuwägen. Zweckmäßig wird man die in geringer Menge zu verbrauchenden Materialien mit wenig Quarz und Feldspat in einer Mischvorrichtung vormischen. Das Gemenge kann in einem besonderen Silo aufbewahrt werden und wird in bestimmtem Verhältnis der Hauptmischung zugefügt. Dieses Verfahren garantiert auch bei Nichtvorhandensein einer Geheimwaage die Geheimhaltung des Versatzes gegenüber Unbefugten. 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 Einmischung dieser Stoffe, 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. An sich läßt sich auch bei richtiger Handmischung völlige Gleichmäßigkeit des Gemenges herstellen [549]. Handmischung, die in einem mehrfachen Umschaukeln des Gemenge-

satzes im Mischkasten erfolgt, wird aber in größeren Werken kaum mehr ausgeführt. Die in ganz kleinen Einheiten im Handel befindlichen Mischmaschinen verschiedenster Konstruktion gestatten auch das Mischen kleinster Mengen des Versatzes. Da auch der anzulegende Preis ein verhältnismäßig geringer ist, sollten sie in keinem Emailwerk, 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 Ausseigern 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. Ein Mischer ohne Einbauten ist der von KRUPP-GRUSON [550] gebaute Ringmischer. Eine sehr vollständige Zusammenstellung aller gebräuchlichen Mischmaschinen hat DE WEERDT [551] gegeben. Besonders hingewiesen sei auf den EIRISCH-Mischer, dessen enorme Leistung wohl alle anderen Typen übertrifft. Eine solche Maschine mit 150 Liter Fassungsraum mischt nach HELM [552] in zehnstündiger Arbeitszeit 35000 kg Gemenge. Über die prinzipiellen Probleme der Homogenität einer Mischung mehrerer Stoffe haben sich insbesondere JEBSEN-MARWEDEL [553] sowie ECKERT und seine Mitarbeiter [554] geäußert. Wichtig ist die Rolle der Feuchtigkeit beim Mischvorgang. Ein Feuchtigkeitsgehalt von 5% fördert die Durchmischung des Gemenges, bei 15% Feuchtigkeit ist keine Homogenisierung mehr möglich. Von großer Bedeutung ist auch die Korngröße der zu mischenden Stoffe. Eine unangenehme Beigabe zum Mischvorgang ist die Verstaubung der Rohstoffe, unangenehm sowohl in fabrikatorischer wie auch in gewerbehygienischer Hinsicht. Durch einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt kann man ihr sehr erfolgreich entgegenwirken; doch ist auch die Errichtung besonderer Entstaubungsanlagen schon im Interesse der Verhütung von Silikoseerkrankungen angebracht [555]. Ob man in einem Emailwerk auch schon von den Möglichkeiten Gebrauch gemacht hat, das Gemenge in verdichteter brikettierter Form herzustellen und zu verwenden [556], ist mir nicht bekannt. Diese Arbeitsweise scheint aber

in Amerika, wo die neue Sozialgesetzgebung den Umbau zahlreicher Mischanlagen notwendig machte, Eingang zu finden.

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 in Meßkästen. Bei der Aufbewahrung der gemischten Versätze muß auch an eine mögliche Entmischung gedacht werden. Insbesondere regelmäßige Erschütterungen wirken nach JEBSEN-MARWEDEL stark entmischend. Ein Einbau von Leitblechen in die Silos soll diese Neigung zur Entmischung abbremsen [557]. Das Mischen der Rohmaterialien wird in einem an den Lagerraum sich anschließenden Mischraum vorgenommen. Für den Aufbau einer Mischanlage gilt die allgemeine Richtlinie, daß man gerade Wege in der Materialbewegung anstrebe, nach Möglichkeit für die Förderung der Rohstoffe die Schwerkraft verwende, Rückläufigkeit vermeide und Handarbeit nur auf das allernotwendigste beschränke.

3. Das Schmelzen der Emails.

Der Schmelzvorgang bei dem von der Mischmaschine kommenden Emailgemenge ist physikalischer und chemischer Natur. Zu den Prozessen erster Art gehören unter anderem auch gelegentliche enantiotrope und monotrope Umwandlungen einzelner Rohstoffe, zu letzteren der Zerfall der im Gemenge vorliegenden Stoffe und die Neubildung von Verbindungen aus den Spaltstücken. Diese Reaktionen sind bei der Vielzahl der emailbildenden Oxyde sehr vielseitig und oft nur in ihren einfachen Teilreaktionen erfaßbar. Für die Glasschmelze haben TAMMANN und OELSEN [558] bei etwa 600° die ersten auf Verbindungsbildung deutenden Wärmeeffekte festgestellt. Aber schon weit unterhalb dieser Temperatur vollziehen sich im festen Zustand, durch „Platzwechsel“ der Moleküle Umsetzungsreaktionen, die infolge ihres an sich geringen Umfangs thermisch noch nicht, wohl aber chemisch (z. B. durch CO₂-Entwicklung) bereits nachweisbar sind. Diese „Reaktionen im festen Zustand“, die von COBB [559] zuerst nachgewiesen, von HEDVALL [560], JANDER [561], HÜTTIG [562] und anderen in ihrem gesetzmäßigen Ablauf untersucht wurden, dürften allerdings bei der eigentlichen Emailschmelze infolge der Schnelligkeit des Erhitzungsvorgangs

keinen breiten Raum einnehmen, wohl aber bei der Frittung des Quarz-Boraxgemisches für den Frittegrund Bedeutung besitzen. Solche Vorgänge werden nach HOWARTH und TURNER [563] bereits unterhalb 400° deutlich nachweisbar. Auf diese Reaktionen im festen Zustand folgt dann wahrscheinlich das Schmelzen der Eutektika binärer, ternärer und polynärer Stoffgruppen. Bei 802° schmilzt z. B. das Eutektikum im binären System $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ zwischen $675 \cdots 780^{\circ}$ die eutektischen Gemische im System Kryolith/Flußspat. HEDVALL [564] konnte auch Temperaturhaltepunkte feststellen, die auf solche Eutektika schließen lassen. In den durch diese Verflüssigungen entstandenen Schmelzen werden die noch festen Bestandteile unter Bildung neuer Verbindungen, neuer Eutektika aufgelöst und in die Schmelze überführt.

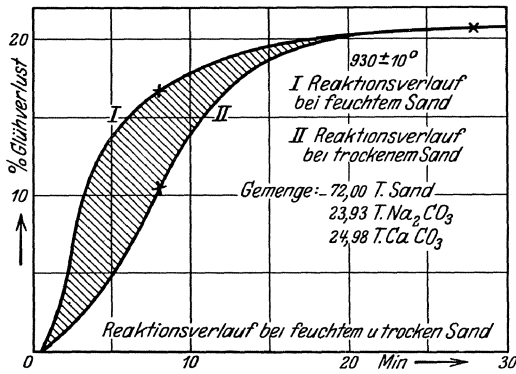


Abb. 24. Aufschlußgeschwindigkeit von feuchtem und trockenem Sand nach JEBSEN-MARWEDEL.

Zu diesen rein physikalischen Schmelzerscheinungen kommen noch die Zersetzungen der Rohstoffe, z. B. die Austreibung des Wassers aus Borax oder die Dissoziation der Karbonate und Nitrate. Die an sich nicht hohe Zersetzungstension speziell der Alkalkarbonate kann dabei durch Doppelsalzbildung, z. B. von $\text{Na}_2 \cdot \text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, eine beträchtliche Erhöhung er-

fahren. Die erleichterte Dissoziation macht Na_2O und CaO frei, die ihrerseits den an sich erst bei 1400° merklich reagierenden Quarz sehr heftig angreifen. In borsäure- und boraxreichen Gemengen geht nach ZSCHACKE und VARTANIAN [565] diese Zersetzungsreaktion der Karbonate und die Neubildung der Silikate schon bei sehr viel tieferen Temperaturen als in reinen Sand-Soda-Gemengen vor sich. Neben der Silikatbildung läuft auch in diesen boraxhaltigen Gemischen die Entstehung unlöslicher Borate und Silikoborate einher, wobei dem entweichenden Wasser ein günstiger Einfluß auf die Geschwindigkeit des Schmelzvorganges zuerkannt werden muß [566]. Aber nicht nur dieses chemisch gebundene, auch das mechanisch beigemengte Wasser ist von großem Einfluß auf die Schnelligkeit des Aufschlußprozesses, insbesondere auf die Lösung des Quarzes. Nebenstehende Abb. 24 [567] zeigt besonders schön den Unterschied in der Aufschlußgeschwindigkeit von trockenem und feuchtem Quarzsand. Bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 5% ist die Reaktion des Quarzes mit der gelöst eingedrun- genen Soda so groß, als ob die Korngröße auf die Hälfte gesunken wäre.

Trotzdem empfiehlt es sich für die Praxis nicht, direkt den grubenfeuchten Sand zu verwenden, weil derselbe in der Regel zu grobkörnig ist. Es ist zweckmäßiger, genügend fein gemahlene Quarzsand vor der Einnengung etwas zu befeuchten. Die Wirkung der Feuchtigkeit ist so zu deuten, daß die löslichen Teile des Gemenges, insbesondere Soda, durch die Feuchtigkeit bis in die Spalten und Risse des Quarzkornes gelangen und dort aufschließend wirken. Als eine reine Oberflächenreaktion ist der Schmelzprozeß in hohem Grade von der Korngröße der „aufzuschließenden“ Rohstoffe, insbesondere des Quarzes (vgl. S. 90) abhängig [568]. Obwohl mit feinerem Quarzkorn die Geschwindigkeit des Aufschlusses außerordentlich wächst, wird aus anderen Gründen meist ein gewisser Spielraum in der Korngröße des Quarzes gewählt. Mit steigendem Aufschluß des Quarzes und wachsendem Kieselsäuregehalt der nunmehr gleichmäßig werdenden Emailschmelze entweichen schließlich Kohlensäure und nitrose Gase fast vollständig. Bei 1200° pflegt bei gut gemischtem Gemenge aller Quarz abgeschlossen und die Schmelze homogen zu sein.

Ist der Anteil 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 Ausseigern auch Fehler in der Mischung auf. 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.

Oxydationsmittel geben meist schon bei niedrigerer 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 organischer Substanzen, ehe sie reduzierbaren Bestandteilen des Satzes gefährlich werden können. Über das Verhalten der Salpeterarten wurde schon bei diesen gesprochen.

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 sie in der Regel zwischen 15 und 25 % des Versatzgewichtes. Sie stimmt mit der

Summe der aus den einzelnen Stoffen berechneten flüchtigen Bestandteile meist gut überein.

Neben diesem stöchiometrisch genau erfaßbaren Abbrand treten als unsichere Brennverluste jene, welche durch Verflüchtigung der Alkali-oxyde, des Bleioxydes, der Borsäure sowie in der Hauptsache durch Zersetzung der Fluoride und Silikofluoride entstehen. Die Verluste durch Verflüchtigung der Oxyde steigen in der Reihe $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ [569] und betragen bei etwa 1200° in Prozenten der eingeschmolzenen Mengen etwa 7% bei Na_2O , 12% bei B_2O_3 und 15% bei PbO [570]. Man kann den unsicheren Abbrand 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 Fluorverlustes 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 Gemengeteile durch den Rauchgasstrom ungefähr 3·4% des Versatzgewichtes. Die Zusammensetzung der teilweise verstaubten teilweise sublimierten Absatzmassen beträgt nach MALINOVSKY [571] bei einem Versatz von durchschnittlich

29	9	3,8	0,2	9,3	11,0	1,5	11	5,5	10	9	2,5 %
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	ZnO	PbO	B_2O_3	K_2O	Na_2O	H_2O_5	F
16,2	6,9	7,9	0,3	1,2	14,8	3,2	14,8	8,6	7,7	7,7	27,7 %

Es sind also besonders die leicht zerstäubenden Pulver (CaCO_3 , ZnO , SiO_2), die sich neben den flüchtigen Oxyden (PbO , B_2O_3) und F im Rauchgaskanal vorfinden.

Im Gegensatz zu Glas, wo sie Rohstoffe darstellen, sind Sulfate bei der Emailschmelze durchaus unerwünschte Bestandteile des Gemenges. Sie gelangen entweder als Verunreinigung der Rohstoffe in den Versatz oder werden in diesem durch stark schwefeldioxydhaltige Rauchgase gebildet. Im Gegensatz zu den Karbonaten wird die zersetzende Einwirkung der Kieselsäure bei Sulfaten erst oberhalb 1200° merklich, auch ist der Gleichgewichtsdruck des Schwefeldioxydes über dem System $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ nur gering. Etwas höher liegt er nach MARCHALL [572] beim System $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaAlO}_2$. Infolge Fehlens von Reduktionsmitteln und der kurzen Schmelzdauer passieren Sulfate den Emailschmelzofen meist unzersetzt. Überschreitet ihre Menge die Löslichkeit im Email, so erscheint z. B. Na_2SO_4 als dünne völlig unsichtbare Glasgalle auf der Oberfläche der Schmelze und verursacht beim Granulieren in Wasser heftige Explosionen, wie sie BAUMANN [573] beschrieben hat. Tritt aber in rauchigem Feuer bei kobalt- und nickelhaltigen Emails Reduktion der Sulfate zu Sulfiden ein, so bilden sich die „metallischen“ Ausscheidungen aus dem Grundemail über die schon bei Nickeloxyd berichtet wurde. Nicht selten bilden sich die Sulfate direkt im Ofen, wenn nämlich bei stark alkalihaltigem Fluß mit stark schwefelhaltigem Brennstoff gearbeitet wird. Das entstehende SO_2 wird von den Alkalien absorbiert und die gebildeten Sulfite zu Sulfaten oxydiert.

Der Vorgang des Schmelzens vollzieht sich im Emaillierwerk folgendermaßen: Durch das Fülloch des Schmelzofens wird der Versatz in den auf etwa 1000° befeuerten Ofen eingelegt. Die Einführung erfolgt zumeist unter Abstellen des Feuers, um Mitreißen der leichteren Anteile des Versatzgemisches zu vermeiden. Der nach dem Ablassen der vorangehenden Schmelze auf der Ofensohle oder im Schmelztiegel verbleibende Rest derselben, der durch Aufnahme von Schamotte material meistens sehr zähflüssig ist, schützt die Ofensohle vor dem Angriff der im ersten Moment noch nicht umgesetzten Karbonate und Nitrate. 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 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. 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, das Schmelzbad fließt ruhig. Ist aller Quarz und Feldspat mit den anderen Versatzteilen 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 Ofencharge ist zum Ablassen fertig. Einzelne neuere borsäurefreie oder antimonoxydhaltige Emails dürfen nicht bis zur völligen Knotenfreiheit durchgeschmolzen werden. Ein längeres Liegenbleiben der Flüsse auf dem Ofen ist zu vermeiden, da der stetig fortschreitende Verglasungsprozeß schließlich zu einem völlig klaren Email führt und namentlich bei Weißemails einen 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. Es ist auch vielfach zweckmäßig, noch geringe Reste unzeretzter Karbonate und Nitrate bestehen zu lassen sowie 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 Verlust in ihrer Opa-

zität. Die ungefähre Höhe der Schmelztemperatur beträgt bei Grundemails 1100···1200°, für weiße und farbige Deckemails 1050···1100°, für manche amerikanische Grundemails bis 1300°.

Andererseits bedarf aber auch der Schmelzvorgang einer gewissen Zeit. Das Schmelzen stellt einen Aufschluß insbesondere des schwer-auflösbaren Quarzes und Feldspates dar, und es ist bekannt, daß gerade Quarz die am trügsten 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. Dieser Umstand führt zu Fehlererscheinungen bei der Weiterverarbeitung oder am fertigen Email (mangelnde Auftragsfähigkeit, zu großer Ausdehnungskoeffizient, zu geringe Säurefestigkeit usw.). Es ist daher auch zwecklos, durch eine übermäßige Steigerung der Temperaturen den Schmelzprozeß beschleunigen zu wollen. Wirtschaftliche Vorteile sind in der Mehrzahl der Fälle mit einer solchen Beschleunigung des Schmelzens nicht verbunden. Meist ist der Brennstoffverbrauch bei solch verkürzter Schmelzdauer so hoch, daß er die Ersparnis an Arbeitslohn übersteigt [574]. Die normale Schmelzdauer liegt für Chargen von 200 bis 500 kg zwischen 1 und 3 Stunden. 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 des Schmelzbades und das Ausfließen der Emails aus dem Ofen von Bedeutung. Den Einfluß der verschiedenen Oxyde haben wir bereits besprochen. In der Praxis sind besonders CaO , BaO , Al_2O_3 , SiO_2 als viskositätssteigernd bekannt [575]. Bei Borsäure besteht wieder das Maximum bei etwa 15%.

Die Wärmewirtschaft eines Emaillierwerkes, in deren Rahmen wir die verschiedenen Öfen (Schmelz- und Brennöfen) besprechen wollen, kann hier nur in ihren Grundzügen behandelt werden. In bezug auf Einzelheiten wird auf die zahlreichen Spezialwerke sowie die Literatur verwiesen. Feste Brennstoffe, wie Steinkohle oder Braunkohlenbriketts, werden heute nur noch in Halbgasfeuerungen für kleinere Einheiten von Wannenschmelzöfen und Muffelöfen benutzt. Erwünscht ist bei ihnen niederer Aschengehalt und eine gewisse Druckfestigkeit, die sie im Brennschacht nicht zerfallen läßt. Auch ihr Schwefelgehalt soll aus den schon mitgeteilten Gründen [353] ein niedriger sein. Als flüssige Brennstoffe verwendet man in der Emailindustrie Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte mit einem ungefähren Heizwert von 10000 W.E./kg, Braunkohlenteeröle von 8800 W.E./kg, Steinkohlenteeröle mit 9000 W.E./kg. Diese Öle sind die hauptsächlichsten Brennstoffe für die Emailschmelze im rotierenden Ofen. Über ihre charakteristischen Daten sowie die zu ihrer Verarbeitung notwendigen Apparaturen haben

JAESCHKE [576], ferner KORITNIG [577] erschöpfend berichtet. Im Emaillierwerk wird die Zerstäubung des Öls entweder durch seine eigene Strömungsenergie oder durch gespannte Verbrennungsluft bzw. durch Dampf bewirkt. Letztere Art sollte aus wärmewirtschaftlichen Gründen nicht angewendet werden. Die Verdampfung des Ölstaubs erfolgt durch die Wärmestrahlung der Ofenwand. Wichtig ist bei allen Heizölen der Entzündungspunkt und eine gewisse Hitzebeständigkeit. Als gasförmige Brennstoffe verwendet man in den kleinen Schmelz- und Brennöfen der Schmuckemailindustrie Leuchtgas mit einem durchschnittlichen Heizwert von $4000 \cdots 5000 \text{ W.E./m}^3$. Erdgas (8400 W.E./m^3) wird in Amerika gelegentlich benützt. Das hauptsächlichste Brenngas für die Großfabrikation ist aber das Generatorgas aus Koks, Steinkohle oder Braunkohle. Das theoretische Generatorgas besteht aus $34,7\%$ CO und $65,3\%$ N₂, die technischen Brenngase enthalten außerdem H₂, CH₄ und andere Vergasungs- und Entgasungsprodukte der Kohle. Die Heizwerte liegen zwischen $1200 \cdots 1400 \text{ W.E./m}^3$.

Die wirtschaftliche Verbrennung der verschiedenen Heizstoffe hängt in erster Linie von dem Verhältnis Brennstoff/Menge der Verbrennungsluft ab. Die Höhe der maximalen Verbrennungstemperatur läßt sich nach SCHACK [578] berechnen. Das Verhältnis der wirklich im Ofen erreichten Temperatur und dieser theoretischen Verbrennungstemperatur bezeichnet man als den pyrometrischen Wirkungsgrad des Ofens, der schätzungsweise beim Emailschmelzofen etwa $70 \cdots 80\%$ beträgt [579]. Die Wärmeübertragung von dem Strom glühender Verbrennungsgase auf das Gut im Schmelzofen oder auf eine zum Brennen dienende Muffel erfolgt entweder durch Konvektion oder Strahlung. Beim ersten Vorgang treffen stets neue glühende Gasteilchen auf das zu erheizende Gut, geben ihre Wärme ab und ziehen abgekühlt weiter. Für diese von der Temperatur unabhängige Konvektion hat SCHULZE [580] das beherrschende Gesetz entwickelt:

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

wobei W_0 die Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases und d den Durchmesser der Röhren bezeichnen.

Von weit größerer Wichtigkeit für die industrielle Wärmeübertragung bei hoher Temperatur ist aber die Wärmestrahlung. Hier kommt neben der Strahlung durch glühendes Mauerwerk auch der Gasstrahlung durch CO₂ und Wasserdampf hohe Bedeutung zu. Die Größe der Wärmestrahlung des „absolut“ schwarzen Körpers wächst mit der 4. Potenz der absoluten Temperatur (STEFAN-BOLTZMANN'Sches Gesetz). Die Geschwindigkeit des Gasstroms ist bei der Konvektion von hohem, bei der Strahlung von geringem Einfluß. Im Hinblick darauf soll die Strömungsgeschwin-

digkeit in den Öfen nicht durch zu geringe Querschnitte übersteigert werden.

Bestimmend für die Wärmewirtschaft eines Ofens ist neben der rationellen Verbrennung 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. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß der Übergang der Wärme aus dem Rauchgas auf einen festen Körper nicht stetig erfolgt, sondern sich an der Außenfläche des Körpers mit einer deutlichen Unstetigkeit vollzieht, die sich in einem plötzlichen Temperatursturz zwischen heißem Gas und zu erhaltender Wand dokumentiert. Der Temperatursprung hat besondere Bedeutung für die Wärmeübertragung auf Muffelwände sowie die Vorwärmung der Verbrennungsluft im Rekuperator.

Die Übertragung der Wärme in den festen Körpern geschieht vorzugsweise durch Wärmeleitung. Bei porösen Körpern ist anzunehmen, daß neben dem Übergang der Wärme durch Leitung auch ein Teil in den Poren durch Strahlung übergeht. Besteht zwischen den Außenflächen einer festen Wand eine Temperaturdifferenz von $t_a - t_i$, so beträgt die durch die Wand fließende Wärmemenge

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

dabei bedeutet F die Fläche, λ die Wärmeleitzahl in Kilogrammkalorien pro m^2 und Stunde, und g die Wanddicke. Für keramische Stoffe (Schamotte, Silikamaterial) ist λ verhältnismäßig klein. Es beträgt nach den Messungen von VAN RINSUM [581] 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

KRATZERT [582] gibt für Schamotte Werte von 0,9 bei 300° bis 1,05 bei 1200° an. Bei 1400° werden die Werte für die verschiedenen keramischen Baustoffe praktisch gleich.

Zum Vergleich seien die Zahlen von einigen Metallen angegeben: Kupfer 328, Aluminium 173, Zink 94, Stahl 30. Eine etwa sechs- bis zehnmal größere Wärmeleitfähigkeit als die üblichen feuerfesten Materialien besitzt Karborundum [583], das neuerdings für Muffeln 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 die Temperatursprünge Rauchgas/fester Körper/Luft auch hier in unterschiedlicher Größe bestehen.

Neben der rationellen Ausnutzung im Ofen selbst kommt naturgemäß der möglichst weitgehenden Rückgewinnung der Wärme aus den Abgasen hohe Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Verbrennungsvorgangs zu. Diese Rückgewinnung hat eigentlich erst die Erreichung der zum Schmelzen moderner Gläser und Emails erforderlichen hohen Temperaturen möglich gemacht. Die Vorrichtungen für

die Gewinnung der Abgaswärme können zweierlei Art sein, und zwar „Regeneratoren“ und „Rekuperatoren“, „Wärmespeicher“ und Wärmeaustauscher“. Bei den Schmelzöfen und den Emailliermuffelöfen ist fast ausschließlich das Wärmeaustauschsystem eingeführt. Es beruht darauf, daß ein kontinuierlicher Übergang der Wärme vom Abgas zur Verbrennungsluft in nebeneinanderliegenden oder sich kreuzenden Kanälen erfolgt. Die Gesetze dieses Wärmeübergangs durch die trennenden Wände hat SCHACK [584] entwickelt.

Man unterscheidet drei Hauptformen des Wärmeaustauschers: 1. den Kastenrekuperator, 2. den Kanalrekuperator, 3. den Plattenrekuperator [585]. Der Vorteil des Wärmeaustauschsystems liegt in seiner besonderen Eignung für kleine Ofeneinheiten und in dem Umstand, daß es gegenüber der Wärmespeicherung keiner Bedienung benötigt. Dagegen bedarf es guter Betriebsüberwachung und gelegentlicher wärmetechnischer Überprüfung. Der Nachteil der Rekuperatoren aller Systeme ist der, daß sie mit der Zeit durch Ruß, Flugstaub, bei Schmelzöfen auch durch verstaubte Versatzanteile verlegt und in ihrem thermischen Wirkungsgrad herabgesetzt und chemisch verändert werden. Grobe Undichtigkeiten der Rekuperatorröhren bedingen naturgemäß eine erhebliche Verschlechterung des Wirkungsgrades, dagegen ist nach den Messungen von MIEHR [586] der direkten Gasdurchlässigkeit der Rekuperatorröhren keine große Bedeutung beizumessen [587].

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. Bei Anwendung künstlichen Zuges ist der Rauchrohrkessel vorzuziehen. Nach den Angaben von JAESCHKE [588] ist es möglich mit solchem Kessel bei Glaswannenöfen etwa 23 % der Abwärme zurückzugewinnen, so daß insgesamt nur ein Abwärmeverlust von etwa 10 % zu verzeichnen wäre. Trotz dieser Vorteile wird aber vom Abhitzeessel im Emaillierwerk nur selten Gebrauch gemacht. Der Wärmebedarf eines Emaillierwerkes ist meist so groß, daß die gesamte Abhitze der Öfen leicht für Trockenanlagen usw. untergebracht werden kann. Die dabei auftretenden Fragen wärmewirtschaftlicher Natur sind in dem Fachauschußbericht des V.D.E.Fa. über die „Verwendung der Abhitze von Brennöfen zum Trocknen der aufgetragenen Ware beim Emaillierverfahren“ eingehend behandelt. Im Blechemaillierwerk sind pro kg Fertigware etwa 0,15·0,20 kg Wasser zu verdampfen, so daß stets der größte Teil aller Abwärme für diesen Trockenprozeß verbraucht wird. Etwas anders liegen die Verhältnisse in der Industrie der Badewannen oder bei der Emaillierung säurefester Gefäße, wo Trockenoperationen kaum oder nur wenig vorzunehmen sind. Auch beim gasbeheizten Tunnelofen, wo die gebrannten Gegenstände die Trocknung der Auftragware besorgen, ist unter Umständen der Einbau eines Abhitzeessels lohnend.

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 Außen-seiten der Muffeln ebenfalls Temperaturen von etwa 1400° . Die Email-industrie bedarf daher in immerhin beachtlicher Menge der sogenannten feuerfesten Stoffe. Als solche feuerfeste Materialien kommen in Frage: 1. Quarzitsteine, 2. Schamottegut, 3. Karborundum.

Kalkgebundene Quarzitsteine haben einen Kieselsäuregehalt von mindestens 94%, meist sogar von etwa 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 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. Das in der Emailindustrie hauptsächlich verwendete Schamottematerial, insbesondere die Bodenplatten der Schmelzöfen, die Ausfütterungen rotierender Emailschmelzöfen gehört in der Hauptsache zu dieser Kategorie. Basische Steine, wie beispielsweise Magnesit- oder Dolomitsteine, werden nicht verwendet.

Als jüngstes feuerfestes Material ist in die Emailindustrie, speziell für Muffelöfen, das Karborundum eingetreten. Chemisch stellt es das Karbid des Siliziums dar. Es wird zu etwa 85% unter Zuhilfenahme von Teer, Wasserglas oder Ton geformt und gebrannt. Karborundum leitet, wie schon erwähnt, die Wärme etwa sechs- bis achtmal so gut als das bis jetzt für feuerfeste Massen gebräuchliche Schamottematerial. Auch seine mittlere spezifische Wärme (0,16...0,18) ist erheblich niedriger als die der Schamotte (0,19...0,25). Naturgemäß wirkt die Menge des als Bindemittel benützten Tons besonders auf die Wärmeleitfähigkeit stark erniedrigend [589]. Der Widerstand des Karborundums gegen Temperaturschwankungen ist erheblich größer als der anderer feuerfester Materialien (Ausdehnungskoeffizient = $47 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten), seine Lebensdauer daher meist wesentlich größer als die der Schamottemuffeln. Bei richtiger Konstruktion der Öfen und genügender Entwicklungsmöglichkeit der Flamme wird Karborundum bei den in der Emailindustrie üblichen Ofentemperaturen kaum verändert [590]. Allerdings fängt es bei $1300 \dots 1400^{\circ}$ an, mit dem Wasserdampf der Feuergase zu reagieren, so daß diese Temperaturen doch als die höchstzuertragenden anzusehen sind. Von großem Einfluß auf die Haltbarkeit ist auch die Art des Brenngases. Stark wasserstoffhaltige Heizgase sind schädlich. Der Zerstörungsvorgang spielt sich in mehreren Phasen ab. Zunächst tritt Deformation und Wachsen ein, darauf folgt starke Ribbildung und schließlich völlige Zermürbung und Zerrieselung. Selbstverständlich wirkt auch der Wasserdampf, den das Brenngut ein-

führt, auf Siliziumkarbid ebenso zerstörend wie der Wasserdampfgehalt der Feuergase. Siliziumkarbidmaterial ist meist unter Phantasienamen (Carbofrax-, Refraxmuffeln) im Handel.

Die Haltbarkeit aller feuerfesten Stoffe im Schmelz- und Emaillierofen wird bestimmt durch: 1. physikalische und chemische Konstitution des Materials, 2. die Höhe der Ofentemperatur, 3. die Art des Feuers und der Feuerführung, 4. den chemischen Einfluß der Schmelze, 5. die Art der Ausmauerung.

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 Tiegelmateriale 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 seinen Mitarbeitern [591] schon bei 800° die Ofensteine stark an. Auch MgO und FeO verschlacken stark [592]. Durch gutes Mischen des Versatzes kann man zwar die Wirkungen der basischen Anteile abschwächen, aber niemals ganz beseitigen. Der Angriff des schmelzenden Emails auf den feuerfesten Baustoff richtet sich naturgemäß in erster Linie nach der saueren oder basischen Natur desselben, ferner nach der Viskosität der Schmelze und dem Aufbau des durch Wechselwirkung auf der Oberfläche des feuerfesten Baustoffes entstehenden Glasschleims [593]. Dieser Glasschleim reichert sich an den Bestandteilen der feuerfesten Baustoffe bis zur Sättigung an und schützt dieselben dann vor weiterem Angriff [594]. Neben der Gesamt-abfressung des Ofenfutters durch die Glas- und Emailschnmelzen ist nach DIETZEL [595] auch die Tiefeneinfressung zu beachten, weil die Zerstörung eines Schmelzofens meist durch diese schneller bewirkt wird als durch jene. Sie tritt besonders an der Flüssigkeitsoberfläche, ferner an Kanten und Fugen ein [596]. Den gesamten Angriff eines Glases hat SALMANG [597] durch die Aufstellung einer „pyrochemischen“ Reihe der Oxyde zu erfassen versucht.

Feuerfestes Mauerwerk oberhalb der Emailschnmelze oder im Muffelofen wird besonders durch verdampfende Oxyde, wie PbO [598], Fluoride, eventuell verdampfende Chloride [599] oder bei reduzierender Flamme auch durch Kohlenstoffablagerung [600] gefährdet. Diesem Angriff leisten insbesondere hohe Porosität des Baustoffs, breite Fugen, verwickelte Formen Vorhub.

Feuerfeste Baustoffe dürfen bei höheren Temperaturen keine Volumenänderungen zeigen, müssen außerdem eine bestimmte Druckfestig-

keit besitzen, insbesondere in der Nähe der Erweichungstemperatur. Deshalb muß bei allen Quarzitsteinen die mit rund 14% Volumvermehrung verlaufende Tridymitumwandlung bereits vollzogen sein; die Steine müssen ein spezifisches Gewicht von 2,30...2,35 aufweisen. Quarzitsteine zeigen außerdem bei 160...230° eine reversible schnellverlaufende von starker Volumänderung begleitete Umwandlung von Tridymit bzw. Cristobalit, die den Baustoff stark temperaturempfindlich macht. Die Druckerweichungskurve an der Schmelzgrenze vollzieht sich bei Schamottegut ab 1300° in Form einer sanft, bei Quarzitsteinen ab 1600° in Form einer jäh abfallenden Kurve. Es ist selbstverständlich, daß Temperaturen in dieser Höhe bei den Öfen nicht auftreten sollen. An höherwertigen feuerfesten Steinen werden in der Emailindustrie angeboten und auch gelegentlich verbraucht: Sillimanit- und Mullitsteine (bis etwa 1600°), Tridymitsteine für die Gasbrenner und Gewölbe, Dynamidon (geschm. Al_2O_3 mit Ton verformt) für Muffeln, Corhartsteine (gegossene Mullitsteine). Eine gute Zusammenstellung ihrer Eigenschaften hat KRATZERT [601] gegeben.

Für die wärmewirtschaftliche Überwachung einer Ofenanlage kommen drei Arten von Messungen in Frage: a) die Messung der Temperaturen, b) die Messungen von Druck und Zug, c) die Prüfung der Zusammensetzung der Brenn- und Abgase. Aus diesen Messungen lassen sich durch einfache Rechnungen die gesamten wärmewirtschaftlich nötigen Zahlen gewinnen.

a) 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. Teilstrahlungs- oder optische Pyrometer, 3. Gesamtstrahlungs-pyrometer. Widerstandsthermometer verwendet man bis zu Temperaturen von etwas über 600°. Für höhere Wärmegrade bedient man sich der thermoelektrischen Pyrometer. Am häufigsten wird das Instrument nach LE CHATELIER gebraucht, dessen Meßbereich bis zu etwa 1600° reicht. Die optischen Pyrometer werden zweckmäßig unterteilt in Teilstrahlungs- (2) und Gesamtstrahlungsmesser (3). Bei ersteren erfolgt die Messung der Strahlung durch Vergleich mit der Lichtemission eines glühenden Metalldrahts, dessen Temperatur durch Änderung des Heizstroms einstellbar ist. Auf etwas anderem Prinzip als die üblichen Teilstrahlungsmesser nach WANNER, HASE und KURLBAUM beruht das NAESERSche Meßverfahren [602]. Bei den Gesamtstrahlungsmessern oder Strahlungspyrometern wird die gesamte Temperaturstrahlung einer glühenden Fläche aufgefangen. Sie wird durch eine Sammellinse auf ein Thermoelement 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 gesamten 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. Über die verschiedenen Arten der Temperaturmessung und ihre methodischen Fehler (z. B. zu niedrig gemessene Temperaturen oberhalb gewisser Strömungsgeschwindigkeiten, Einfluß der Armaturen unrichtige Formen der Thermolemente, unrichtiger Einbau usw.) sowie ihre gelegentlichen Fehlerquellen hat eine ganze Reihe von Autoren berichtet, auf die hier nur verwiesen werden soll [603]. Zum Schluß dieses Abschnitts soll auch noch eine orientierende Temperaturmessung z. B. an Außenwänden von Öfen erwähnt werden. Es handelt sich um die Temperaturschätzung mittels den bei bestimmter Temperatur die Farbe ändernden „Thermocolorfarben“ der I. G. [604].

b) **Druckmessung** [605]. 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. Zur genauen Bestimmung der Mengen strömender Gase bedient man sich der Messung des Staudruckes, aus dessen Höhe sich die Stärke des Gastromes leicht ableiten läßt.

c) **Analyse der Brenn- und Abgase.** Die Analyse des Brenngases (Bestimmung von CO_2 und CO) läßt die Arbeitsweise des Generators und seine Wirtschaftlichkeit, die Analyse des Abgases (Bestimmung von CO_2 und O_2), die Wirtschaftlichkeit des Ofens erkennen. Die Ausführung der Gasanalysen erfolgt nach den in den Lehrbüchern der analytischen Chemie angegebenen Methoden.

Zur dauernden Betriebsüberwachung hat die Technik eine ganze Reihe automatischer Prüf- und Steuerorgane hervorgebracht. Die Thermolemente der Tunnelöfen sind meist mit automatischen Registrier-einrichtungen, Fernschreibern gekoppelt, bei den elektrischen Emaillier-öfen sind ferner Steuerorgane mit Relais und Schaltschütz zum selbsttätigen Aus- und Einschalten des Heizstromes vorgesehen. Die Zug- und Druckmesser sind bei modernen Öfen ebenfalls mit Steuerorganen für die Regelung des Gaszuflusses bzw. Schornsteinzuges gekoppelt. Die automatischen Gasprüfer wie „Ados“, „Gefko“, „Mono“ beruhen auf chemischen, die Rauchgasprüfer von Siemens & Halske, sowie der Apparat „Renarex“ auf physikalischen Grundlagen.

Der Kostenanteil des Brennstoffes am Preis emaillierter Waren beträgt 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

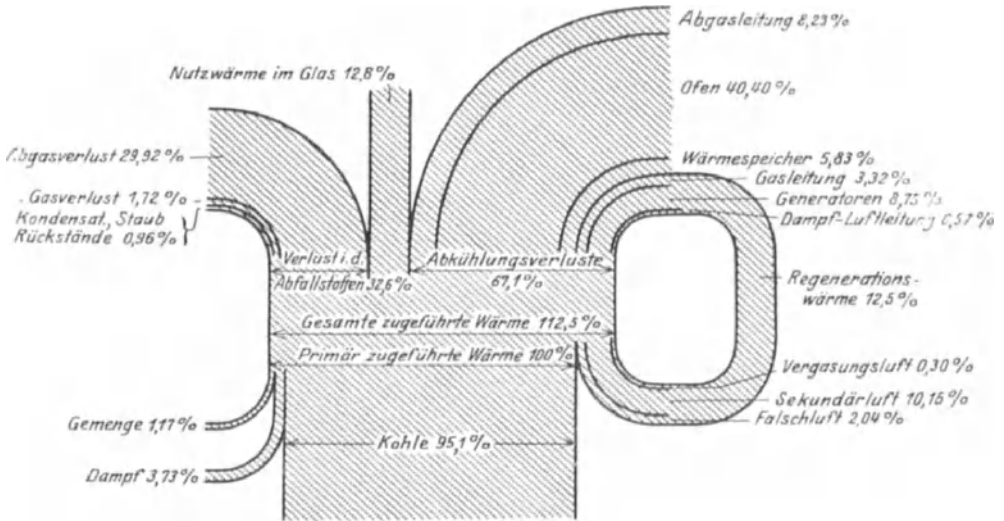


Abb. 25. Wärmestrombild eines Wannenschmelzofens für Tafelglas nach MAURACH.

Emailsätzen und Trübungsmitteln mehr Interesse entgegengebracht als den Bestrebungen auf Ersparnis an Brennmaterail. Aber nicht nur die

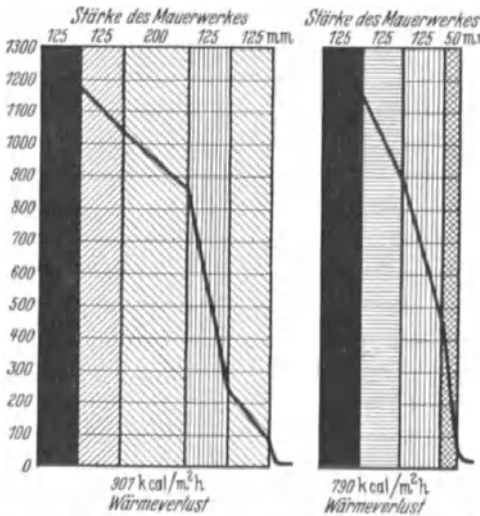


Abb. 26. Vergleich der Wandstärken eines Ofens mit und ohne Isolierung nach STEINHOFF.

- = Silika.
 - ▨ = Schamotte I.
 - ▧ = Schamotte III.
 - ▩ = Isolerstein I.
 - = Isolerstein II.
 - = Zellenbeton.
- Ofentemperatur 1250°. Lufttemperatur 20°.

Volkswirtschaft im allgemeinen, sondern auch die Emailierwerke selbst sind an einer Brennstoffersparnis weit mehr interessiert, als es auf den ersten Blick scheint. Jedenfalls wird sich die im Gang befindliche wärmewirtschaftliche Rationalisierung im Gestehtungspreis des Fabrikates merkbar auswirken. Vollständige Wärmebilanzen, insbesondere von Emailschnelzöfen, existieren auch heute noch nicht. Es ist aber wahrscheinlich, daß die von MAURACH [606], MÜLLENSIEFFEN [607] und anderen gegebenen Wärmestrombilder (Abb. 25) mit einer effektiven Nutzwärme für die Glasbildung von 12,8 bzw. 10,8% der gesamt aufgewendeten Wärme

in großen Zügen auch für die Emailschnelzöfen gelten. Die weitaus größte Verlustquelle (40 bzw. 67%) ist die Strahlung des Ofens. Man

kann diesen Strahlungsverlust durch Isolierung mit Diatomeenerde („Sterchamol“ usw.) oder Kieselgur stark vermindern, und es besteht auch eine reiche Literatur über diese Isolierung der Brenn- und Schmelzöfen [608]. Vorstehende Abbildung 26 gibt einen Vergleich der notwendigen Stärke eines Ofenmauerwerks mit und ohne Isolierung. Durch die Ersparnis an Mauerwerk, schwächere Fundamente und besonders durch den um $\frac{1}{3}$ seines Wertes verminderten Strahlungsverlust des Ofens sind die Mehrkosten für Isolierung in einigen Betriebsmonaten eingebracht. Der Wärmeverlust durch die Abgase beträgt nach den SANKEY-Diagrammen rund 30% der Gesamtwärme. Der Kohlenverbrauch je Kilogramm Email dürfte bei etwa $0,5 \cdots 0,7$ kg liegen. Die in der Emailindustrie gebräuchlichen Schmelzöfen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Tiegelöfen. Sie sind nur noch für Schmuckemails im Gebrauch, die vor Berührung mit Flammgasen geschützt werden müssen. Geschmolzen wird durchweg in Lochtiegeln, und man hat dabei sogar die Möglichkeit, kontinuierlich zu arbeiten. Als Brennstoff dient heute wohl ausschließlich Leuchtgas. Der Wärmewirkungsgrad dieser Öfen kann nach OTREMBE [609] mit etwa 7% angenommen werden.

2. Wannöfen. Er hat heute kaum noch Bedeutung, so daß sich seine Beschreibung erübrigt. Die Leistung eines Ofens von 130/200 cm Bodenfläche soll pro Stunde 150 kg Blechemail ausmachen, bei einem Brennstoffaufwand von $0,4 \cdots 0,7$ kg je kg Email. Lebensdauer etwa 2000 Schmelzen zu je 400 kg.

3. Der rotierende Schmelzofen. Abb. 27 gibt die Anlage eines solchen Ofens nach dem Werkphoto der Firma Dr. SCHMITZ & APELT 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 besteht entweder aus feuerfestem Mauerwerk aus Spezialsteinen, oder bei den neueren Ausführungen aus kieselsäurereicher Stampfmasse. Die Montage und Inbetriebsetzung eines neuen Ofens oder eines neu eingesetzten Ofenfutters hat KARMAUS [610] sehr eingehend beschrieben. Eingefüllt wird die Schmelzcharge in den auf etwa 1000° erhitzten Ofen bei abgestellter Flamme. 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 etwa $10 \cdots 20$ Minuten

dauerndes weiteres Rotieren sehr schnell die vollständige Durchmischung der Schmelze. Die Schmelzdauer für etwa 200 kg gewöhnliches Blechemail (etwa 250 kg Versatz) beträgt bei einem rotierenden Ofen etwa 60···80 Minuten. Der Verbrauch an Öl beträgt für 100 kg Email etwa 16···20 kg, je nach der Schmelzbarkeit des Versatzes, der Kraftverbrauch je nach Größe des Ofens 0,8···3,0 PS. Nach vergleichenden Versuchen, die VIELHABER [611] 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 übersteigen-

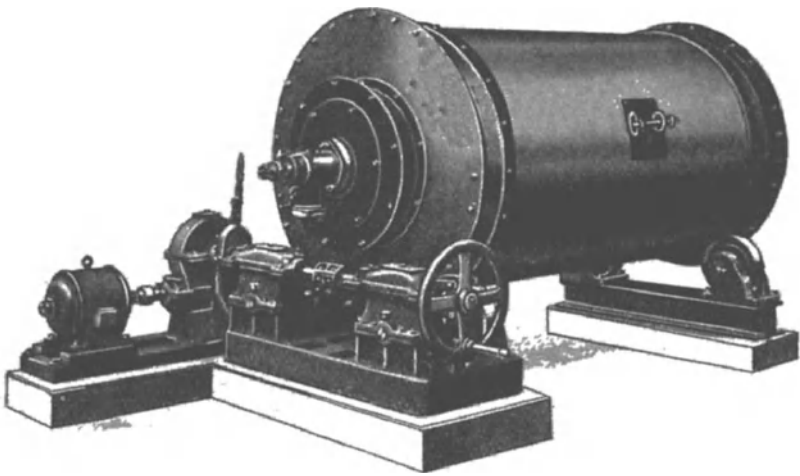


Abb. 27. Rotierender Emailschmelzofen nach Dr. SCHMITZ (Werkphoto).

den höheren Brennstoffaufwand erfordert. Gegenüber dem Kohleverbrauch im Wannofen berechnet JAESCHKE [612] beim ölgefeuerten rotierenden Schmelzofen eine Brennstoffersparnis von 32%. Auch bleihaltige Flüsse können in solchen rotierenden Ölöfen gefahrlos erschmolzen werden. Der Ölverbrauch für solche Emails stellt sich auf ungefähr 12···16 kg je 100 kg Email entsprechend der leichteren Schmelzbarkeit dieser Flüsse. Die Lebensdauer eines Ofenfutters beträgt 1200···1400 Chargen zu je 200 kg, bei den etwas niedriger schmelzenden Puderemails etwa 2000 Chargen [613].

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···1½ 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. An sonstigen mechanisch bewegbaren Ofentypen wird noch ein kippbarer Ofen für feine Kunstemails mit Öl- oder Leuchtgasfeuerung [614], ferner ein kontinuierlicher Schmelzofen [615] beschrieben. Dieser kontinuierliche Ofen hat in erster Linie für die Großfabrikanten von Emails zum Verkauf Interesse. Seine Leistung soll nach Angaben von Dr. SCHMITZ je nach Größe 5···45 t Granalien je Tag betragen. Er eignet sich also nur für Großemailierwerke bzw. für Werke, die den Verkauf von Granalien betreiben.

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 geschieht in diesen Fällen durch Aufgießen auf gekühlte polierte Stahlplatten oder Formen aus zunderfreiem Stahl bzw. Nickel. Das Granulieren [616] erfolgt unter dauerndem Wasserzufluß in Wannen, Trögen oder gemauerten Gruben, deren Wände verkachelt sind und deren Boden eine eingelegte Platte aus Monelmetall bildet. Man erhält so vollständig reine Granalien frei von jeder Verunreinigung durch Holz oder Metall. Dies ist insbesondere für Pudergranalien wichtig. Von der Menge des Wassers, von seiner Temperatur und von der Stärke des zufließenden Emailstrahles hängen Größe und Härte der Granalien und damit ihre spätere Vermahlfähigkeit wesentlich ab. Die Granalien der Emails für Naßauftrag werden meist ohne besondere Trocknung in Holzsilos mit Siebböden aufbewahrt, nur Pudergranalien werden vor der weiteren Verarbeitung getrocknet. Das Trocknen geschieht manchmal noch in etwas trüber Weise in allen möglichen Ausschußgegenständen an den verschiedensten warmen Orten des Emailierwerkes. Richtiges, sauberes und rationelles Trocknen erfolgt am besten in ausgemauerten (Porzellansteine) oder mit Monelmetall ausgekleideten Trockentrommeln mit filtrierter Warmluft, wie es KERSTAN [617] beschrieben hat. Auch ein Vorschlag, Pudergranalien auf einem Sieb unmittelbar in der Abfallwanne mit heißer Preßluft zu trocknen, ist gemacht worden [618] und sicher auch anwendbar, wenn die Trockenluft filtriert und staubfrei gemacht wird. Er bietet den Vorteil, daß kein Transport mit eisernen Werkzeugen vorgenommen werden muß und keine Verschmutzung eintritt. Die von amerikanischer Seite [619] vorgeschlagene Granulierung im Luftstrom hat sich nicht einzuführen vermocht. Auch von einer praktischen Anwendung eines patentierten Walzenkühlverfahrens hat man noch nichts gehört.

4. Das Mahlen der Emails.

Das Mahlen der Granalien wird bei den Puderemails und den aufzupudernden Majolikaemails nach dem Trocken-, bei allen Naßemails nach

dem Naßmahlverfahren vorgenommen. Bei diesem werden außer den Granalien noch 35···40% Wasser, 6···8% Ton, bei den Deckemails die Trübungsmittel bzw. Farbkörper und bei den Grundemails die Mühlenzusätze (Quarz usw.) [620] auf die Mühle gegeben. Grundemails erhalten ferner noch Beigaben von 0,5···1% Soda oder Borax sowie häufig von einem Rostschutzmittel (z. B. Rostex), um bei langsamem Trocknen des Grundes das Rosten des Eisens zu verhüten. Bei Deckemails kommt oft auch ein Zusatz von 0,5···1% MgO mit zur Vermahlung. Über die zur Naß- und Trockenmahlung verwendeten Mühlentypen hat KLAR [621] eine sehr vollständige Zusammenstellung gegeben. Für die Emailindustrie kommen nur Mühlen in Frage, bei denen eine Berührung der Flüsse mit Metallen, besonders Eisen, nicht stattfindet. Vereinzelt werden auch heute noch die alten Block- und Schleppmühlen besonders zur Naßmahlung des Emails verbraucht, in der Hauptsache hat sich aber die Trommel- (Kugel-) Mühle durchgesetzt.

Die allgemeinen Gesetze des Mahlens wurden hauptsächlich für die Trockenmahlung entwickelt und zwar vorzugsweise von MARTIN [622], ANDREASEN [623] sowie von ROSIN und RAMMLER [624]. Letztere fanden für die Kornverteilungskurve (Kennlinie) den allgemeinen Ausdruck: $R = 100 \cdot e^{-b x^n}$, wobei b und n Materialkonstanten und R den jeweiligen Siebrückstand $>$ Korngröße x bedeutet. Für die zur Mahlung aufzuwendende Gesamtenergie gilt das RITTINGERSche Gesetz [625], nach welchem die Zerkleinerungsarbeit der Oberflächenzunahme des Mahlgutes proportional ist ($A = c \cdot \Delta O$).

Von besonderer Wichtigkeit ist für die Praxis die Kenntnis der für die Trommelmühle zulässigen höchsten Umdrehungszahl. Für diese hat HELM [626] die Beziehung abgeleitet $n = 34,17/\sqrt{d}$, wobei n die Umdrehungszahl, d den Durchmesser der Mühle (in Metern) bedeuten. In der Praxis wählt man meist eine etwas kleinere und günstigere Umdrehungszahl, die zwischen $n = 28 \cdot \cdot 32/\sqrt{d}$ schwankt. Bei der Naßmahlung ist die Frage der günstigsten Umdrehungszahlen theoretisch noch nicht völlig geklärt. Nach Angaben von MELLOR und ANDREASEN liegen sie bei $23,8/\sqrt{d}$ bzw. $36/\sqrt{d}$. Prüft man die Formeln an der Tabelle 38, sowie an den von VIELHABER [627] gegebenen Daten nach, so ist zu ersehen, daß kleine Mühlen der Formel von ANDREASEN, große mehr der Formel von MELLOR gehorchen. Das sichere Kennzeichen, daß eine Mühle mit der richtigen Umdrehungszahl läuft, ist das kräftige Geräusch beim Mahlen.

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 und fugenlos vermauert werden können [628]. Gelegentlich

werden auch noch andere keramische Massen als Mühlenfutter empfohlen. So soll die Haltbarkeit gebrannter Steatitmassen die dreifache eines Silexfutters betragen [629]. Ein Vorschlag von DORST [630], Gummi zur Auskleidung der Mühlen zu verwenden, hat sich trotz der Eignung und Bewährung infolge der Kosten des Materials nicht durchsetzen können. 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 der geringen Mahlwirkung wegen nicht. Sie greifen auch das Mühlenfutter stark an, wodurch das Email durch abgeschlagene und vermahlene Bruchstücke unter Umständen rauh und matt wird, oder Schwärme von Schmutzpunkten zeigt. 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 Mahlflächen dienen, größer, die Leistung der Mühlen wird erhöht und der Kraftbedarf verringert. Das Gewicht der Flintsteine resp. der Porzellankugeln soll das Gewicht des Mahlgutes bei kleineren Mühlen um mindestens 10%, bei größeren um 20% übersteigen, noch höhere Zahlen gibt KLAR an. 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. 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. Nach TWELLS hält ein Quarzitfutter etwa 2 Jahre, Futter aus Sillimanit 4 Jahre, aus Gummi 6 Jahre. Das Verlegen des Futters soll engfugig und mittels Zementmörtel erfolgen.

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 Mahlfläche. 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. Neben Mühlengröße, Steingewicht usw. ist der Füllungsgrad der Mühle auf Kraftverbrauch, Mahlwirkung und Abnutzung der Mühle von Ein-

fluß [631]. Als Grundsatz für richtige Mühlenfüllung gilt, daß die Trommel 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. Das Ergebnis ist meist ein mattes Email, das große Mengen abgemahlten Futters und Steinsplitter enthält. Der Kraftverbrauch einer Mühle mit unvollständiger Füllung ist ein höherer als bei richtiger Füllung. 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 Zerkleinerung hat den Vorteil, daß das dicke Mahlgut besser an der Mahlbahn haftet, der Wirkung der Steine also noch mehr ausgesetzt ist. Die erforderliche Kraft ist höher als bei Mahlungen mit mehr Wasser, doch ist die Dauer 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. Auch der Mahltemperatur wird in neuerer Zeit sehr viel Beachtung geschenkt [632]. Nach NOBLE und LINDSEY [633] soll sie so niedrig wie möglich gehalten werden. Unter Umständen sind die Mühlen im Sommer durch Berieselung zu kühlen.

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

Tabelle 39.

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 Stunden etwa kg	40	120	750	1400
Trommelinhalt Liter	90	180	1900	3600
Steingewicht etwa kg	50	130	900	1600

Eine sehr lehrreiche Zusammenstellung der Leistung verschiedener Mühlen in bezug auf den günstigsten Wirkungsgrad und die dadurch erwachsenden Mahlkosten hat LINKE [634] gegeben, die darauf hinausläuft, daß ungeeignete und falsch dimensionierte Mühlen nicht nur in der Leistung gegenüber richtig bemessenen zurückbleiben, sondern auch erheblich höhere Mahlkosten bedingen. Die Vorschriften über die Mahldauer der einzelnen Emails lauten meist auf Einhaltung einer bestimmten Zeit. Neuerdings ist man von diesen Vorschriften abgegangen und schreibt die Anzahl der Mühlenumdrehungen vor, die man durch Zählwerke bestimmt [635]. Der Mahlverlust an Granalien beträgt bei den verschiedenen Emails etwa 2 % [636]. Sowohl für die Trockenmahlung, wie auch für die Naßmahlung hat man für große Leistungen kontinuier-

liche Mühlen konstruiert, die naturgemäß auch nur für Großemaillierwerke in Frage kommen [637]. Das Mahlen der Kunstemails erfolgt durchweg in Laboratoriums-Mahlbüchsen und Mahltrommeln von etwa 1···10 Liter Inhalt. Der Mahlvorgang in solchen Mühlen hängt nach den Versuchen von KRUG und SCHWANDT [638] ab vom Gewicht und der Größe der Mahlkugeln, sowie innerhalb gewisser Grenzen auch von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Mühle. Dagegen ist die Menge des Mühlenwassers von geringerem Einfluß auf die Mahldauer. Dieselbe ist dem Gewicht des Mahlgutes und seiner ursprünglichen Korngröße nahezu umgekehrt proportional. Kleine Emailproben (50···100 g) für Laboratoriumsversuche lassen sich in der BLOCH-ROSETTI-Mühle [639] innerhalb 15···30 Minuten auftragsfertig mahlen.

Die Mahlfinheit der Emails kann bestimmt werden durch Siebanalyse, Schlämmanalyse und Absetzanalyse. Die erstere umfaßt zwischen den Sieben 3600···10000 M/cm² die Korngrößen von 160 bis 60 μ [640]. Durch die Schlämmverfahren nach SCHULTZE-HARKORT [641] oder SCHÖNE wird die Spanne zwischen 60···20 μ (nach LORENZ bis 8 μ) überbrückt und die Korngrößen unter 20 μ lassen sich durch die (statische) Sedimentationsanalyse auf Grund des LADENBURG-STOKESSchen Gesetzes bis auf etwa 1 μ unterteilen. Unter der Annahme der Kugelgestalt für die fallenden Teilchen berechnet sich der Halbmesser r des Emailkorns in cm aus der Fallgeschwindigkeit v (cm/sec) nach der Gleichung:

$$r = 3 \sqrt{\frac{\eta \cdot v}{2g \cdot (s_k - s_f)}}.$$

Nach der von ANDREASEN für würfelförmige Teilchen abgeänderten Formel erhält man die Kantenlänge R des Emailwürfels in μ zu:

$$R = 141 \sqrt{\frac{h \cdot \eta}{t(s_k - s_f)}} \quad [642],$$

wobei η die Viskosität des Wassers (0,0102), h die Fallhöhe in cm, t die Zeit in Minuten, g die Erdbeschleunigung in cm, s_k das spezifische Gewicht der Emailteilchen und s_f das spezifische Gewicht des Wassers (0,998) bedeuten. Eine Reihe von Apparaten steht für die Sedimentation zur Verfügung, das WIEGNER-LORENZsche Fallrohr, die KÖHNSche Pipette, der Pipettenapparat nach ANDREASEN u. a.

In der Emailindustrie wird meist die Siebanalyse [643] benützt, obwohl sie zwischen den obenerwähnten Sieben selbst bei feingemahlten Deckemails höchstens 20···30% des gesamten Korns ausscheidet. Die in der industriellen Praxis meist eingeführte wesentlich gröbere „Pemco-Probe“ [644] erfaßt vielfach sogar nur eine Menge von 5% des Emailgewichtes (über 100 μ), von der man dann auf die restlichen 95% bis zu Korngrößen von 1 μ Schlüsse zieht! Die Voraussagen aus der Pemco-Probe gehen daher manchmal an dem praktischen Verhalten des

Emails ziemlich weit vorbei, wenn auch die Probe in anderen Fällen eine gute Richtlinie darstellt. Jedenfalls ist sie für einen exakten Vergleich der Mahlfeinheit verschiedener Emails nicht genügend. Die normalen Pemco-Rückstände auf Sieb 60 (3600 M/cm²) betragen nach KARMAUS für verschiedene Emailarten: Gußfrittegrund 18···22 g, Weißemail für Stahlblech 8···12 g je Meßgefäß (50 cm³). An anderen Orten [645] werden aber auch niedrigere Zahlen genannt (Weißemail für Stahlblech 1···2 cm³, Blechgrundemail 8···10 cm³). Wesentlich höhere Feinheiten der Emails sollen beim Brennen im kontinuierlichen Ofen günstig sein [646]. Den Korngrößenaufbau eines Grundemails haben MEURES und ZSCHIMMER [647] sowie KLÄRDING [648], den eines weißen Deckemails DAWIHL [649] gegeben (s. Tabelle 40). Die Siebanalysen einer Reihe von verschiedenen lang gemahlene Emails hat HADWIGER [650] tabellarisch und in Schaubildern zusammengestellt. Nach POSTE [651] sollen die Kornverteilungskurven großer und kleiner Mühlen sich ähnlich sein, so daß man also bei gleichem Siebrückstand und gleichem Email auf praktisch gleiche Kornverteilung im Mahlgut schließen kann.

Tabelle 40.

Grundemail		Deckemail	
Korngröße μ	Grundemail %	Korngröße μ	Deckemail %
—	Pemco- —	> 400	Pemco- 0,2
> 160	Rück- 1,5	200···400	Rück- 0,2
120···160	stand 20,4	100···200	stand 4,6
90···120	20,0	60···100	17,2
60···90	5,0	20···60	19,0
40···60	11,2	7···22	22
30···40	7,9	4···7	15
20···30	12,2	1···4	8
< 20	21,8	< 1	14

Bei der Tabelle ist zu beachten, daß beide Zahlenreihen nur ungefähr vergleichbar sind, weil die Werte bei Grundemail durch Schlammung, die bei Deckemail durch Sedimentation erhalten sind. Die Feinheit der Mahlung ist bei verschiedenen Emails ganz verschieden. Grundemails werden im allgemeinen gröber gemahlen, weil die Schmelzung sich bei diesen grob gemahlene Emails langsamer vollzieht, also einer genügend starken Haftsichtbildung Vorschub leistet. Dieselbe dürfte bei einer bestimmten Heterogenität der Korngrößen ihr Optimum erreichen (vgl. S. 140). Bei Deckemails ist dagegen die Mahlfeinheit beträchtlich höher. 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. Borsäurefreie Emails sind stets merklich gröber

zu mahlen, als die entsprechenden borsäurehaltigen Flüsse [651 a]. Mit fortschreitender Mahlung verschwinden die gröberen Anteile ($> 20 \mu$), die mittleren Fraktionen bleiben sich nahezu gleich, die Fraktionen $< 4 \mu$ nehmen beträchtlich zu [652]. Bei zu feiner Mahlung kommt es zu Störungen beim Auftragen, Trocknen und Brennen. Die Emails rollen sich auf und zeigen Neigung zu Wabenstruktur und Reißbildung. Sehr fein gemahlen — ohne daß Reißen zu befürchten ist — werden borfreie Emails für Gastrüber. Die Form der Teilchen bei der Naßmahlung auf der Trommelmühle ist nach SHENTON [653] eine unregelmäßige und vieleckige. Der gemahlene Emailschlicker stellt eine schwerflüssige Masse von etwas unterschiedlichem spezifischem Gewicht dar. Dasselbe beträgt bei Blechgrundemail $1,55 \cdots 1,75$, bei Deckemail für Stahlblech $1,80 \cdots 1,90$, bei Gußnaßemail (ohne PbO) $1,80 \cdots 1,90$. Bei stark bleihaltigem Schlicker liegt das spezifische Gewicht bei $2,20 \cdots 2,40$. Der Feinheitsgrad (Rückstand/100 cm^3 Schlicker auf DIN-Sieb 0,075 = 6400 M/cm^2) liegt bei den ersten zwischen $7 \cdots 20 \text{ g}$, bei Deckemail für Blech zwischen $4 \cdots 7 \text{ g}$, bei den letztgenannten Emails zwischen $2 \cdots 6 \text{ g}$. Emailschlicker wird meist durch ein Trichtersieb aus der Mühle ausgelassen, seltener durch Preßluft ausgedrückt.

5. Die Aufbewahrung und das Altern des Emailschlickers.

Die nach beendeter Naßmahlung von der Mühle kommende Email-suspension, „Schlicker“ oder manchmal auch „Schlempe“ genannt, kann wohl in der Regel unmittelbar verarbeitet werden, doch ist es vorteilhaft, sie zum mindestens $2 \cdots 3$ Tage ruhen, „altern“ zu lassen. In manchen Werken wird diese Alterungszeit noch weiter ausgedehnt. In dieser Zeit setzen sich die auf der Mühle bereits begonnenen Vorgänge fort: 1. Die Auslaugung der Emails durch das Wasser des Schlickers und 2. Ausbildung der Kolloide und Einwirkung der ausgelaugten Elektrolyte auf diese Kolloide. Über die Auslaugung der suspendierten feinen Emailteilchen sind wir durch die Arbeiten von COOK [654] sowie von DANIELSON [655] und schließlich von COOKE [656] genau unterrichtet. COOK hat bei einer Fritte von $34,78\%$ Feldspat, $21,26\%$ Quarz, $13,79\%$ B_2O_3 , $8,92\%$ Na_2O , $7,09\%$ Na_2SiF_6 , $7,09\%$ Kryolith, $4,72\%$ CaF_2 und $2,36\%$ Sb_2O_3 eine Auslaugbarkeit von $1,76\%$ Natriumborat = 84% der gesamt im Wasser gelösten Glasbestandteile gefunden. Diese hohe Auslaugbarkeit führte beim langsamen Trocknen zur Abscheidung von Boraxkristallen und zu Nadelstichbildung im Email. Die Auslaugbarkeit einiger Flüsse für verschiedene Techniken zeigt die folgende Tabelle von DANIELSON. Auch die COOKESchen Zahlen bewegen sich in der gleichen Größenordnung. Danach löst das Mühlenwasser vorzugsweise Na_2O und B_2O_3 in einem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ von $1,40 \cdots 2,0$ bei Weißemail für Stahlblech, $1,0 \cdots 1,3$ bei Weißemail für Guß und $2,5 \cdots 7,7$

Tabelle 41.

Email Nr.	Zusammensetzung %									Auslaugung mg/100 cm ³					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	KNaO	Kryol.	CaF ₂	NaSHO ₃	ZnO	PbO	BaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Bor. a. Borax Krist.	Übersch. Na ₂ O	$\frac{Na_2O_3}{B_2O_3}$
1	39,5	5,5	11,7	13,3	15,0	7	8	0	—	—	241	161	439	170	1,50
3	39,5	5,5	8,7	13,3	12,5	7	8	5,5	—	—	158	100	273	114	1,58
6	44,9	4,2	8,7	12,2	12,5	4	8	5,5	—	—	148	106	289	101	1,40
7	40,4	5,5	8,7	15,4	12,5	4	8	5,5	—	—	133	78	212	99	1,70
10	40,6	3,8	8,7	13,9	12,5	4	8	8,5	—	—	149	100	273	105	1,49
11	24,6	2,8	9,3	11,5	10,4	3,2	5,2	8,2	16,8	8	195	150	410	129	1,30
12	24,6	2,8	9,3	8,5	10,4	3,2	5,2	8,2	19,8	8	167	160	436	91	1,05
13	55	4	4	16	4	3	8	—	6	—	277	36	98	261	7,7
15	55	2	4	16	8	3	8	—	4	—	130	53	144	107	2,5

1...10 Stahlblech-Deckemails; 11...12 bleihaltige Gußnaßemails; 13...15 Spezialemails.

bei borsäurearmen Spezialemails. Na₂O ist stets in erheblichem Überschuß vorhanden. Seine Konzentration kann bis 2,5⁰/₀₀ (Vol.) ansteigen. Dieses aus der Fritte ausgelaugte Soda-Borax-Gemisch bedingt nach DIETZEL und MEURES [657] auch die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit des ungebrannten Emailauftrages. Ferner hat es einen beträchtlichen Einfluß auf die Auftragsfähigkeit des Schlickers und das Rosten der Eisengrundlage. Auch die Höhe der Mahl- und Alterungstemperatur und die Feinheit der Mahlung ist dabei von großem Einfluß. Erstere liegt zweckmäßig bei 20...40⁰ und soll 58⁰ nicht übersteigen. Die Eigenschaften des Emails werden außer durch das Verhältnis Na₂O/B₂O₃, welches die Menge des freien Alkalis und damit den p_H-Wert des Schlickers reguliert, auch noch durch die Art und Menge der anwesenden Kolloide bestimmt [658]. Als solche sind Ton, die Trübungsmittel, Kieselsäure (und von Kieselsäure umhüllte Emailteilchen), Aluminiumoxyd, Magnesiumkarbonat zu nennen. Die Menge der ausgelaugten Elektrolyte hängt ab von der Temperatur des Mahlens und der Alterung, scheint aber nach den neuesten Messungen von LEWERTH und DIETZEL von der Kornfeinheit der Emails weitgehend unabhängig zu sein.

Die Einwirkung der Elektrolyte auf den Emailschlicker besteht im Zusammenwirken der aus dem Email ausgelaugten Alkalien und Neutralsalze auf die vorhandenen Kolloide. Ton stellt ein negatives Kolloid dar, das infolge seiner elektrischen Ladung die Neigung zur weitgehenden Verteilung besitzt, die durch Aufladung mit OH' noch verstärkt werden kann. Schlicker mit OH'-Konzentration von etwa 1...2⁰/₀₀ sind sehr flüssig, „laufen“. Mit höherer OH'-Konzentration tritt eine kräftige Ansteifung ein. Ein solcher Fall ist wohl bei schlecht durchgeschmolzenen Emails mit hoher Alkalilöslichkeit denkbar. Andererseits findet aber durch Kationen H', Na', K', Ca'', Mg'' eine kräftige Abschwächung

der negativen Ladung des Kolloids und damit eine Ballung der Tonteilchen statt, welche dem Schlicker die zum Auftrag nötige steife Beschaffenheit verleiht. Die Versteifung setzt oberhalb einer bestimmten Konzentrationsschwelle der Salze ein, wobei nach der SCHULZE-HARDYSchen Regel dieser Schwellenwert um so niedriger liegt, je höherwertiger das Kation ist. In ähnlicher Weise wie auf den Ton wirken sowohl OH' wie auch die verschiedenen Kationen auf die übrigen Kolloide des Schlickers, ja es wird sogar von COOK behauptet, daß diese Wirkung für die Konsistenz des Schlickers wesentlicher sei als die Elektrolytwirkung auf Ton. Auf eine kräftige Beeinflussung der Fließeigenschaften des Schlickers läuft in der Regel auch die Härte des Wassers hinaus, dessen Gehalt an Ca'' und Mg'' meist sehr versteifend wirkt. Die Beschaffenheit der Schlempe wird zum Teil auch heute noch nach dem Gefühl eines erfahrenen Meisters oder Aufträgers bestimmt, aber in keinem ordentlichen Emailierwerk fehlt ein Viskosimeter, wenn auch einfachster Art zur laufenden oder wenigstens gelegentlichen Kontrolle der Zähflüssigkeit des Schlickers. Man unterscheidet drei Arten der Viskosimeter: 1. Ausflußviskosimeter, 2. Einsinkviskosimeter; 3. Rührviskosimeter. Von Bedeutung sind in der Emailindustrie nur die beiden ersten. Für die Viskosität reiner Flüssigkeiten und echter Lösungen im absoluten Maß gilt das HAGEN-POISEUILLEsche Gesetz: $\eta = \pi \cdot r^4 \cdot p \cdot t / 8 \cdot l \cdot Q$, wobei r den Radius der Kapillare, p der hydrostatische Druck, l die Rohrlänge und Q die Ausflußmenge und t die Ausflußzeit bedeuten [659]. Die Ausflußviskosimeter (s. Abb. 28) für den Emailschlicker sollen sich dagegen auf die BINGHAMsches Gesetze [660] gründen, wonach die Suspensionen mehr oder weniger plastische feste Körper darstellen mit bestimmtem Anlaßdruck (yield value) und verschiedener Neigung der Fließkurven. Das Verhältnis zwischen der Menge der ausfließenden Suspension und der wirkenden Kraft in Dyn stellt angenähert eine Gerade dar, welche als „Beweglichkeit“ (mobility) bezeichnet wird. Eine Reihe von Bestimmungen nach dieser Methode haben RIEKE und TSCHESCHWILI [661] an Glasuren durchgeführt, und die Beschränkungen festgestellt, der diese Methode unterliegt. Es ist nach diesen Messungen anzunehmen, daß sie für die sehr unplastischen Emailschlicker genaue Werte ergibt. Besondere Ausführungen dieser Ausflußviskosimeter werden in der Literatur [662] mehrfach beschrieben. Zu dieser Gruppe von Viskosimetern gehört auch das von SCHMID [663]

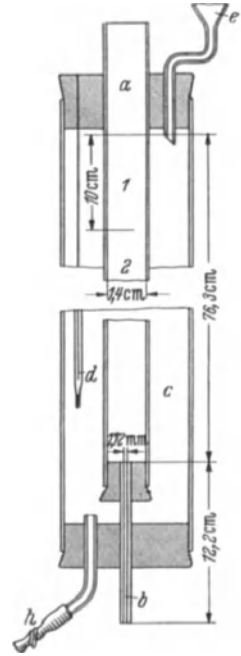


Abb. 28. Viskosimeter nach BINGHAM.

abgeänderte Instrument nach MALLISON, das sich in seiner Einfachheit auch für Emailschlicker eignet: In Fließbrinnen, deren eines Ende als Becher von 5 cm³ Inhalt ausgebildet ist, läßt man unter 30° Neigung den Schlicker ablaufen und bestimmt die Ablaufzeit (Fließzahl). Er ist dann gut auftragfähig, wenn er eine bestimmte an einem Vergleichschlicker festgestellte Fließzahl (z. B. 2···3) hat. Von den Einsinkviskosimetern werden die Kugelfallviskosimeter, sowie das aus der Anstrichtechnik übernommene Mobilometer nach GARDENER [664] anscheinend in Amerika viel benützt. Bei ersteren sinkt eine Kugel mit einer je nach der Viskosität der Schlempe größeren oder geringeren Geschwindigkeit, durch die Emulsion. Die Sinkgeschwindigkeit hängt mit der Viskosität des Schlickers (im absoluten Maß) durch das STOKES-LADENBURGSche Gesetz [665] in der schon S. 187 angegebenen Weise zusammen. Ob ein neuerdings vorgeschlagenes Kugelfallviskosimeter [666] von besonderer Empfindlichkeit bereits Anwendung gefunden hat, ist unbekannt. Beim GARDENER-Mobilometer sinkt eine vielfach durchbohrte Kolbenscheibe unter dem Einfluß eines Gewichtes auf den Boden des mit Schlicker gefüllten Zylinders und es wird die Zeit bestimmt, welche zum Durchlaufen der Sinkstrecke notwendig ist. Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse wird die Fließgeschwindigkeit als Ordinate, die Belastung als Abzisse aufgezeichnet. Dabei ergeben sich wieder BINGHAMSche Kurven, die einen Schnittpunkt mit der Abzisse (Anfangsdruck) und einen nahezu geradlinigen Verlauf aufweisen [667]. In der Emailpraxis hat man naturgemäß an Messungen der Viskosität im absoluten Maß wenig Interesse. Viel bedeutungsvoller sind die Vergleichsmessungen gegenüber einem als Normale betrachteten Schlicker. Dieser er ist dann gut auftragfähig, wenn er die gleiche oder angenähert gleiche Ausflußzeit eines Normalschlickers besitzt, bzw. wenn der Stempel des Gardener Mobilometers in der gleichen Zeit den Schlicker durchsinkt, die er bei einem Normalschlicker benötigt.

Die Beschaffenheit einer Emailsuspension wird meist nur im Sinne einer Ansteifung zu beeinflussen versucht. Um eine stärkere Verflüssigung zu steifer Schlempen herbeizuführen, genügt in den meisten Fällen Verdünnung mit Wasser. Die Ansteifung eines „laufenden“ Schlickers, in der Emailpraxis „Stellen“ genannt, erfolgt bei Grundemails meist mit Soda oder Borax, bei Weißemails mit Salmiak- oder Ammonkarbonatlösung, Bariumchlorid oder Magnesiumsulfatlösung. Bei Farbemails läßt sich keine allgemeine Regel aufstellen. Ein Stellmittel ohne schädliche Nebenwirkungen für alle Emails ist das auf S. 100 erwähnte Kalziumborat. Säurefeste, aber auch andere Emails kann man manchmal vorteilhaft mit stark verdünnter Salzsäure stellen [668]. Als weiteres Stellmittel wird nicht selten Wasserglaslösung benützt. CARTER [669] sowie McINTYRE [670] haben für besonders schwierig zu verarbeitende

Schlicker (säurefeste Emails) das Natriumaluminat als wirksames Stellmittel vorgeschlagen. Die Wirkung der Stellmittel ist nicht ganz einheitlich. Salzsäure, Ammonchlorid und -karbonat erniedrigen die Konzentration verflüssigender OH' , Magnesiumsalze bewirken das gleiche. Das ausfallende Magnesiumhydroxyd oder basische Karbonat fügt außerdem dem Schlicker ein weiteres quellbares Kolloid hinzu, und das Mg'' übt als zweiwertiges Ion eine stark koagulierende Wirkung auf das Tonkolloid aus. Das gleiche gilt für Ba'' . Natriumaluminat hydrolysiert und scheidet nach SIEGERT [671] ein äußerst aktives Tonerdegel ab, das stark absorptiv wirkt. Die gleiche Erscheinung findet auch bei Wasserglaslösung statt. Die Reihenfolge in der Wirksamkeit der Stellmittel ist im allgemeinen an die Wertigkeit des Kations gebunden, doch bestehen wegen der Komplexität der Stellwirkung überhaupt auch von dieser Regel schwerwiegende Ausnahmen [672]. Als wirksamste Stellmittel gelten im allgemeinen Salmiak und Bittersalz.

Das Stellen der Emails sollte nur in Ausnahmefällen notwendig sein und nur von einem erfahrenen Meister vorgenommen werden. Die Stellwirkung ist, wie die Ionenwirkung überhaupt, an eine bestimmte Konzentrationsschwelle gebunden, setzt dann aber z. B. bei Bittersalz ganz plötzlich mit einer übermäßigen Versteifung ein. Nach bestimmter Zeit läßt meistens die Wirkung nach, und es bedarf neuen Stellens. Auf diese Weise kommt es oft zu unzulässig hohen Konzentrationen z. B. an Borax oder Bittersalz. Borax kristallisiert aus, bildet Kristallknoten und später durchgebrannte Stellen im Email, Bittersalz wird vom Fluß nicht zersetzt [673], schwimmt an die Oberfläche des Emails und macht diese matt. Manche Farbemails, wie Feuerrot, Eisenrot, sind sehr empfindlich gegen Stellmittel und werden mißfarbig, andere Farben werden in ihrem Feuer wesentlich erhöht. In unserer Zeit hat man in Amerika auch Versuche mit Vakuumentlüftung beim Grundemailschlicker gemacht. Man will dabei nach STONE und AMERO [674] bessere Haftung und auch andere Verbesserungen erzielt haben.

III. Die Herstellung emaillierter Gegenstände.

A. Die Stahlblechemaillierung.

1. Rohmaterial.

Die Blechemaillierung nahm ihren Aufschwung, seitdem durch die Erfindung des SIEMENS-MARTIN-Ofens (1887) ein Eisen zugänglich wurde, dessen geringer Kohlenstoffgehalt das Tiefziehen, d. h. die leichte Formgebung und die blasenfreie Emailierung möglich machte. Ein gut ziehbares und emaillierfähiges Stahlblech enthält an Verunreinigungen $< 0,1\%$ C, $< 0,5\%$ Mn, $< 0,05\%$ P, $< 0,05\%$ S, Spuren Si. Im

Eisen/Kohlenstoff-Diagramm stellen diese „Stähle“ untereutektoide Legierungen, bestehend aus den Gefügebestandteilen α -Ferrit und Perlit dar (Abb. 29). Kohlenstoffarme, ja sogar -freie Stähle werden besonders in Amerika, aber auch in Europa, z. B. als „Armco-Eisen“, für verwickelt geformte Stücke verwendet. An Stelle des Kohlenstoffs enthalten sie meist Spuren von FeO. Nennenswerte Schwankungen in der Zusammensetzung zeigen sie kaum [675], stellen also einen ausgezeich-

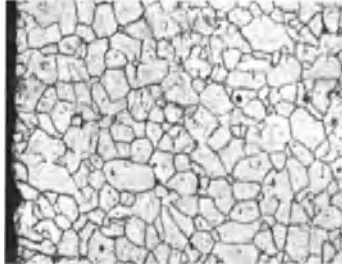


Abb. 29. Emaillierfähiges Stahlblech mit niederm Kohlenstoffgehalt und überwiegend ferritischem Gefüge (nach v. SCHWARZ).

neten Rohstoff dar. Je nach der Stärke der Stahlbleche unterscheidet man als Handelsmarken: 1. Grobbleche (> 5 mm), 2. Mittelbleche ($3 \cdot \cdot 5$ mm), 3. Feinbleche (< 3 mm).

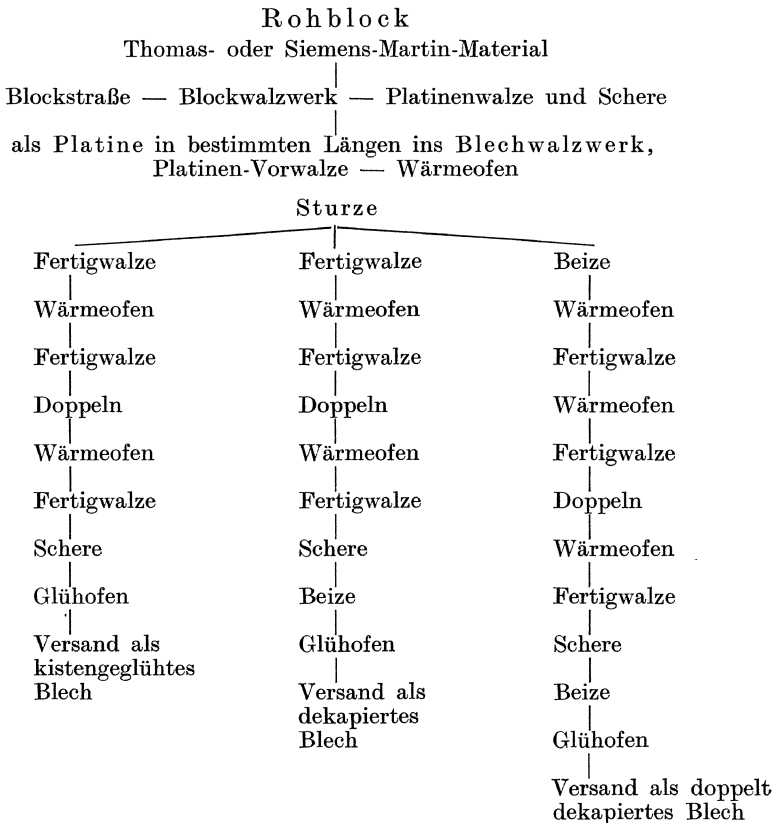
Die hauptsächlich verwendeten Feinbleche sind aus der nachfolgenden Tabelle (aus Normblatt DIN 1541 Bl. 2) [676] zu ersehen.

Tabelle 42.

Blechedicke Nennmaß	Blechlehre Nr.	Blechedicke Nennmaß	Blechlehre Nr.	Blechedicke Nennmaß	Blechlehre Nr.
0,18	32	0,5	24	1,38	16
0,2	31	0,56	23	1,5	15
0,22	30	0,63	22	1,75	14
0,24	29	0,75	21	2	13
0,28	28	0,88	20	2,25	12
0,32	27	1	19	2,5	11
0,38	26	1,13	18	2,75	10
0,44	25	1,25	17		

Rohstoff für die Emailindustrie sind meist die Feinbleche $0,5 \cdot \cdot 1$ mm für Geschirre, $1 \cdot \cdot 2$ mm für Schilder, Herd- und Küchenschrankteile, Mittel- und Grobbleche bis 10 mm für Tanks. Im Hinblick auf die Vorbehandlung und die Herstellung unterscheidet man: kastengeglühte Bleche (Schwarzbleche), einfach und doppelt gebeizte (dekapierte) Bleche. Davon sind die doppelt dekapierten Bleche für die Emaillierung am wichtigsten. Auch die Verwendung sogenannter „blankgeglühter“ Bleche hat ANDRIEU [677] als Rohstoff für die Stahlblechemaillierung empfohlen.

Im folgenden wird nur das Arbeitsdiagramm für die Herstellung emaillierfähiger Bleche gegeben [678]:



Bezüglich der Einzelheiten in der Fabrikation und der Untersuchung dieser Stahlbleche muß auf die Lehrbücher der Eisenhüttenkunde sowie auf die Literatur [679] verwiesen werden. Für die Emailindustrie wichtig sind neben der Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung des Stahlblechs und der Konstanz seiner Stärke, seine mechanischen Eigenschaften, seine Zerreißfestigkeit ($30 \cdots 35 \text{ kg/mm}^2$), seine Dehnungsfähigkeit ($30 \cdots 38\%$ am Proportionalstab), die Geschwindigkeit seiner plastischen Dehnung in der Wärme und seine Ziehfestigkeit in der Kälte. Für die Bestimmung der Wärmedehnbarkeit haben DIETZEL und MEURES [680] einen sehr einfachen Apparat konstruiert. Eine solche Prüfung vermag jede mit der Zusammensetzung in Verbindung stehende Härte und Unplastizität leicht nachzuweisen [681]. Die plastische Dehnungsfähigkeit in der Kälte gibt ein Maß für die mögliche Ziehtiefe. Die Prüfung erfolgt durch die Messung der Eindringtiefe einer Kugel bis zum Reißen des Stahlbleches.

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 Schlackenein-

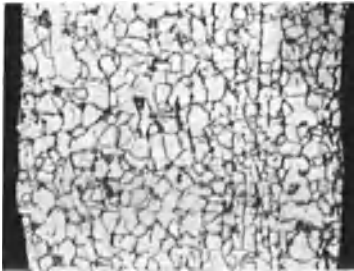


Abb. 30. Stahlblech mit deutlicher Ferrit-Perlit-Zeile und zeilig ausgewalzter Schlackeneinlagerung (nach v. SCHWARZ).

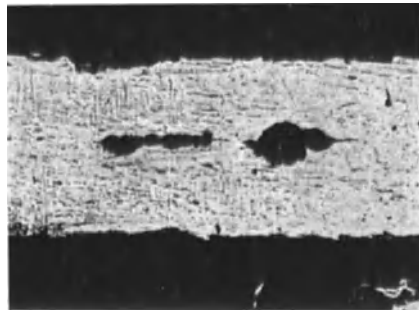


Abb. 31. Stahlblech mit eingelagerter Schlacke in Klumpen und Schwärmen (nach v. SCHWARZ).

schlüsse störend aus. Sie reagieren mit dem Grundemail, machen dieses leichter schmelzbar, bewirken Verbrennung desselben und haben Blasenbildung im Gefolge. Eisenoxydeinschlüsse (bei überblasenem Eisen oder bei zu starker Oberflächenoxydation) wirken in der gleichen Richtung. Nach TAUSSIG [682] setzt eine solche Oberflächenoxydation auch der Beize sehr hohen Widerstand entgegen. Diese Schlacken und Oxydeinschlüsse sind vielfach in Form langer Strähnen ausgewalzt und verursachen Blasenbildung längs dieser Linien. STUCKERT [683] hat solche zeilenförmige Schlackenauswülfungen in Blechen und die dadurch hervorgerufene Blasenbildung gezeigt (Abb. 30 und 31). Gaslunker in größeren Blöcken bleiben bei nicht genügend hoher Walztemperatur bestehen, werden ausgewalzt und führen schließlich zu Blechblasen und Blechdoppelung. Solche Blechblasen führen immer auch zur Blasenbildung im Email. Sie saugen sich, wenn sie durch Poren nach außen münden, mit Beize voll, die sich beim Einbrennen zersetzt und Blasigkeit des Emails hervorruft. Selbst völlig geschlossene Blasen bewirken schwere Störungen, auf die wir noch zu sprechen kommen. Solche

Emailblasenbildung durch Schlacken- und Gaslunker zeigt sich hauptsächlich bei flachen Blechen (Schildern, Herdteilen usw.), weil stärker verformte und gezogene Stücke bei solcher Fehlerhaftigkeit der Bleche schon beim Ziehprozeß infolge Reißens ausfallen. Die beim Walzen entstandene Verschiebung und Verdrehung der Eisenkristalle (z. B. Zeilenstruktur) muß durch Glühen der Bleche wieder beseitigt werden. Erfolgt dieses Glühen oberhalb des sogenannten A_{c_3} -Punktes, so bildet sich im Eisen jene gleichmäßige feinkörnige Verteilung des Ferrits und Perlits aus, welche die Voraussetzungen für eine gute Emaillierfähigkeit bildet. Findet aber das Glühen bei zu niedriger Temperatur statt, so kommen wir in das Gebiet der Rekristallisation des Ferrits. Die einzelnen Ferritkörner wachsen zu großen Kristallen und führen sogar eine Entmischung und Entartung des Eutektoids Perlit herbei. Der verbleibende Zementit bildet sich dann in Form strahlenförmiger Kristalle aus und wird als Korngrenzenzementit bezeichnet (Abb. 32). Solche Rekristallisation tritt bei kohlenstoffarmem Eisen besonders dann ein, wenn der Kaltverformungsgrad beim letzten Walzstich etwa $10 \cdots 12\%$ beträgt. Rekristallisierte Bleche sind für das Emaillierwerk unbrauchbar. Sie reißen in der Regel schon beim Ziehen. Unterbleibt aber, wie z. B. in der Schilderfabrikation, diese Kaltverformung, so können solche Bleche auch unheilstiftend in den Fabrikationsgang gelangen. Während des Brennens zerfällt der Korngrenzenzementit und die entstehende Kohle führt infolge Oxydation zur Blasenbildung. Ferner besteht die große Wahrscheinlichkeit, daß solche Bleche zur Bildung der gefürchteten Fischschuppen Veranlassung geben, wenn dies auch noch nicht mit Sicherheit erwiesen ist. Nach BARDENHEUER und THANHEISER [684] begünstigt nämlich diese Ausbildungsform des Zementits in besonderem Maße die Einwanderung des Wasserstoffs beim Beizen, so daß auch aus diesem Grunde das Entstehen von Fischschuppen und Emailblasen wahrscheinlich ist. Der jährliche Verbrauch der deutschen Emaillierwerke an Blech betrug vor dem Weltkrieg $75\,000 \cdots 80\,000$ t. Der heutige Verbrauch dürfte sich schätzungsweise auf $60\,000 \cdots 70\,000$ t je Jahr beziffern.



Abb. 32. Rekristallisiertes, sehr grobkörniges Stahlblech mit Korngrenzenzementit (nach v. SCHWARZ).

2. Formgebung.

Die Formgebung des Stahlbleches für die Emaillierung erfolgt je nach der Art des gewünschten Gegenstandes in verschiedener Weise. Immer aber soll sie so durchgeführt werden, daß sich die Form den Er-

fordernissen, die das Email stellt, gut anpaßt, daß z. B. scharfe Kanten, an denen das Email durchbrennt, vermieden und durch Rundungen ersetzt werden. Große ebene Flächen sollen durch eingepreßte Profile unterteilt sein, damit das Werfen im Feuer unterbleibt. Gerade die in neuer Zeit zu emaillierenden großen Flächen stellen an Können und Geschmack des Metall- und Emailfachmanns hohe Anforderungen. Der Gebrauch moderner Blechbearbeitungsmaschinen [685], wie Stanzen, Zieh- und Bombiermaschinen, Planierbänke usw., erfordert die Verwendung doppelt dekaptierter Bleche, die Ausmaße der Kaltverformung weiches kohlenstoffarmes Stahlblech. Die Formgebung ausschließlich durch das Ziehen kommt heute nur noch für Teller, flache Schüsseln, Reflektoren in Frage, während bei sehr tiefen Töpfen, Wannen, Eimern usw. die zum Teil tiefgezogenen Böden mit den übrigen Teilen durch Schweißung vereinigt werden. Als Schmier- und Gleitmittel beim Ziehen werden Mineralöle, tierische und pflanzliche Öle, Seifen, Emulsionen usw. benützt [686]. Die Verbindung der einzelnen Teile eines Gegenstandes erfolgt heute ausschließlich durch Schweißung. Man kann selbstverständlich durch „schweißgerechtes“ Konstruieren [687] erheblich an Stahlblech und an Schweißarbeit sparen. Ganze Herde werden bisweilen vor dem Emaillieren verschweißt.

Die Verschweißung erfolgt durch Einschaltung der Schweißstücke in einen Niederspannungsstromkreis durch Rollenkontakte, entlang gewissen Rund- und Längsnähten. Auch Gasschweißung wird manchmal verwendet. Henkel usw. werden durch Punktschweißung angesetzt. Die Schweißung ist vielfach mit Änderungen des Gefüges verbunden, die nach KRAZE [688] durch das Emaillieren wieder rückgängig werden. v. SCHWARZ und GOLDMANN [689] haben sich mit den Emailfehlern befaßt, die besonders an solchen Schweißnähten entstehen. Meist ist es fehlerhaftes Gefüge des Bleches an sich (Korngrenzenzementit, ferner Lunker, Schlacken), die gerade an den Schweißstellen Fehler auslösen. Ist der Schweißstrom zu hoch, so kommt es 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 Fehler 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. Zur Verhinderung solcher Fehler empfiehlt sich die Anwendung von Schweißschablonen [690]. 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 Literatur [691] ausführlich beschrieben.

Um dem Blech die beim Ziehprozeß durch Verlagerung der Eisenkristallite verlorengegangene Weichheit und Dehnbarkeit wiederzugeben, wird es ebenso wie nach dem Walzprozeß ausgeglüht. Sehr kohlenstoffarme Stahlbleche lassen eine ganze Anzahl von Zügen zu, ohne daß es einer Zwischenglühung bedarf [692]. Am Schluß der Formgebung dient das 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 600° und 700°. Höhere Temperaturen sind wegen der [693] stets wachsenden Verzunderung zu vermeiden. Aber schon bei 600° konnte EISENKOLB [694] auch nach starker Deformation völlige Homogenisierung des Gefüges feststellen. Zahlreiche Emaillierwerke nehmen das Ausglühen noch in der Muffel vor. Erfolgt dieses unter Luftzutritt, so ist eine Zunderbildung, die nicht nur an der Oberfläche stattfindet, sondern auch in die Tiefe geht, unausbleiblich. Die Ablösung des Zunders durch die Beize verursacht einen erheblichen Blechverlust, außerdem können durch das tiefersitzende Eisenoxyd Emailfehler entstehen. Das Glühen nach der Formgebung sollte darum nur in einem Ofen erfolgen, der durch eine reduzierende Atmosphäre eine Oxydation des Bleches ausschließt. Das Verbrennen des Fettes muß allerdings unter Sauerstoffzutritt über 500° 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 Kanalofen [695] ausführen kann. Bei nicht sorgfältig geglühten und abgezunderten Gegenständen bleiben auf der Oberfläche oft kleine Flecken zurück, die nach dem Emaillieren zum Abspringen der Emailschiicht führen. Vor dem letzten Glühen und Abzundern wird in manchen Werken auch noch ein Eintauchen der Eisenbleche oder geformten Stücke in Beizlösung vorgenommen, oder es wird gebrauchte Beize in den Ofen einfließen lassen (Säureglühen) [696]. Auch die Formgebung kann zu Emailfehlern Anlaß geben. Kratzer auf der Blechoberfläche können zu Linien im Deckemail, sogar zu Blasen führen. Über die Blasenbildung beim Schweißen haben wir bereits gesprochen. Außer dieser können auch noch andere Fehler entstehen [697].

3. Reinigen und Beizen.

Das Reinigen und Beizen der aus dem Formprozeß kommenden, oft auch mehrfach geglühten Stahlblechgegenstände hat den Zweck, die auf der Oberfläche haftende Zunderschiicht zu beseitigen. 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 Sandstrahlgebläse ist in diesem Falle gegeben. In der Schilderfabrikation leistet Reinigung mit Sandstrahlgebläse oft wertvolle Dienste. Für dünne Bleche ist sie untauglich, da sie leicht zur Deformation 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. Dieses Entfetten wird auf chemischem Wege vorgenommen und zwar entweder durch Fettlösemittel, wie gechlorte Kohlenwasserstoffe in reiner (Vorsicht, giftige Dämpfe!) und dispergierter Form (DRP. 608928/48a) oder durch Verseifung und Emulgiermittel. Als Verseifungsmittel steht Ätznatron in etwa normaler

Lösung ($p_H = 14$) an erster Stelle. Auch Puffersalze, wie Soda, Dinatriumphosphat und ähnliche zur Konstanthaltung des p_H -Wertes des Reinigungsbades werden viel verwendet. (Man versteht unter dem p_H -Wert einer Lösung den negativen Logarithmus ihrer H^+ -Konzentration, d. h. $p_H = \log 1/H^+$. Die Dissoziationskonstante des Wassers $K_W = (H^+) \cdot (OH^-) \approx 10^{-14}$, d. h. der p_H -Wert des Wassers = 7. Der p_H -Wert von $n/1 NaOH = 14$, von $n/1 HCl = 0$. Bestimmt wird der p_H -Wert mit einer für unsere Zwecke genügenden Genauigkeit durch gewisse Indikatoren z. B. Metakresolpurpur [$p_H = 1,2 \cdots 2,8$], Bromphenolblau [$3,0 \cdots 4,6$], Bromkresolgrün [$4,0 \cdots 5,6$], Chlorphenolrot [$5,2 \cdots 6,8$], Bromthymolblau [$6,0 \cdots 7,6$], Phenolrot [$6,8 \cdots 7,4$], Kresolrot [$7,2 \cdots 8,8$], Thymolblau [$8 \cdots 9,6$].) Als Emulgiermittel dienen hauptsächlich Kalium-, Natrium- oder Ammoniumseifen, Sulfonate des Naphthalins oder Saponine. Der Verbrauch an Reiniger muß naturgemäß durch Kontrolle des p_H -Wertes laufend festgestellt werden. Nach Reinigung eines bestimmten Gewichtes an Ware oder einer bestimmten Anzahl Quadratmeter ist das Bad ausgebraucht und zu erneuern.

In der Emailindustrie sind hauptsächlich die alkalischen Reinigungsbäder im Gebrauch. Für Mineralöle müssen sie stets mit Emulgiermitteln (Seife, Wasserglas) versetzt sein. Die Badtemperatur beträgt etwa $85^{\circ} C$ bis Kochtemperatur. Will man die alkalische Reinigung wesentlich beschleunigen, so setzt man die Gegenstände als Kathode in einem alkalischen Bad einer Spannung von $16 \cdots 20$ Volt aus, bei einer Stromdichte von etwa 1 Amp./dm^2 . Die Entfettung erfolgt durch Verseifung oder Emulgierung durch die sich kathodisch bildende Lauge, sowie auch mechanisch durch den sich an der Elektrode entwickelnden Wasserstoffschleier. Nach dem Entfetten muß gründlich mit weichem heißem Wasser gespült werden. Besonders überschüssige Seife haftet sehr fest und wird leicht in das Beizbad geschleppt, wo sie zersetzt wird, Ölflecken auf dem Bad bildet und zu ernstesten Störungen (Überbeizen) Veranlassung gibt. Manchmal wird auch gleichzeitig mit der Entfettung ein edleres Metall (Cu, Cd) als Schutz des Eisens kathodisch niedergeschlagen [698].

Die Entfernung der Eisenoxyde des „Zunders“ von der Stahlblechoberfläche erfolgt von den oben angeführten Fällen abgesehen ausschließlich durch Säureeinwirkung, sei es nach der üblichen einfachen Säurebeizung, die wir nachher besprechen wollen, sei es durch elektrolytische Beizung. Die letztere wird anscheinend nur in Amerika in etwas größerem Ausmaß angewendet und sogar als ein der Säurebeize überlegenes Beizverfahren [699] geschildert. Ob diese optimistische Beurteilung zu Recht besteht, bleibe dahingestellt. Bei diesen Elektrobeizverfahren wird die Ware als Kathode oder Anode benützt und ein Strom von $5 \cdots 16 \text{ Amp./dm}^2$ durch das Bad geschickt. Alle kathodischen Beizverfahren haben den Nachteil der Abscheidung von besonders aktivem Wasserstoff, der in das Metall sehr leicht einwandert und Anlaß zu den größten Schwierigkeiten gibt. Bei den anodischen Beizverfahren erfolgt mehr oder minder starker Eisen-

angriff. Der Zunder wird vorzugsweise mechanisch abgestoßen. Folgende vier Verfahren kommen in Betracht: 1. Das MADSENELL-Verfahren, bei dem vorgereinigte Ware als Anode benützt wird. Stromstärke 5,3 Amp./dm², Badtemperatur 40° C, Elektrolyt: 85proz. Schwefelsäure. 2. Das HANSON-VAN WINKLE-MUNNING-Verfahren. Die Ware ist zunächst Kathode in einem 10···12proz. Säurebad, bei einer Stromdichte von 1···16 Amp./dm². Danach ist sie Anode in 40···50proz. Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 10···16 Amp./dm², bei 10···30° C. 3. Das BULLARD-DUNN-Verfahren ist besonders für kleinere Gegenstände geeignet. Das Beizgut ist Kathode in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinn- oder Bleisalzen. Dadurch wird einerseits der Zunder abgesprengt und das Eisen durch elektrolytisch niedergeschlagenes Zinn oder Blei geschützt [700]. Der Blei- oder Zinnüberzug wird vor dem Emaillieren durch einen alkalischen Elektrolyten wieder entfernt. 4. Das Ferrolit-Verfahren ist ein Wechselstrombeizverfahren mit 5···10proz. Schwefelsäure als Elektrolyt. 10 % der Azidität derselben sind durch Glukonsäure ersetzt. Die Badtemperatur beträgt 70···80° C, die Periodenzahl des Wechselstroms 60/min. Dieses Beizverfahren soll vor den anderen eine Reihe von Vorteilen haben. Gegenüber einem Kostenbetrag von R.M. 1,48/t Beizgut bei der gewöhnlichen Säurebeizung sollen die Beizkosten beim Ferrolitverfahren nur R.M. 1,08/t Beizgut betragen. Eine zusammenfassende Darstellung aller anodischen Beizverfahren haben MÜLLER und HARANT [701] gegeben. Auch ohne unmittelbaren Anschluß des Stromes an die zu beizende Ware läßt sich die elektrolytische Beizung mit dem Beizgut als Mittelleiter durchführen [702]. Das Verfahren hat den Vorteil großer Einfachheit und rascher Durchführung. Die Ersparnisse sollen derart sein, daß die Einrichtung in kurzer Zeit amortisiert wird.

Das wichtigste und heute noch fast ausschließlich angewendete Reinigungsverfahren ist die Säurebeizung. Gewöhnlich verwendet man Salzsäure oder Schwefelsäure. Eine kombinierte Beizung mit Schwefelsäure und dann mit Phosphorsäure soll in Amerika in einem Werk angewendet werden [703]. 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. In neuerer Zeit

scheint man der schneller arbeitenden Salzsäure den Vorzug zu geben. Über den Beizvorgang als solchen gibt auch heute noch die ausgezeichnete Arbeit von BABLIK [704] die erschöpfendste Auskunft. Eine sehr gute Zusammenstellung und kritische Beurteilung aller Beizverfahren stammt von DICKENS [705]. 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 Absprengen des lose anhaftenden Zunders, der zu Boden fällt und sich dann in der Säure nur noch wenig auflöst. Die Lösung des Zunders, soweit derselbe aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3 besteht, 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: $\text{Fe/Säure} - \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2$ 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 Absprengen auch die Reduktion des als Depolarisator dienenden Eisenoxyduloxyses und macht dasselbe durch Überführung in FeO (Wüstit) 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 beim Arbeiten 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 43 enthält die Beizdauer bei verschiedener

Tabelle 43.

Konzentration der HCl	Beizdauer			Konzentration der H_2SO_4	Beizdauer		
	18°	40°	60°		18°	40°	60°
%				%			
5	55	15	5	5	135	45	13
10	18	6	2	10	120	32	8
15	15	—	—	20	80	—	—
20	10	—	—	30	75	—	—
25	9	—	—	40	95	—	—

Konzentration von Salzsäure und Schwefelsäure. Mit zunehmender Stärke an Salzsäure nimmt die Beizzeit durchweg ab, während die Beizgeschwindigkeit bei einer Konzentration von 25 % Schwefelsäure ein Maximum besitzt. Die Beizgeschwindigkeit in Schwefelsäurebad ist 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 $\frac{1}{4} \cdots \frac{1}{3}$ 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 5proz. 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 LINDSEY [706] 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. Es bietet auch in bezug auf die Reinheit der Eisenoberfläche erhebliche Vorteile vor der Schwefelsäure. Dagegen ist die Materialfrage für die Beizbottiche (S. 208) bei Salzsäure etwas schwieriger. Rein auf Säureverbrauch berechnet ist die Schwefelsäurebeizung ungefähr zwei- bis dreimal so billig als das Beizen mit Salzsäure. Der Einfluß des Glühens der zu beizenden Gegenstände äußert sich dahin, daß die geglühte Ware geringere Angreifbarkeit im Beizbade zeigt. Es ist dies eine allgemein bekannte Erscheinung, wonach metastabile Zustände, wie sie durch das Pressen und Ziehen hergestellt werden, höhere Löslichkeiten und Angreifbarkeiten ergeben.

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 dessen Stärke und bedingt wirtschaftlich einen recht beträchtlichen Verlust. Die Höhe desselben hat z. B. GRÜNWALD [707] vor dem Weltkriege auf etwa 3000 t Eisen pro Jahr geschätzt. Der am Eisen sich entwickelnde Wasserstoff wird von diesem in atomarer Form unter Bildung von Hydriden aufgenommen, diffundiert in das Metall hinein und verursacht die sogenannte Beizbrüchigkeit desselben. Diese tritt besonders dann ein, wenn beim Beizen einige Stellen zurückbleiben, sei es durch Luftsäcke infolge ungünstiger Formgebung oder Stellung im Bad [708], sei es durch Ölflecken, eingewalzten Zunder usw. [709]. Die Stellen, wo die Säure ungehindert wirken kann, werden dann überbeizt. 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 Auftreten 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 KÖRBER [710] bis zu 70 Atm. steigen können. Diese unter

Druck stehenden Gase bewirken beim Einbrennen des Emails Blasenbildung, die sogenannten Beizblasen. Solche Beizblasen sind dann zu erwarten, wenn der atomar durch das Eisen wandernde Wasserstoff auf Unterbrechungen des metallischen Gefügezusammenhanges durch Seigerungen, Schlackeneinschlüsse, Blasen und Doppelungen trifft. Da solche Unterbrechung durch Porenbildung beim Eisenherstellungsprozeß niemals ganz zu vermeiden ist, so ist übermäßige Wasserstoffentwicklung besonders durch zu lange Beizdauer immer schädlich und kann zu erheblichen Störungen im Fabrikationsgange führen. Besonders beschleunigte Wasserstoffeinwanderung haben BAUKLOH und GEHLEN [711] bei Anwesenheit von H_2S im Säurebad gefunden. Damit dürfte wohl auch das DRP. 496458/48c einen Teil seiner Bedeutung verloren haben.

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 Eisen. Solche verzögernde Wirkung üben z. B. Phenole, Piridin und Acridin, Aldehyde, Naphtholsäuren, Mineralöle, Zusätze von Pflanzenextrakten, Zucker- und Dextrinlösungen aus [712]. Zusätze solcher Art sind als Sparbeizen unter verschiedenem Namen (Dr. Vogels Sparbeize, Rhodine, Adazid, Aussiger Beizzusatz usw.) im Handel. Sie können alle nur bei einer bestimmten Höchsttemperatur zur Anwendung kommen, da sie sonst koagulieren und unwirksam werden. Nach BABLIK [713] sind an einen guten Beizzusatz folgende Anforderungen zu stellen: 1. Gute Hemmungswirkung (d. h. weitgehende Zurückdrängung der Auflösung von metallischem Eisen). 2. Beständigkeit des Beizzusatzes gegen die Beizsäure. 3. Keine allzu große Verlängerung der Beizzeit. 4. Erzielung reiner Oberflächen. PIRAK und WENZEL [714] fügen noch hinzu: 5. Gute Löslichkeit in der Beizflotte ohne Verschmutzung der Flotte und ohne Behinderung ihrer Weiterverarbeitung. Als Maß für die Wirkung der Beizzusätze kann der Hemmungsgrad $100(K_0 - K_1)/K_0$ dienen, d. h. die Differenz des Angriffs mit und ohne Hemmungsmittel dividiert durch den Angriff ohne Sparbeize [715]. Den Angriff der Beizlösungen auf das Eisen haben PIRAK und WENZEL sowohl gravimetrisch wie auch volumetrisch durch Messung des entwickelten Wasserstoffs verfolgt. Es ergaben sich für verschiedene Zusatzmengen an Sparbeize folgende Zahlen (Tabelle 44).

Tabelle 44.

Sparbeize g/l	Gewichtsabnahme g	Hemmung %	H_2 cm ³	Hemmung %
0	0,1669	0	70,1	0
0,2	0,0139	92,2	2,6	96,2
0,5	0,097	94,1	0,8	98,6
1	0,077	95,3	0,25	99,6
2	0,075	95,5	0,20	99,7
5	0,062	96,2	0,15	99,7

Der durch Messung des Wasserstoffs berechnete Hemmungsgrad ist infolge der Löslichkeit des Wasserstoffes in der Beizflotte und besonders

im Eisen ein wesentlich höherer, als der aus den gravimetrischen Bestimmungen gefundene. Im Gegensatz zur Säurebeizung ohne Hemmstoff, welche durch erhöhte Temperatur außerordentlich beschleunigt wird, besitzt nach MACHU [716] die Beizung unter Zusatz von Sparbeizen nur einen sehr geringen Temperaturgang, der nicht einmal mit der Beschleunigung Schritt hält, den die Diffusion durch die Temperaturerhöhung erfährt. Er ist um so geringer, je vollkommener die Schutzwirkung eines Hemmstoffes ist. Die niedrigsten Temperaturkoeffizienten treten bei einer Hemmwirkung der Sparbeize von über 95 % auf. Die Wirkung der Beizzusätze beruht nach BABLIK auf einer Änderung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen das Eisen, auf einer Schaumbildung nach Art der Seife, welche die am Eisen sich entwickelnden Wasserstoffbläschen nicht passieren läßt. Eine Gruppe von Forschern nimmt dagegen eine Adsorption der Sparbeizteilchen auf der Eisenoberfläche und die Bildung einer porenfreien Sperrschicht an, die das Eisen vor dem Säureangriff schützt. Eine andere Gruppe fußt auf der elektrochemischen Theorie der Korrosion. Die positiv geladenen Sparbeizteilchen sollen mit den H^+ wandern, an der Eisenoberfläche entladen und dann adsorbiert werden.

Im Gegensatz zu diesen Annahmen hat MACHU [717] eine sehr bestechende neue Erklärung für die Schutzwirkung der Sparbeizen gegeben, dahingehend, daß alle Hemmungsmittel auf der Eisenoberfläche eine Adsorptionsschicht von ganz bestimmtem elektrischen Widerstand bilden. Jede organische Substanz, die eine Adsorptionsschicht mit über 3Ω Widerstand bilden kann, ist imstande, den Säureangriff auf das Eisen zum Stillstand zu bringen. Dieser Schichtwiderstand ist bei allen als Sparbeize geeigneten Hemmstoffen gleich groß. Man kann also nach MACHU die Hemmstoffe als solche Mittel definieren, die imstande sind, eine Sperrschicht von mehr als 3Ω Widerstand zu bilden. Die Wanderung der Fe^{++} und H^+ kann nur durch die Poren zwischen den Molekülketten und die intermizellaren Kapillarräume erfolgen, die insgesamt etwa 60 % des Raumes der Adsorptionsschicht ausmachen. Dieser hohe Widerstand gegen das Abwandern von Fe^{++} und das Zuwandern von neuem H^+ ist die Ursache der Schutzwirkung. Aus dieser außerordentlichen Enge der Poren in der Adsorptionsschicht erklärt sich die Schutzwirkung der Hemmstoffe auf das Eisen. Damit läßt sich auch die geringe Größe des Temperaturkoeffizienten der Beizung von reinem Eisen mit Sparbeizen zwanglos in Einklang bringen. Die Tatsache, daß die Hemmstoffe den Angriff auf das blanke Stahlblech so gut wie völlig verhindern, die Lösungsgeschwindigkeit der Eisenoxyde aber unbeeinflußt lassen, ist nach den Versuchen von MACHU so zu deuten, daß sich an Eisenoxyd keine Adsorptionsschicht aus Hemmstoffen bildet, so daß der Auflösenvorgang nicht behindert wird.

Die Anwendung der Beizzusätze ist heute in der Emailindustrie allgemein. Neben der Ersparnis an Eisen und Beizsäuren bringen die Zusätze noch den Vorteil, daß eine glattere Oberfläche erzeugt wird, an der Säure und Salzreste viel weniger stark haften als an der stark aufgerauten 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. Auch die Einwanderung des Wasserstoffs in das Eisen ist, wie nebenstehendes Schaubild zeigt (Abb. 33), bei Anwendung der Beizzusätze unvergleichlich geringer als beim Beizen ohne Zusatz, wo sich gerade niedere Beiz-

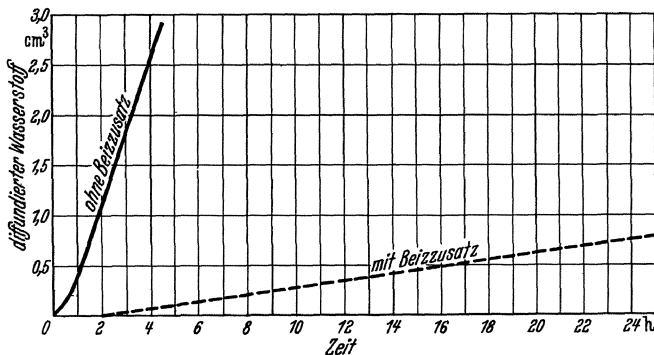


Abb. 33. Wasserstoffaufnahme des Eisens beim Beizen mit und ohne Beizzusatz nach KÖRBER. (Reaktionstemperatur 40° C.)

temperatur besonders ungünstig auswirkt. Es entfallen daher sehr weitgehend alle die Übelstände, die BARDENHEUER und THANHEISER [718] mit der Einwanderung des Wasserstoffs in das Eisen in Beziehung bringen konnten. Beizbrüchigkeit, Blasen, Fischschuppen.

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. Nach WAHLE [719] sinkt für je 1 g Eisen, das in einem Liter Beize aufgelöst wird, der Gehalt an freier Säure um etwa 0,1 %. Obwohl auch stark eisenhaltige Beizen in der Regel noch genügend Säuregehalt besitzen, so müssen sie doch entweder rechtzeitig „nachgeschärft“ oder besser durch frische Beize ersetzt werden. Erschöpfte Beizbäder bergen die Gefahr der Ablagerung von Eisensalzen auf der Oberfläche des Stahlbleches, die durch das Spülen in kurzer Zeit nicht mehr vollständig zu entfernen sind und zum „Durchschießen“ des Grundes führen. Die zulässige Höchstgrenze an Eisensalzen liegt nach BABLIK [720] bei 40···60 g Fe/Liter. Die wesentlichste Aufgabe der Betriebskontrolle im Beizraum ist die rechtzeitige Erkennung dieses kritischen Eisengehaltes. Die genaue Analyse der Beizlaugen ist ziemlich schwierig und nur im Laboratorium durchführbar. Das nächstliegende Verfahren ist die Bestimmung der freien Säure durch Titration mit Natronlauge, wobei die beginnende Ausscheidung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ als Endpunkt der Titration gilt. Auf solcher Titration beruht auch der von EYER [721] für die Bedürfnisse der Praxis geschaffene Säure-

messer. In ähnlicher Weise läßt sich die Bestimmung mit den VOGELSchen „Beizpillen“ durchführen [722]. Ohne chemischen Eingriff hat WAHLE durch einfache Bestimmung des spezifischen Gewichtes den Zustand der Beizlösung erfaßt. Er löste in 5-, 10- und 18proz. Säure genau bestimmte Gewichtsmengen Eisen und stellte das spezifische Gewicht der entstandenen Lösungen fest. An Hand der ermittelten Zahlen erhielt er für 5-, 10- und 18proz. Säuren bestimmte Kurvenscharen, die zur unmittelbaren Ablesung des Eisengehaltes bei gemessener Dichte der technischen Beizlösung benützt werden können. Wichtig ist dabei die genaue Einhaltung bestimmter Temperaturen bei der Spindelung der Lösung, eventuell das Anbringen gewisser Korrekturen. Die Bestimmung des Eisens kann entweder gewichts- oder maßanalytisch nach einem der zahlreichen Verfahren [723] durchgeführt werden.

Die ausgebrauchte Beize stellt für die Emaillierwerke meist einen recht lästigen Abfallstoff dar. Das Versieden auf Eisensulfat lohnt im kleinen nur in Ausnahmefällen, die Gewinnung von Eisenchlorid ist schwieriger und meist nur bei der Großbeizerei lohnend [724]. Das direkte Ablassen der Beizlaugen in die Vorflut zerstört alles organische Leben und ist mit Recht verboten. In die Kanalisation der Städte abgelassen machen die Laugen die anfallenden Schlammassen für die landwirtschaftliche Nutzung unbrauchbar [725]. Es verbleibt daher in der Mehrzahl der Fälle als Ausweg nur die Neutralisation der Beizlaugen und Fällung der Eisensalze mit Kalkmilch. Auch diese Fällung muß durchgeführt werden, da gelöste Ferrosalze den Sauerstoffhaushalt der Flüsse beeinflussen [726] und das organische Leben behindern oder vernichten. Die gefällten Eisenoxyde können eventuell als Farbkörper (Marsgelb) dienen. Nach einem amerikanischen Vorschlag [727] können sie mit Kalk oder Ton vermischt bis etwa 1100° als Baustoff („Ferron“) oder mit Kork und Holzschliff als Isolierstoff Verwendung finden. Die geklärten Abwässer über den abgesetzten Eisenhydroxyden dürfen nach genügender Verdünnung unbedenklich in die Vorflut abgelassen werden.

Die allgemeine Anlage einer Säurebeize muß folgenden Gesichtspunkten gerecht werden: 1. Sie muß räumlich so gelegen sein, daß sie den geradlinigen Fluß des Gutes durch das Werk nicht unterbricht oder gar rückläufig werden läßt. 2. Sie muß sowohl gegen das Stahlblechlager, wie auch gegen Auftrag- und Brennraum abschließbar sein, um Säuredämpfen und -nebeln den Eintritt in diese Räume zu verwehren. 3. Sie muß Vergrößerungen des Betriebes und Verlagerungen der Produktion elastisch folgen können, d. h. ausbau- und vergrößerungsfähig sein. 4. Bauart, Einrichtung und Installation muß der erhöhten Beanspruchung durch die verdampfte und vernebelte Säure gewachsen sein. 5. Sie muß gewerbehygienische inwandfrei und unfallsicher arbeiten. Der Boden soll aus Säureklinkern oder Schmelzbasalt [728], die Wände aus Klinkern bestehen oder verkachelt, zum mindesten mit einem säurebeständigen Anstrich versehen werden. Rohrleitungen sollen aus Steinzeug oder säurefesten Metallen (s. bei Beizgefäßen) bestehen. Das Dach soll von Holzsparren mit säurefestem Anstrich getragen werden. Für eine dauernde Absaugung der Säureschwaden und des Knallgasgemisches ist durch Dunsthauben, Dunstschlote aus säurefestem Metall oder Holz (mit Gummibezug oder mit Schutzanstrich) und Steinzeugventilator Sorge zu tragen. Besondere Sorgfalt ist der Verlegung und Isolierung

aller Kabel und der Sicherung der elektrischen Anschlüsse, wie Schalter, Steckdosen usw. zu widmen [729].

Als Beizgefäße verwendet man Kästen aus Hartholz, die mit Asphalt überzogen und durch Anker aus säurefesten Legierungen, wie Monelmetall (68,1% Ni, 29,0% Cu, 1,7% Fe, 1,0% Mn) zusammengehalten sind [730]. Als weiteres Material kommt (wohl nur vereinzelt in Amerika) Stahl mit Hartgummiauskleidung in Frage [731]. Wichtiger sind Beizbottiche aus Sandstein, meist aus einzelnen Platten mit Nut und Feder unter Verwendung von Säurekitt zusammengefügt [732]. Statt der schweren und unhandlichen Steintröge werden in neuerer Zeit Eisenbetonbehälter mit Auskleidung aus säurefesten Steinen benützt [733]. Bei Qualitätssteinen hängt die Haltbarkeit solcher Tröge nur von einer einwandfreien Montage der Verkleidung ab. Wichtig ist besonders die absolutdichte, bei mehreren Steinschichten versetzte Fuge [734]. In neuerer Zeit hat sich auch das Steinzeug als Baustoff für Beiztröge eingeführt. Kleinere Tröge (2000 · 1000 · 1000 mm) werden meistens in einem Stück gefertigt, größere Behälter werden durch Aufbau aus Einzelementen mit gedichtetem Falz oder Nut und Feder hergestellt. Als formhaltendes und schützendes Gefäß umschließt das säurefeste Steinzeug ein Aufbau aus Mauerwerk oder Beton. Zum Heizen erhalten die Bäder Bleischlangen (bei H_2SO_4) bzw. Schlangen aus Monelmetall oder einer Spezialbronze (bei HCl). Bei allen Beizgefäßen empfiehlt sich der Einbau eines Steinzeug- oder Metallsiebrohres zum Einblasen von Luft zwecks intensiver Durchrührung der Beizlauge und Beschleunigung des Beizvorganges.

Der Einsatz der zu beizenden Gegenstände in die Bäder erfolgt mittels Einsatzkästen oder drehbaren Einsatztrommeln, die heute wohl durchweg aus Sonderbronzen, Nickrotherm, Monelmetall oder einem der neuen nickelfreien oder nickelarmen Stahlsorten [735] bestehen. Die Verwendung dieser Metalle bedingt in der Regel auch eine Beschleunigung des Beizvorgangs infolge des Entstehens einer galvanischen Kette. Auch Kunststoffe werden heute empfohlen [736]. Beim Beizen ist natürlich Sorge zu tragen, daß die Flüssigkeit das Gut überall bespült. Gewöhnlich erreicht man dies entweder durch Umpumpen der Säure (DRP. 634703/48d), durch Rühren mittels Druckluft oder durch Drehen der Beiztrommel, oder Heben und Senken der Beizkästen, in welchen das Beizgut ruht. Als normale Beizzeit rechnet man etwa $\frac{1}{4} \cdots \frac{1}{2}$ Stunde. Zur automatischen Einhaltung derselben sind Einrichtungen konstruiert worden, die optisch oder akustisch das Ende der Beizung anzeigen [737].

Der neuzeitliche Fließbetrieb im Emailierwerk, insbesondere die Massenproduktion im Tunnelofen, hat sich naturgemäß auch auf den Beizvorgang ausgewirkt und eine ganze Anzahl von Beizmaschinen ent-

stehen lassen. Am einfachsten ist wohl die Mechanisierung der Hub- und Senkbewegung der Beizkörbe, gepaart mit einer Sinusbewegung in der Waagrechten, wie sie SCHNEIDER [738] beschreibt. Die Leistung dieser Maschine soll in 24 Stunden 120 t betragen bei einer Beizdauer von 10 Minuten. Andere vollautomatische Konstruktionen haben EYER [739] sowie die WESTINGHOUSE-Emaillierwerke [740] beschrieben: Die Ware hängt an Armen einer Transportkette, die sie in verschiedener Weise durch das Beizbad bewegt. Diese rein mechanische Beize führt zur größeren Schonung der Gegenstände und zu einer Verringerung der Ausbeularbeit [741].

Eine Modifikation des üblichen Beizverfahrens hat HEIMBERGER [742] durch das Feracid-Blankbeizverfahren einzuführen versucht. Es besteht darin, daß die verzünderten Bleche zunächst einer regulären Beize mit Schwefelsäure unterworfen werden, wobei Zunder und Rost abspringen. Die vorgebeizten Bleche werden dann in das 65·70° heiße Feracidbad mit etwa 1proz. Schwefelsäure gebracht, wobei durch Hydrolyse eine dauernde Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und durch ein Flockungsmittel sofortige Koagulation desselben erfolgt. Das in seiner Säurekonzentration unverändert bleibende Feracidbad besorgt die Feinbeizung bis zu völlig blanker Oberfläche, die nach dem Abwischen des Eisenoxyschlammes erscheint. Das Feracidverfahren soll ein besonders günstiges Eisen als Träger von weißem oder grauem Grundemail liefern. Seine Bewährung scheint allerdings noch auszustehen.

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 führt. Die Entfernung der letzten Spuren der Beize erfolgt meist durch ein 70·100° heißes Bad von 1proz. Sodalösung, der in der Regel auch etwas Borax (1%) zugesetzt wird. Durch den Beizprozeß ist das Blech etwas aufgeraut und hält in den Vertiefungen geringe Mengen saurerer Flüssigkeiten fest. Die heiße Sodalösung dringt in diese Vertiefungen ein und die entwickelte Kohlensäure bedingt ein sehr schnelles Herausbefördern der letzten Säurespuren. Auch Entfernung dieser Säurespuren durch

Kalkmilch wird in der Literatur [743] angegeben, doch scheint dieser Zusatz wieder ganz verlassen zu sein [744].

Bei Neutralisation mit Soda oder Kalkmilch scheidet sich ein feiner Niederschlag von $\text{Fe}(\text{CO})_3$ aus, der das Bad verunreinigt und sich auch auf der Blechoberfläche und in den Poren festsetzt. Man hat, um diesen Übelstand zu vermeiden, insbesondere in Amerika dem Soda bad ($7 \cdots 15 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ je Liter) Cyannatrium ($7 \cdots 15 \text{ g je Liter}$) zugesetzt, wodurch sich an Stelle unlöslicher Eisenkarbonate und -hydroxyde lösliche Komplexsalze von der Art des Ferrocyankaliums bilden [745]. So gebeizte Stahlbleche sollen eine metallisch helle Oberfläche haben, während mit Soda neutralisierte ein schwach gelbliches Aussehen besitzen.

In Amerika wird vielfach zur Einsparung oder völligen Ausmerzung von Haftoxyden im Grundemail eine Nickelplattierung [746] der Bleche vorgenommen. Insbesondere bei einfach geformten Stahlblechgegenständen genügt diese Plattierung, um ein festes Haften eines weißen oder grauen Grundemails zu bewirken. Das Nickeltauchbad wird meist zwischen Wasch- und Neutralisationsbad eingeschoben. Die Beschickung besteht aus einer schwach saueren Lösung ($p_{\text{H}} = 5,6 \cdots 6,7$) von Nickelsulfat (Einfachsalz $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) bzw. Nickelammonsulfat [Doppelsalz $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$] in einer Konzentration von 12 bzw. 24 g je Liter bei Gegenwart von 1,6 g Borsäure als Pufferstoff [747]. An Stelle der Nickelplattierung will ein DRP. 688058/48c eine Plattierung mit reinem Elektrolyteisen vornehmen und damit eine bessere Haftung des Emails erzielen.

Das Trocknen der von den letzten Säurespuren befreiten Rohware geschieht entweder auf Regalen über den Rauchgaskanälen, besser aber in besonderen Trockenstuben oder in Kanalöfen mit Heizung durch die Abhitze der Muffelöfen oder eigener Feuerung. Bei der mechanischen Beize sind Reinigung, Beize, Spülung, Nickeltauchbad, Neutralisation und vielfach auch die Trocknung zu einem einzigen Fließsystem vereinigt. 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 oder ähnlichen Werkzeugen [748] in schonendster Weise 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 Emailierungsprozesses wichtig, stets gleichmäßige Rohware zu besitzen. Dazu bedarf es aber der stetigen Überwachung des Fabrikationsganges, insbesondere des Beizprozesses und der daran anschließenden Operation 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. Ein längeres Liegenlassen der Rohware nach dem Trocknen soll man möglichst vermeiden, weil damit nicht nur die Gefahr neuer Verschmutzung gegeben ist, sondern auch die Fehler, die mit erhöhter Oxydation verbunden sind (Kupferköpfe usw.), in verstärktem Ausmaß auftreten [749].

4. Das Auftragen der Emails.

Bei der Emaillierung von Stahlblech ist in den allermeisten Fällen der nasse Auftrag üblich. Nur einzelne Zweige der Blechemaillierung bedienen sich teilweise auch des Puderverfahrens; in den seltensten Fällen wird aber dieses für sich allein angewendet, meist umfaßt die Herstellung solcher Stücke sowohl die eine als auch die andere Art des Emailauftrages. Das Grundemail wird bei Blech (und bei Gußeisen) durchweg nach dem Naßverfahren aufgetragen. Bei gewöhnlichem Gebrauchsgeschirr werden auch die Deckemails in einer oder zwei Lagen nach dem Naßverfahren aufgelegt. 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 besseres Haften des Emails zu erzielen und um Verunreinigungen zu beseitigen. Sie werden dann von dem Aufträger mit der Hand oder mit besonderen Auftragzangen [750] 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. Um stets gleichmäßige Auftragdicke zu erhalten, hat man auch vorgeschlagen, die Tanks durch Heizen im Winter und Kühlen im Sommer auf stets gleichmäßiger Temperatur zu halten. Auch das Rühren und Homogenisieren des Schlickers in den Auftraggefäßen durch Einblasen von Preßluft ist in Amerika vorgeschlagen worden. 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 am stärksten bemerkbar machen und Abspringen verursachen. Allgemein ist bekannt, daß der Auftrag des Emails in gleichmäßiger und möglichst dünner Schicht erfolgen soll. Andererseits bedarf aber auch die Emailsicht zur Aufnahme der in ihr herr-

schenden Spannungen und zur Erzielung einer gewissen Trübung einer bestimmten Dicke, so daß der Auftrag je nach der Art der Flüsse etwas verschieden sein muß. Besonders bei den thermisch stark beanspruchten Emails für Kochgeschirre ist der Stärke der Emailschicht besondere Sorgfalt zuzuwenden.

Es besteht seit der COOKSchen Arbeit (s. S. 189) kein Zweifel mehr, daß die Beschaffenheit und mehr oder minder gute Auftragbarkeit des Emailschlickers in hohem Grade von der Art und Menge der ausgelaugten Salze abhängt. Es ist auch verständlich, daß die Korngröße auf die Menge des dem Eisen anhaftenden Schlickers einen erheblichen Einfluß besitzt. VIELHABER [751] hat z. B. bei 10 cm³ Pemco-Rückstand eine am Eisen haftende Schlickermenge von 20 g, bei 20 cm³ Rückstand von 30 g gefunden. Auch KARMAUS [752], HADWIGER [753] sowie LEWERTH und DIETZEL [754] haben diesen Einfluß der Kornfeinheit bestätigt. Daher auch vielfach das Bestreben, die direkte Bestimmung der Auftragsfähigkeit zu umgehen und die Siebanalyse als Maßstab für dieselbe heranzuziehen. Auch die Schlickerkonsistenz ist ein Kriterium für die Auftragsfähigkeit und das Auftraggewicht. Die direkte Bestimmung des letzteren erfolgt derart, daß man einen ungründierten oder gründierten Zylinder bis zu einer bestimmten Marke in die Schlempe taucht, abtropfen läßt und das Gewicht der Schlickermenge oder des Trockenrückstandes feststellt [755]. Die Menge des Schlickers (Trockengewicht) je dm² liegt im Durchschnitt für Grundemail (zweiseitig emailliert) bei 7····8 g, für Halbfertig- und Fertigware bei 4····8 g. Für ein Stahlblech von 1 mm Stärke würde sich bei einer doppelseitigen Grund- und einer (einseitigen) zweimaligen Deckemaillierung ein Emailgewicht von etwa 25% des Eisengewichtes ergeben. Der Auftrag der verschiedenen Emailarten unterscheidet sich nicht grundsätzlich. Kleine Änderungen werden meist durch die Art der Zusätze (Quarz, Trübungsmittel usw.) bedingt. Die Auftragsfähigkeit des Schlickers wird gelegentlich durch mitgeschleppte Beize oder Waschlauge außerordentlich ungünstig beeinflusst. Auch nachträglich von den Schnittstellen der Bleche abgelöste Eisensplitter und vereinzelte Fe₃O₄-Teilchen gelangen von dem gebeizten Stahlblech in die Auftragwanne für Grundemail, aus der man sie dann zweckmäßig von Zeit zu Zeit durch kammförmige Magnete entfernt [756].

Das Bestreben nach Einsparung der teureren Handarbeit hat zunächst zur Ausbildung der halbmechanischen Auftragverfahren, und zwar des Emailspritzverfahrens geführt [757]. Dieses beruht darauf, daß auf der Rückseite eines sich in bestimmter Richtung bewegenden Luftstroms ein Vakuum entsteht, welches den Schlicker ansaugt, der durch eine Düse verteilt in Form eines feinen Nebels auf das aufzutragende Stück gespritzt wird. Das Spritzen geschieht mittels der sogenannten „Pistole“. Das Verfahren wird überall dort angewendet, wo

die Größe des zu emailierenden Stückes das „Tauchen“ unmöglich macht, also bei Schildern, Herdplatten, Tanks, gußeiserner Poterie, Badewannengrundemail usw. Aber auch beim Auftragen vieler gleichartiger Stücke, z. B. Röhren, wie auch bei der Dekoration wird es mit größtem Vorteil benützt. Der Luftdruck beträgt etwa 3···4 atü, die Luft muß durch Filtrieren öl- und staubfrei gemacht sein. Die Zerstäuberdüse besitzt je nach geforderter Leistung 0,2···5 mm Durchgangsöffnung und wird für runden und breiten Strahl gebaut. Der Schlicker fließt der Pistole meist zu, bei kleinen Apparaten aus einem auf dem Apparat selbst angeordneten Vorratsgefäß, bei großen Anlagen aus einem festen Vorrats- bzw. Druckgefäß [758]. An den Spritzanlagen ist sehr viel Konstruktionsarbeit geleistet worden, ortsfeste und fahrbare Anlagen in den verschiedensten Größen und Ausführungen werden beschrieben. Pistolen mit bis zu 7 Luftdüsen [759] scheint man in Amerika zu benützen. Wichtig ist besonders eine dauerhafte Düse und leichte Reinigungsmöglichkeit. Der Schlicker wird für das Spritzverfahren dünner in seiner Konsistenz gehalten als beim Tauchverfahren. Auch die Mahlfeinheit kann eine größere sein, ohne daß man Gefahr läuft, einen schlierigen Auftrag zu erhalten. Das Extrem in dieser Beziehung ist wohl das Verfahren nach DRP. 548850, das eine völlige Vernebelung des feinsten Schlickers und einen Niederschlag des Nebels auf sehr kalten Blechen vorschlägt.

Gegenüber dem Auftrag durch Tauchen führt der durch Spritzen zu einer Ersparnis von etwa 15···20% Schlicker [760], trotzdem nach VIELHABER [761] nur 33···45% desselben auf die zu spritzende Ware gelangen, während etwa 50% aus dem Zerstäubungsverlust zurückgewonnen werden können und 20···30% verloren gehen. Der weitest größte Teil mit dem größten Korn setzt sich bereits im Spritztisch selbst ab [762]. Die feineren Körnungen sind in Absetzkanälen oder Filteranlagen abgelagert und können aus diesen zurückgewonnen werden. Eine Zusammenstellung und Beschreibung aller Rückgewinnungsverfahren auf nassem und trockenem Wege hat SCHNEIDER [763] gegeben. Die Leistung einer Spritzanlage hängt davon ab, mit welchem Druck die Pistole arbeitet, wie groß die lichte Weite der Düse ist, ferner in welcher Konsistenz der Schlicker verwendet wird. All diese Faktoren bestimmen den Abstand, mit der die Pistole an das Werkstück herangeführt werden muß, und damit auch die Leistung [764]. Ist der Abstand zu gering, so kommt es leicht zu Schuppen- und Narbenbildung. Hierher gehört oft auch eine wellen- und netzartige Struktur des Auftrages, der das Aussehen von Orangenschalen hat [765], die man durch verschiedene Kunstgriffe zu umgehen sucht. Man hat natürlich auch versucht, die halbmechanische Arbeit des Spritzens in eine vollmechanische zu verwandeln. Schon in der ersten Auflage dieses Buches

wurde ein solches Verfahren erwähnt. In neuerer Zeit wurde von MARTIN [766] ein solcher vollautomatischer Spritzapparat für große, schwer begehbare Lagertanks konstruiert. Er spritzt einen Tank von 3,35 m Durchmesser, 12,20 m Länge in $5\frac{1}{2}$ Stunden.

Im Anschluß an diese allgemeine Besprechung des Auftrags sollen noch einige spezielle Techniken desselben kurz erwähnt werden. Sie erzielen durch Modifikationen der Arbeit besondere Wirkungen. Spritzt man auf eine Weißdecke mittels Bürsten ein graues oder braunes Email auf, so erzielt man ein marmorartiges Aussehen des Emailüberzuges, der sich aber von der früher besprochenen Granitware durch die Art der Herstellung scharf unterscheidet. Man kennt verschiedene Arten der Marmorierung: 1. Buntmarmor mit verschiedenen gefärbten Deckemails in Flecken und Tupfen. 2. Netzmarmor in gleichmäßiger und ungleichmäßiger Aderung. Der Buntmarmor wird derart hergestellt, daß auf einen noch nassen Farbemaillauftrag Spritzer eines andersfarbigen Emails aufgebracht werden. Besondere Effekte soll man nach einem DRP. durch Verwischen der Flecken mit Ölpapier oder Zelluloid erzielen [767]. Das Bespritzen erfolgt entweder mit dem Pinsel, in der Regel aber maschinell durch rotierende Bürsten oder mittels rotierender Scheiben. Netzmarmorierung auf Emailgegenständen wird dadurch erzeugt, daß man durch Aufschleudern von Email mit Hilfe von Bürsten, die mit einzelnen Aluminiumstiften von 1...3 mm Stärke besetzt sind, Tupfen in regelmäßiger Anordnung auf weiß zu emaillierenden Gegenständen erzeugt. Man erhält auf diese Weise eine sehr fein aderige Marmorierung. Durch grobe Zähne z. B. aus 5 mm starkem Holz erhält man groben oder sogenannten Fleckmarmor. Bei hohlen Zähnen mit runder oder quadratischer Bohrung regelmäßiger Quadratmarmor [768]. Eine große Verbreitung hat das graugewolkte 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 oder nur ganz geringen 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. Die Feinheit der Wolkierung hängt von der Feinheit der Mahlung des Emails ab. Man benutzt für die Arbeit des Schüttelns Wolkiermaschinen, die durch Bewegungen nach verschiedenen Richtungen, durch Klopfen und Stoßen die Wolkierung hervorbringen. Die neueste und anscheinend beste Konstruktion besteht aus einem Tisch mit einem als Platte dienenden groben Drahtgeflecht. Diesem Drahtrahmen wird durch Exzenter eine Auf- und Abwärtsbewegung gleichzeitig mit einer Hin- und Herbewegung (beide ruckartig) erteilt, wodurch der wolkige Auftrag bewirkt wird [769].

5. Das Trocknen des Emailauftrages.

Der aufgetragene Schlicker besteht physikalisch betrachtet aus vier Bestandteilen: 1. den oberflächlich mit einer gelatinösen Quellschicht überzogenen Fritteteilchen, 2. den Kolloiden Ton und (wahrscheinlich) Trübungsmittel, 3. den gelösten Salzen Borax, Soda und eventuell noch zugesetzten Stellsalzen, 4. Wasser. Die Trocknung dieses Systems wird sich im wesentlichen nach den Gesetzen vollziehen, die 1. für das Eintrocknen verdünnter Lösungen, 2. für das Trocknen kolloider Stoffe

gelten. Für den ersten Vorgang gilt das ROULT-VAN T'HOFFSche Gesetz der molekularen Dampfdruckerniedrigung, welches besagt, daß der Dampfdruck der Lösung um so niedriger ist, je höher die gelöste Salzmenge (in Molen) in der Volumeneinheit ansteigt. Die Eintrocknung der Salzlösung wird sich also anfangs unter einer Wasserdampf-tension vollziehen, die von der des reinen Wassers wenig verschieden ist, um sich aber mit zunehmender Konzentration immer weiter von dieser zu entfernen, wobei sich der Trocknungsvorgang ständig verlangsamt, um schließlich bei einem bestimmten Gehalt an Restwasser praktisch zum Stillstand zu kommen. Die Trocknung des Tonkolloids haben TROOP und WHEELER [770] ferner RIEKE und GLETH [771] sowie zahlreiche andere Forscher [772] bearbeitet, die allgemeinen Gesetze der Kolloid-trocknung hat LYKOW [773] festzulegen gesucht. Nach diesen Untersuchungen verdunstet das mechanisch beigemengte Wasser ebenso schnell als reines Wasser, das Porenwasser in den Kolloiden etwas langsamer als reines Wasser, während das chemisch gebundene Wasser erst bei Temperaturen entweicht, die in der Emailindustrie als „Trocknungs“temperaturen nicht mehr anzusprechen sind.

Die Höhe der Dampf-tension des in irgendeiner Form vorhandenen Wassers steht mit der Trocknungstemperatur in einer annähernd parabolischen, mit wachsender Temperatur steil ansteigenden Abhängigkeit. Die Trocknungsgeschwindigkeit wächst also mit steigender Temperatur stark an. Neben dieser reinen Temperaturabhängigkeit besteht eine mindestens ebenso starke, und zwar nahezu lineare Abhängigkeit der Trocknungsgeschwindigkeit zur relativen Feuchtigkeit der Trocknungsluft (Abb. 34). Der Neigungswinkel dieser Abhängigkeitskurven steigt ebenfalls mit wachsender Temperatur sehr kräftig an. Außer diesen beiden Umständen hängt die Trocknungsgeschwindigkeit von der Schnelligkeit des Druckausgleiches zwischen der unmittelbar an der Emailoberfläche ruhenden, an Feuchtigkeit gesättigten Luftschicht und der übrigen nur teilweise gesättigten Luft, d. h. von der natürlichen oder künstlichen Luftumwälzung ab. Welche Folgen eine oft kaum beachtete Behinderung dieser Umwälzung mit sich bringt, haben DIETZEL und MEURES [774] an einem besonders schönen Beispiel gezeigt. Sie fanden bei Grundemailaufträgen, daß an den Stellen, wo durch Zirkulations-

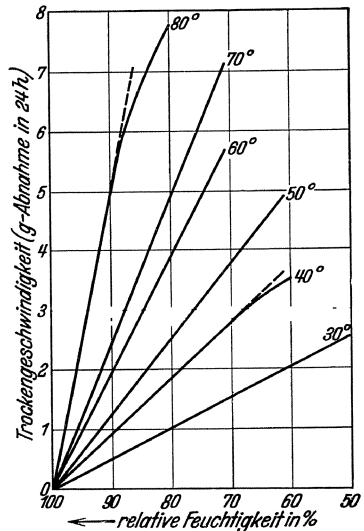


Abb. 34. Abhängigkeit der Trocknungsgeschwindigkeit von der relativen Feuchtigkeit der Trockenluft.

störungen der Luft eine Behinderung des Trockenprozesses eingetreten war, sich eine Verarmung an den gelösten Salzen ergibt. Dies bewirkt als erstes ein erhebliches Nachlassen der mechanischen Festigkeit des Auftrags. Beim Brennen hinken aber auch die salzärmeren Partien hinter den übrigen nach, das Grundemail schließt sich später als an den Stellen mit normalem oder überhöhtem Salzgehalt, so daß eine weit stärkere Oxydation des Eisens einsetzt und die betreffenden Stellen schließlich dunkler erscheinen als der übrige normal getrocknete Auftrag. Daß diese Erscheinung natürlich eine Ungleichmäßigkeit in die Weißdecke trägt und daß an solchen Stellen auch die Haftfähigkeit leiden kann, ist ohne weiteres verständlich. Zuletzt hängt die Trocknungsgeschwindigkeit aber auch von der Schnelligkeit ab, mit der das Wasser aus dem Innern der Emailsicht nach der Oberfläche strömt. Dieser durch das Ficksche Gesetz regulierte Diffusionsprozeß hängt neben der Dicke des Auftrags, der Höhe der Temperatur in erster Linie von der Art des Emails, seiner Kornfeinheit und Porosität ab [775]. Mit dem aus dem Innern abströmenden Wasser wandern auch die gelösten Salze an die Oberfläche, scheiden sich hier in den Poren aus. Die Salzmenge ist auf die im Einzelfall einzuhaltende Trockengeschwindigkeit von erheblichem Einfluß. Bei viel gelöstem Elektrolyt und bei hoher Feinmahlung kann es zu Verstopfung der Poren und zu späterem Abplatzen des Emails beim Einbringen in den Ofen kommen.

In der Praxis des Emaillierwerks erfolgt das Trocknen meist auf Nagelbrettern in Trockengestellen oder Trockenschränken. Die einfachen Trockenregale über den mit Gußeisenplatten bedeckten Rauchgaskanälen finden sich nur noch im Kleinbetrieb. Die Regel bildet heute die durch reine staubfreie Warmluft beheizte Trockenkammer mit bewegtem oder ruhendem Trockengut. Die Beheizung der Luft kann durch Ofenabwärme, Dampf, Elektrizität usw. erfolgen. Die Bewegung der Trockenluft soll dem natürlichen Auftrieb entsprechen und möglichst weitgehende Sättigung mit Feuchtigkeit gewährleisten. Nach KUBE [776] soll eine Trockenanlage eine saubere, staubfreie und gleichmäßige Trocknung bei genügender Trocknungsgeschwindigkeit, kurzen Transportwegen und geringem Platzbedarf ermöglichen. Eine Anzahl Trockner verschiedener Systeme mit mechanischer Förderung des Trockengutes hat SCHLENER [777] beschrieben. Die Trockentemperatur schwankt zwischen 40 und 90°, die Trockenzeit ist von den früher üblichen 8 Stunden bis auf etwa $\frac{1}{2}$ ····1 Stunde zurückgegangen, nach einer Angabe von HALLSWORTH [778] sogar auf 2 $\frac{1}{2}$ Minuten. Keiner besonderen Trockenvorrichtung bedürfen die modernen Tunnelöfen zum Brennen des Emails. Hier wird das Trocknen in der Vorwärmzone des Ofens durch Abhitze oder Abstrahlung der Wärme von dem gebrannten Gut besorgt. Doch wird auch diesen Tunnelöfen, besonders für schwere

Stücke, bisweilen ein besonderer Trockenkanal mit mechanischer Bewegung des Gutes vorgeschaltet, um die Wege durch den Brennofen zu verkürzen und eine völlige Trocknung zu gewährleisten.

Grundemailaufträge pflegt man rasch und bei hoher Temperatur zu trocknen, um Rostfleckenbildung zu verhüten. Diese Rostbildung erfolgt in verschieden hohem Grad durch die aus der Emailfritte ausgelaugten Salze, in erster Linie aber auch durch Stellsalze, wie $MgSO_4$. Rosthindernd wirken Natriumpersulfat, Borax, Natriumphosphat und besonders wirksam Natriumnitrit (Vorsicht bei Verwendung, gefährliches Gift!). Letzteres verhindert nach COOKE in einer Menge von 0,04% des Frittegewichtes das Rosten in zuverlässiger Weise. Auf dieser Nitritwirkung fußen die gebräuchlichen Rostschutzmittel (Rostex, Redux usw.). Bei Deckemails wird der Trockenvorgang meist nicht so sehr beschleunigt. Scharfes Trocknen erhöht aber in jedem Fall die mechanische Widerstandsfähigkeit des Auftrags. Intensivste Trocknung ist bei Schildern erforderlich, die vor dem Brennen eine mechanische Bearbeitung (Ausbürsten) erfahren. Hohlgefäße werden vielfach auch gestürzt getrocknet. Hier ist besonders für guten Luftaustausch zu sorgen [779]. Die Trocknung muß stets eine vollkommene sein. An schlecht getrockneten Stellen springt das Email beim Einfahren in den Brennofen ab, reißt und rollt sich auf. Unvorsichtiges Hantieren beim Abstellen der zu trocknenden Waren führt Verschiebung der noch nassen Emailsicht und Abrutschen derselben herbei. Die durch das Aufstellen der Gegenstände auf Spitzen entstehenden Trockenmarken werden vor dem Brennen wieder ausgebessert.

Die Wirtschaftlichkeit des Trockenvorgangs wird heute überall dort Bedeutung beigelegt, wo eigene Trockenkammern besonders mit Zusatzheizung benützt werden. Hier sorgt der gesunde Konkurrenzkampf der Baufirmen für die Erzielung des höchstmöglichen thermischen Wirkungsgrades. Ausschlaggebend für den Trockeneffekt sind die Trockentemperaturen und der Feuchtigkeitsgehalt der abziehenden Schwaden. Für je 1000 kg Fertigwaren sind etwa 50 kg Wasserdampf zu verdampfen, wozu theoretisch bei völliger Sättigung bei $80 \cdots 90^\circ$ etwa 80 m^3 Luft erforderlich sind. Die wirklich benötigte Luftmenge ist viel höher und hängt von dem in der Anlage erreichbaren Sättigungsgrad an Feuchtigkeit ab. Je höher dieser ist, um so größer ist der Nutzgrad der Anlage. Bei zu hohem Feuchtigkeitsgehalt und zu geringer Temperatur der abziehenden Trockenluft besteht die Gefahr lokaler Abscheidung von Wasser, das sich auf den zu trocknenden Gegenständen niederschlägt und Flecken- bzw. Streifenbildung hervorruft.

6. Das Rändern der Emailgeschirre [780].

Die im Email herrschenden Druckkräfte wirken sich besonders an den Rändern der Gegenstände, an Bördelungen derselben zentrifugal aus und bringen an diesen Stellen die Emailschiicht dann 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 klein (< 3 mm) und die Emailschiicht dick ist. Man muß daher bestrebt sein, an solchen Rändern möglichst dünne Emailauflage von großer Haftfestigkeit 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. Als Schwarzemail verwendet man kobaltreiche Farbemails mit Schwarzkörperzusatz. 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 verschiedene Patente Maschinen geschützt, die sowohl das Abputzen als auch das Rändern in einem Arbeitsgang besorgen.

7. Das Einbrennen der Emails [781].

Der getrocknete Schlicker zeigt nach KLÄRDING das Röntgenspektrum des Tons (eventuell auch das anderer kristalliner Abscheidungen und Zusätze). Das Einbrennen dient dazu, die nur mechanisch nebeneinander liegenden Emailbestandteile zu einem glasig ausgeschmolzenen lückenlosen Überzug zu verbinden. Es erfolgt bei Heizung mit Kohle, Öl oder Gas fast ausschließlich in einem von dem Strom der Heizgase abgegrenzten Raum, der „Muffel“, wobei dieser Begriff nicht nur in dem in der Emailindustrie gewöhnlich üblichen Sinne, sondern ganz allgemein für jeden gegen die Feuergase abgegrenzten Brennraum gelten soll. Von diesem Gesichtspunkt aus sind auch die Tunnelöfen in der Brennzonen als Muffelöfen mit Durchlaufmuffel aufzufassen. Nur bei besonders großen Stücken, z. B. Tanks, wird auch bei Gasfeuerung nach einer besonderen Brenntechnik in muffellosen Öfen gebrannt. Muffellose Öfen stellen aber die im letzten Jahrzehnt besonders stark in Aufnahme gekommenen elektrischen Widerstandsöfen dar, bei denen der Heizraum auch gleichzeitig den Arbeitsraum für den Brennvorgang bildet. Die Anwendung eines von dem Verbrennungsraum für die Heiz-

stoffe deutlich abgegrenzten Einbrennungsraums ergibt sich bei Grundemails nach den Versuchen von COOKE (vgl. S. 133) aus der Notwendigkeit, das Einbrennen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre vorzunehmen. Bei allen Emails ergibt sich aber die Notwendigkeit eines abgetrennten Brennraumes aus der Tatsache, daß die Verbrennungsgase einen starken und durchweg schädlichen Einfluß auf das Email ausüben. Aus den Versuchen einer ganzen Reihe von Autoren [782] sind es besonders die sauren Gase, wie SO_2 , sowie höhere Konzentrationen an Wasserdampf, die sich besonders störend auf die Emails auswirken. SO_2 bewirkt leicht Mattwerden der Oberfläche, Wasserdampf wirkt durch Reaktion mit der Eisengrundlage hauptsächlich blasenbildend. Vielfach wird auch die Haftung des Emails kräftig vermindert. Welche Verheerungen Wasserdampf und Kohlensäure besonders dann anrichten, wenn sie unter Eintritt des Wassergasgleichgewichtes mit der Eisengrundlage reagieren können, zeigt Abb. 35. Mit diesen Fehlern ist bei der Blechemailierung stets dann zu rechnen, wenn der Wassergehalt im Muffelgas 10 %/o, der Gehalt an $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ 4 %/o beträgt. Neben diesen genannten Gasen und Dämpfen wirken auch unverbrannte Verbrennungsgasreste schädlich auf die Emails ein. Das Brennen der Emailgegenstände erfolgt in der Regel zwei- bis dreimal. Auf einen Grundbrand folgen 1...2 Deckbrände. Grund- und erster Deckbrand sollen schnell aufeinanderfolgen wegen der Gefahr des Rostens infolge der Porigkeit des Grundes.



Abb. 35. Wirkung der Ofengase auf Email (nach SPENCER-STRONG).

Die heutigen Öfen in der Emailindustrie lassen sich zwanglos einteilen in 1. Öfen mit unterbrochenem (periodischem) Betrieb, 2. Öfen mit ununterbrochenem (kontinuierlichem) Betrieb. Bezüglich der Heizart kann man sie einteilen 1. in Öfen mit Wärmeerzeugung durch Verbrennung der Heizstoffe, 2. Öfen mit Wärmeerzeugung durch Elektrizität. Zu den Öfen mit periodischem Betrieb zählt in erster Linie der übliche Muffelofen mit den gewöhnlichen Maßen $(2000 \cdots 2500) \times (1000 \cdots 1500) \times (800 \cdots 1000)$ mm. Größere Dimensionen sind in der Gußemailierung üblich. Auch zur Emailierung großer Herd- und Kühl-

schränkplatten werden höhere Ausmaße benötigt. Als Baustoffmaterial für die Muffel dient auch heute noch vorzugsweise Schamottegut trotz seiner geringen Wärmeleitfähigkeit und seines verhältnismäßig niedrigen Erweichungspunktes, doch haben ihm im letzten Jahrzehnt andere edlere Baustoffe, wie Sillimanit, Mullit, Elektro-Korund (Dynamidon) und besonders Karborundum starken Wettbewerb gemacht. Über die Eigenschaften dieses Baustoffes wurde bereits auf S. 176 eingehend berichtet. Die bei weitem größere Wärmeleitfähigkeit der Karborundummuffel bedeutet ein rascheres Durchfließen der Wärme durch die Muffel, eine Erhöhung der Leistung und eine Brennstoffersparnis zwischen 25 und 50 % [783] gegenüber der Schamottemuffel. Schließlich hat man auch noch Muffeln aus hochhitzebeständigem Stahl vorgeschlagen (DRP. 468653), doch haben sich diese trotz ihrer großen Wärmeleitfähigkeit noch nicht recht einzuführen vermocht. In Amerika scheint man aber in einzelnen Werken erfolgreich damit zu arbeiten. Die Muffel wird aus einzelnen Bauelementen — mit Spiegel versehenen Platten — mit Falz oder Nut und Feder unter Verwendung eines guten Schamottemörtels engfugig aufgemauert. Wichtig ist die ständige Gasdichtheit der Muffel. Entstandene Risse sollen mit Schamottemörtel oder gutem Muffelkitt [784] gedichtet werden. Selbstverständlich spielt für die Gasdichtheit der Muffel auch die Porosität eine große Rolle, wie dies z. B. aus den starken Streuungen der Gasdurchlässigkeitsmessungen von KANZ [785] für verschiedene Schamottesorten hervorgeht. Zum Teil wird aber auch der schädliche Einfluß der Porosität durch die von IMMKE und MIEHR [786] festgestellte viel geringere Diffusionsgeschwindigkeit der Gase bei hoher Temperatur kompensiert.

Als Brennstoff dient für die Muffelöfen in Deutschland vorzugsweise Generatorgas aus Koks oder Steinkohlen, sehr selten Leuchtgas und Öl. Die Rückgewinnung der Abwärme der Verbrennungsgase und die Vorwärmung der Verbrennungsluft erfolgt durch Wärmeaustausch (Rekuperation). Die Leistung eines Muffelofens in den Maßen: $2000 \times 1000 \times 800$ mm beträgt in 24 Stunden 500...600 kg dreimal gebrannte Ware bei einem Brennstoffverbrauch von

700...800 kg Koks oder
 600...800 kg Steinkohle oder
 860...960 m³ Leuchtgas oder
 360...430 kg Öl.

Es berechnet sich also ein Kohlenverbrauch von etwa 1 kg je kg dreimal gebrannter Ware. Eine ungefähre Wärmebilanz [787] gibt folgende Tabelle.

Es errechnet sich ein pyrometrischer Wirkungsgrad des Ofens von 66...70 % und ein Bruttonutzeffekt (Wärmeabgabe an die Muffel) von

Tabelle 45.

Wärmeeingang	Cal	%	Wärmeausgang	Cal	%
Brennstoffeinsatz . .	5 275 500	88,4	Schlackenverlust . .	154 400	2,6
Wärme der Sek. Luft	694 000	11,6	Wärmeabgabe an die Muffel	650 000	10,9
			Wandverluste	2 600 000	43,5
			Abgabe an Sek. Luft	694 000	11,6
			Abgasverlust	1 871 100	31,4
	5 969 500	100,0		5 969 500	100,0

rund 11%. VÖLKELE [788] gibt für einen Muffelofen dieser Art einen Nettowirkungsgrad von 5,8...8,1%, VIELHABER ungefähr 8% an, in guter Übereinstimmung mit der oben angegebenen Zahl von 10,9% für den Bruttowirkungsgrad.

Die Arbeit eines Muffelofens läßt sich am einfachsten mittels eines automatischen Temperaturschreibers überwachen, der nicht nur die Ofentemperaturen dauernd kontrolliert, sondern dessen Temperaturunstetigkeiten auch die Anzahl der Schübe ersehen lassen. Die Leistung des Muffelofens bestimmt das Arbeitstempo des ganzen Werkes. Es ist also notwendig, daß hier kein Engpaß im Arbeitsfluß besteht, sondern daß genügend Muffelofenraum, sowie eine entsprechende Reserve vorhanden ist. Wesentlich für die Leistungsfähigkeit der Öfen ist eine Regulierfähigkeit des Muffelofens innerhalb gewisser Grenzen, wie sie besonders die Gasbeheizung gestattet. Es ist auch verständlich, daß es für verschiedene Gegenstände gewisse Bestwerte in der Leistung bei bestimmten Größenverhältnissen des Ofens gibt. Aus diesem Grund haben Werke, die gewisse Spezialartikel emaillieren und denselben die Dimensionierung ihrer Öfen weitgehend angleichen können, meist auch höhere Ofenleistungen als Werke mit gemischtem und zeitlich stark wechselndem Sortiment. Das Bestreben nach Leistungssteigerung gab auch die Veranlassung zur Einführung der halb- und schließlich der ganzkontinuierlichen Arbeitsweise. Als halbkontinuierliche Arbeitsweise kann man einen von EYER [789] als „Doppelrostverfahren“ bezeichneten Pendelbetrieb ansehen, der eine Tagesleistung von 1100 bis 1200 kg dreimal gebrannter Ware ergeben soll. Dabei soll eine Vorwärmung des Gutes in einer mit Abhitze betriebenen Muffel sehr vorteilhaft sein. Jedenfalls ist eine solche Leistung nur bei guter Konstruktion und vortrefflicher Wartung des Ofens, sowie vorzüglicher Wärmeleitung des Muffelbaustoffes zu erreichen [790].

Die ganzkontinuierliche Arbeitsweise des Emailbrennens, der vollständige Fließbetrieb im Emaillierwerk ist an die Einführung des Tunnelofens geknüpft, nachdem sich der Drehherdofen anscheinend nicht bewährt hat. Die Arbeitsweise des Tunnelofens beruht darauf, daß das Brenngut in dauerndem Strom zunächst durch eine Trocken- und Vor-

wärmzone geführt wird, die beim Email vorzugsweise das Trocknen des Auftrages besorgt. An die Vorwärmzone schließt sich die Brennzone an, in der das Einbrennen des Emails stattfindet, und an diese reiht sich die Kühlzone, in der das gebrannte Gut langsam abgekühlt wird. Der Transport der Gegenstände erfolgt an Hängerosten, die durch einen Schlitz in der Ofendecke in den Ofen hängen und von einer Transportkette aus hitzebeständigem Metall getragen werden. Das Email darf, wie schon hervorgehoben, mit den Feuergasen nicht in Berührung kommen. Dieselben zirkulieren demgemäß in besonderen Heizrohren aus gut leitenden Baustoffen (Elektrokorund, Siliziumkarbid), so daß der Ofen eine lange Muffel darstellt, die den ganzen wärmetechnischen Vorgang von der Trockenperiode bis zur Abkühlung umschließt. Man kennt im wesentlichen zwei Bauarten des Tunnelofens, und zwar 1. den Durchgangsofen, 2. den Umkehröfen. Die Heizzone liegt beim Durchgangsofen in der Mitte, beim Umkehröfen im Umkehrbogen. Nicht selten

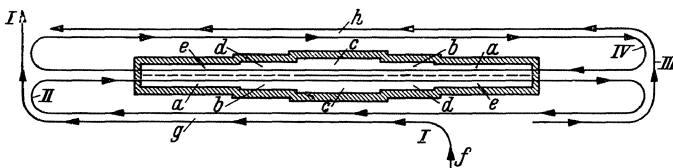


Abb. 36. Arbeitsschema eines amerikanischen Durchgangstunnelofens
(nach Sprechsaal 1932).

liegt auch die Ofensohle der Heizzone ganz beträchtlich über der Trocken- und Kühlzone, um ein besseres Halten und Regeln der Einbrenntemperatur zu ermöglichen.

Das Arbeitsschema des Durchgangsofens ist aus Abb. 36 zu ersehen. Dieser Tunnelofen eines amerikanischen Werkes [791] dient zum Emaillieren von Ofenteilen, und zwar für Grund- und Deckbrand zu gleicher Zeit. Da die Brenntemperaturen für den Grundauftrag und den Deckauftrag der Teile verschieden sind, ist der Ofen noch in der Längsrichtung durch eine Wand in zwei Abteilungen geteilt. Durch jede Abteilung läuft der Strang eines Deckenförderers von etwa 57 m Länge, der an den beiden Enden je etwa 10 m den Ofen überragt. Die Förderer gehen in entgegengesetzter Richtung durch die Abteile des Ofens. Jedes Abteil hat demnach in Richtung des Durchganges der Förderkette eine Trockenzone *a*, eine Vorwärmzone *b*, eine Heizzone *c*, eine Wärmeaustauschzone *d* und eine Kühlzone *e*. Die Heizzonen sind bei einer Gesamtlänge des Ofens von 36,5 m etwa 8 m lang, 1,2 m breit und 1,1 m hoch. Die auf jeder Seite anschließenden Ofenabschnitte sind 5 m bzw. 9,25 m lang, bei einer Breite von 1 m bzw. 0,84 m. Die Ofenbreite nimmt also von der Mitte aus nach beiden Seiten ab. Das Gewölbe des Ofens besteht aus einer 165 mm starken Schamottesteinschicht und einer darüberliegenden Wärmeisolierung. Die Zwischenwand des Ofens ist in allen Zonen, mit Ausnahme der Heizzone, zum Zwecke eines lebhaften Wärmeaustausches mit Durchbrüchen versehen. Der Emailliervorgang ist folgender: Das Gut gelangt aus dem Beizraum *f* durch den Deckenförderer *I* zu den Tauchbehältern bei *g* für den Grundauftrag; das getauchte Gut wird hierauf an den Förderer *II* gehängt und gelangt zuerst in die Trockenzone *a*. Es findet somit durch die Öffnungen

der Zwischenwand ein Wärmeaustausch zwischen dem eintretenden Gut sowie dem Fertiggut, das den Ofen verläßt, statt, wobei das letztere abgekühlt und das erstere getrocknet wird. In der nächsten Zone *b* nimmt das nun getrocknete Gut noch weiter Wärme aus der gegenüberliegenden Kammer *d* auf, so daß es gut vorgewärmt in die Heizzone *c* gelangt. Beim Durchwandern der Kammer wird es gebrannt und gelangt hierauf durch die Austauschzone *d* und die Kühlzone *e* in den Arbeitsraum zurück. Das genügend abgekühlte Gut wird an den Förderer *III* gehängt, der es den Spritzständen unter dem Förderer bei *h* zuführt. Nachdem das Deckemail aufgespritzt ist, wird das Gut an den Förderer *IV* gehängt, der die entgegengesetzte Richtung des Förderers *III* hat. Es tritt demnach das Gut am rechten Ende des Ofens ein, also an der Stelle, wo das mit dem Grundemail versehene Gut austritt. Die Ofentemperaturen der Brennzone für den Grundauftrag betragen 870 bis 980° C und für den Deckauftrag 760 bis 870° C. Die Heizung erfolgt durch Gasbrenner, die in den Seitenwänden eingebaut sind. Die Verbrennung vollzieht sich in einer Muffel aus einer Stahllegierung. Die heißen Verbrennungsgase fließen um die Seiten der Muffel nach oben und treten in einen 500 × 500 mm weiten Kanal, der über die ganze Länge der Vorwärm- bzw. Austauschzone verläuft und an den beiden Enden des Ofens in Abgaskamine mündet. Der Kanal ist gegen diese Zonen zur besseren Wärmeübertragung mit legierten Wellblechen abgedeckt, so daß also auch die Abwärme der Verbrennung für die Trocknung ausgenützt wird. Wärmeverluste beim Ein- und Austritt des Brenngutes werden durch Wärmeschleier aus erhitzter nach oben strömender Luft vermieden. Während der Betriebspausen zwischen den Arbeitsschichten und der Wochenendpause wird der Ofen ständig auf einer Temperatur von 650° C gehalten.

Beschickung und Abnahme findet bei diesem Ofen also an beiden Seiten statt, beim Umkehrofen liegen dagegen Beschickung und Abnahme nur auf einer Seite des Ofens. Der beim Trocknen des Auftrags entstehende Schwaden muß durch einen ständigen schwachen Luftstrom aus dem Ofen entfernt werden (durch den Schlitz zur Führung der Hängeroste), um die nachteiligen Wirkungen des Wasserdampfes auf das Brenngut (Blasen, Fischschuppen usw.) nicht aufkommen zu lassen. Die Vorteile des Tunnelofens gegenüber dem periodisch arbeitenden Muffelofen liegen in den viel geringeren Baukosten für die gleiche Leistung, ferner in geringerem Brennstoff- und Platzbedarf, sowie in der außerordentlichen Erleichterung aller Arbeitsgänge, so daß sich die aufgewendeten Kosten meist schon in einem Jahr fast völlig amortisieren. Voraussetzung ist natürlich ein entsprechendes Absatzgebiet für die anfallende Massenerzeugung [792]. Der Wirkungsgrad eines gasbeheizten Tunnelofens liegt nach VÖLKELE bei 13,7 ··· 16,3 %, beträgt also rund das Doppelte des gewöhnlichen Muffelofens. Die Überwachung des Ofens erstreckt sich nach LIESEGANG [793] in der Hauptsache auf die Beobachtung der Brenntemperatur, mit Hilfe von thermoelektrischen Pyrometern, die Analyse der Brenn- und Abgase sowie die Beobachtung der Zugverhältnisse. Die Anlage- wie auch die Betriebskosten eines kontinuierlichen Ofens sind bedeutend, so daß sich der Betrieb erst bei einer Massenherstellung emaillierter Gegenstände lohnt. LAUFF [794] hat Betriebszahlen von 1000 ··· 1500 kg Fertigware je Stunde genannt. Dies

dürften Mindestwerte für die Produktion darstellen. Nach KARMAUS ergibt sich eine Leistung des Tunnelofens zu 15000 kg einmal gebrannter Ware bei einem Verbrauch von 3500 kg Steinkohle oder 4800 m³ Ferngas in 24 Stunden. Die Einführung des Tunnelofens hat das Gesicht des modernen Großemaillierwerks völlig verändert. Der Wegfall aller unproduktiven Transporte und das Zusammendrängen der mechanisierten Arbeitsgänge auf nur wenige Stellen des Emaillierwerks hat eine für die heutige Massenfabrikation charakteristische Menschenleere auch im Emaillierbetriebe herbeigeführt und die Zahl der ungelerten Hilfskräfte

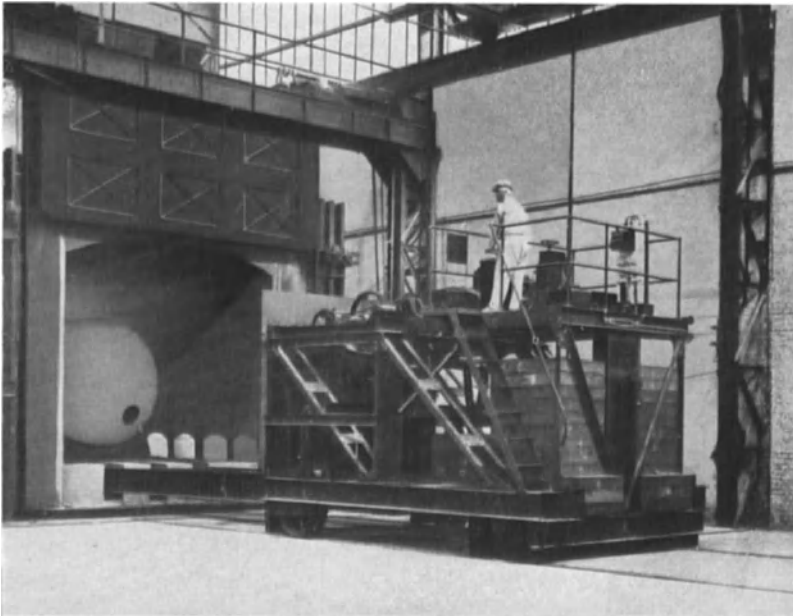


Abb. 37. Muffeloser Tankemaillierofen mit Einsetzmaschine (Werkphoto).

zugunsten besser bezahlter angelernter und gelernter Arbeiter verringert, so daß man sich auch in Deutschland den amerikanischen Arbeitsverhältnissen nähert.

Die Anwendung der Muffel setzt in jedem Fall die Arbeitsökonomie des Brennofens herab, ist aber zur Verhütung von Verschmutzung und Verrauchung der Ware, ferner beim Grundbrand zur Herstellung einer sauerstoffhaltigen Ofenatmosphäre in den weitaus meisten Fällen nicht zu umgehen. Nur vereinzelt ist auch die Anwendung eines muffellosen Ofens oder eines Halbmuffelofens möglich. Bei dem Brennen emaillierter Tanks von großen Ausmaßen ist der muffellose Ofen die Regel. Natürlich ist in solchen Fällen als Brenngas gereinigtes Generatorgas anzuwenden. Ein solcher Ofen für geschlossene Großtanks ist in nebenstehender Abbildung (Abb. 37) dargestellt. Verbreitet scheint bei diesen Öfen auch der im ZAHNSchen Feinemaillierofen durchgeführte Grundsatz zu sein: Im Augenblick des Einsetzens des Brennguts erfolgt eine Umleitung der Verbrennungsgase; die-

selben gehen nicht mehr durch den Brennraum, sondern umziehen denselben auf seiner Außenseite, so daß der Ofen vorübergehend doch zum Muffelofen wird. Der zu emaillierende Tank wird in dem hochoverhitzten und jetzt gasfreien Raum ausgebrannt. Einen solchen Ofen hat SCHEEL [795] beschrieben. Als Kohlenverbrauch derartiger Öfen werden 9000 kg je Tag bei einer Leistung von 10 ··· 12 Tanks zu je 2500 kg angegeben. 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 Fließen zu bringen. Es bleibt rau und glanzlos. Im Muffelofen oder Tunnelofen brennt dagegen das Email bei steigender Temperatur aus. Hier muß bei richtiger Konstruktion der Muffel resp. richtiger Feuerung immer möglich sein, einen Fluß, 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. Beim sogenannten Halb muffelofen ist die Muffel nur noch in Rudimenten, z. B. in den Seitenwänden erhalten, welche das Brenngut gegen die direkte Einwirkung der Flammengase und gegen Stichflammen schützen. Hierher gehören z. B. der KRUPPSche Steinstrahlöfen [796] sowie ein in der amerikanischen Literatur [797] beschriebener Ofen. Ob dieselben heute noch gebaut werden, ist unbekannt.

Seit etwa 15 Jahren hat sich auch der elektrisch beheizte Ofen [798] in der Emailindustrie ein ständig wachsendes Anwendungsgebiet erobert. Er wird heute in allen Einheiten und Größen, sowohl als Einzelofen, wie als Ofenaggregat für periodischen Betrieb als Drehherdofen, wie auch als Tunnelofen für kontinuierlichen Betrieb gebaut. Beim elektrischen Ofen ist naturgemäß nur die muffellose Ausführung in Gebrauch. Die Vorteile des elektrischen Emailierofens sind unbestritten: Schnelleres, gleichmäßiges Brennen bei genau eingehaltener Temperatur, größere Ofenleistung bei besserer Wärmeökonomie, reine Ofenatmosphäre, Verringerung des Ausschusses, geringere Wartungs- und Instandhaltungskosten. Der Elektroemailierofen ist durchweg als Widerstandsofen gebaut. Für niedere Brenntemperaturen, z. B. für Dekorbrand bis 700°, genügen als Baustoffe für die Heizwiderstände Chrom-Eisen-Legierungen, bis 1000° wird Chromnickel (80% Ni, 20% Cr), darüber (bis 1250°) die neuen Legierungen Megapyr, Kanthal, Ultrasi oder Silitstäbe verwendet [799]. Die Anordnung der Heizbänder erfolgt an den Seiten des Ofens, wie auch unter dem Boden. Wichtig ist die Art der Aufhängung unter Vermeidung von jeglichem Wärmestau an den Auflagestellen. Bei den hohen Temperaturen ist auch dem elektrischen Widerstand bzw. der Leitfähigkeit des feuerfesten Ofenmaterials Beachtung zu schenken. Schamotte (insbesondere eisenhaltige) besitzt bei 900° nach verschiedenen Messungen [800] einen spezifischen Widerstand von 9000 ··· 20000 Ω/cm^3 , ist also schon als Nebenleiter anzusehen. Als Betriebsstrom dient in der Regel Dreiphasendrehstrom 220/380 Volt mit verschieden hohem Anschlußwert, je nach Größe und Leistung des

Ofens. Nach verschiedenen Angaben kann man mit einem Energiebedarf 1 kWh für 2,5···4 kg Eisen rechnen, je nach Schwere der zu emaillierenden Stücke. Die Leistung elektrischer Tunnelöfen für Küchenware wird mit 15···17 t je 24 Stunden bei einem Anschlußwert von 450 kW angegeben. Der Wirkungsgrad des elektrischen Tunnelofens liegt bei etwa 25 %, ist also rund dreimal so hoch wie der des gewöhnlichen gasbeheizten Muffelofens und fast doppelt so hoch wie der eines gewöhnlichen Tunnelofens. Für die Nutzleistung des Ofens bezogen auf die Gewichtseinheit an Einsatzware hat MEYSENBURG [801] die Formel aufgestellt:

$$C = C' + (t \cdot l + T + R) / g,$$

wobei C der Gesamtwärmeaufwand je kg Einsatzware, C' der Netto-Wärmenutzaufwand in kWh/kg, g das Nutzgewicht je Schub, l der Leerwert des Ofens in kWh/t, t die Brenndauer und Beschickungszeit je Schub, T den Tür- und R den Rostverlust bedeuten. Die elektrische Ausrüstung dieser Öfen besteht aus den Meßapparaten für den Heizstrom, Amperemeter, Voltmeter, Energiezähler, ferner aus der Temperaturmeßanordnung (Thermoelementen, selbsttätigen Temperaturschreibern), sowie dem Zählwerk für die Anzahl der Schübe usf. Alle modernen Öfen sind auch mit automatischen Schalteinrichtungen, mit Halterelais und Schaltschutz ausgestattet zur Regulierung und Gleichhaltung der eingestellten Brenntemperatur. Das Emaillieren im elektrischen Ofen ist ohne weiteres dort gegeben, wo es sich um etwas besser bezahlte Waren handelt, z. B. beim Dekorbrand, der sich bei niedriger Temperatur vollzieht und höhere Qualitäten als die vielfach übliche Massenware erzeugt. Zum Vergleich der Kosten zwischen der Feuerung mit verschiedenen Heizstoffen und der elektrischen Heizung diene eine von GATZKE [802] mitgeteilte Tabelle.

Tabelle 46.

1000 WE kosten in Pfennigen				bei Heizung mit	
Generatorgas aus			Öl	elektrischem Strom	Leuchtgas
Kohlen	Koks	Brikett			
1300 WE RM. 18,30/t	1200 WE RM. 20,00/t	1400 WE RM. 14,90/t	10000 WE RM. 12,50 %kg	2,5 Pf. je kWh	4000 WE 3,0 Pf. je m ³
0,54	0,64	0,62	1,25	2,91	0,71

Rechnet man einen dreifachen Wirkungsgrad bei der elektrischen Beheizung, sowie mit einem so hohen Ausbringen an emaillierter Ware, wie oben angegeben, ferner mit der besseren Qualität der Ware und der geringeren Ausschußquote, so wird der elektrische Ofen bei einem Energiepreis von 2,9 Pf. je kWh auch bei uns mit der Gasfeuerung konkurrenzfähig. Bei einem Energiepreis von 1,86 Pf. je kWh hat KERSTAN [803] in einem elektrischen Emaillierofen für Badewannen eine Einsparung

an Brennkosten von rund 16% gegenüber einem mit Brikett geheizten Ofen angegeben.

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. Für flache Gegenstände, wie Schilder, Herdplatten usw., kann man von festgefühten Rosten absehen und einzelne lose Stäbe aus Winkel- oder Dreikanteisen benutzen. Die früher üblichen Roste aus Stahl oder Gußeisen sind heute aus dem Emaillierwerk verschwunden. Die Verdrängung dieser Stoffe durch hitzebeständige Stähle [804] und die Anwendung von Hohlstabrosten [805] von hoher Festigkeit hat zunächst eine Gewichtsverminderung von etwa 80...120 kg auf 30...40 kg und damit ein viel günstigeres Verhältnis von Brenngut: Rostgewicht herbeigeführt. Sie war auch eine wesentliche Voraussetzung der Anwendbarkeit des Doppelrostverfahrens. Die Lebensdauer dieser Roste aus zunderfreiem Stahl beträgt das 20...30-fache gewöhnlicher Stahlroste. Nach FRY [806] gelten als hitzebeständig solche Stähle, deren Verzunderungsverlust je m² und Stunde 50 g nicht überschreitet. Weiches Eisen zeigt eine Verzunderung je m² und Stunde von 1164 g, wogegen die mit Cr und Ni legierten Stähle wie Nicrotherm, Ferrotherm, Chroman und Sichromal Verzunderungen weit unter 50 g/m² h zeigen. In Amerika scheint man auch das schon mehrfach erwähnte Monelmetall als hitzebeständige Legierung zu verwenden. Die hitzebeständigen Stähle zeichnen sich außer ihrer geringen Zunderung auch durch hohe Festigkeiten und geringe Durchbiegungen bei der Temperatur des Einbrennens aus (Abb. 38). Sie übertreffen auch in dieser Beziehung den gewöhnlichen Stahl bei weitem. Ferner zeigen sie im gesamten Temperaturbereich des Brennens keine Umwandlungspunkte, also keine Unstetigkeiten im Ausdehnungsverhalten. Bei manchen Artikeln kann man den Rost als Dauerrost im Ofen belassen und das Brenngut mit der Gabel auflegen bzw. entfernen [807]. Heute stellt die Industrie an Rosten her: dreikantige lose Roststäbe, feste Roste mit ovalem Rohrprofil, Roste mit dickwandigen vollen und unterbrochenen Stegen, Roste mit aufgeschweißten Flachspitzen, Rostaufлагeschienen, Streckmetalltafeln, Brenngeräte für alle Spezialzwecke [808].

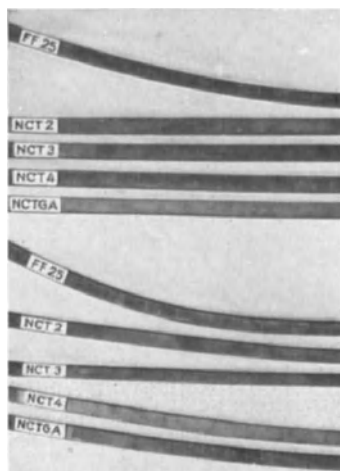


Abb. 38. Vergleich der Deformation hitzebeständiger und nichthitzebeständiger Stähle (Werkphoto Krupp).

Das Brennen der Geschirre erfolgt meist auf besonderen Hilfswerkzeugen, Brennspitzen, Brennschienen, Tulpen usw. Auch für diese Hilfswerkzeuge ist man vom reinen Flußstahl als Baustoff abgegangen und hat Speziallegierungen obengenannter Art eingeführt. Als besonders störend macht sich bei manchen Legierungen das „Kleben“ bemerkbar, weshalb es geraten erscheint, sich an Hand bestimmter Probestücke von der Eignung einer Legierung zu überzeugen. Zum Ein- und Ausfahren des Brenngutes bedient man sich heute allgemein des Einsetzwagens. Auf einem von zwei in Schienen laufenden Räderpaaren getragenen Fahrgestell liegt, den Wagen nach der Ofenseite zu um die Muffeltiefe überragend ein in senkrechter Richtung beweglicher Gabelrahmen. Auf dem überkragenden Teil ruht der Rost, während der Beladung und Entladung. Ein entsprechendes Gegengewicht verhindert das Kippen des Wagens. Beim Einfahren wird der Rost durch Hebeldruck senkrecht gehoben und in den Ofen eingeführt. Durch Senken kommt der Rost auf die am Boden der Muffel befindlichen Rippen zu liegen, so daß der Wagen zurückgezogen und die Muffeltüre geschlossen werden kann. Umgekehrt vollzieht sich das Ausfahren. Die Führung des Wagens im Geleise vermeidet das Anecken, eine Puffervorrichtung jedes harte Anstoßen, so daß auch Verschiebung der Gegenstände auf den Brennspitzen und Vergrößerung der Brennmarken ausgeschlossen sind. Von diesem einfachen Einsetzwagen ausgehend, der von dem Arbeiter noch eine Reihe von Wegen und eigentlich arbeitsfremden Betätigungen verlangt, sind eine ganze Anzahl von Konstruktionen [809] herausgekommen mit elektrischer Bewegung der Gabel, mit zwei Gabeln und Doppelrosten, mit Bewegung des Wagens längs der Stirnseite des Ofens, die alle den Zweck haben, den Arbeiter von Nebenarbeit zu entlasten und sein ganzes Augenmerk auf möglichst rasche Beschickung und Entleerung hinzulenken. Die Ausnützung des Rostes ist für die Wirtschaftlichkeit des Brennvorgangs ebenso von Bedeutung, wie der Nutzeffekt des Ofens überhaupt. Im günstigsten Fall darf man mit einer Ausnützung von 70% rechnen. Das absolute Gewicht einer Rostbeschickung schwankt je nach der Art der zu emaillierenden Gegenstände außerordentlich. Flache Waren gestatten günstige Flächenausnutzung, aber ungünstige Gewichtsausnutzung. Die Roste der Tunnelöfen sind je nach Art der zu emaillierenden Gegenstände ganz verschieden. Einfache Haken finden sich neben hängenden Plan- und Etagenrosten.

Der Mechanismus des Einbrennens eines Emails ist in der Regel folgender: Zunächst reißt infolge der Schwindung des Tonkolloids sowie der übrigen Gele der Auftrag nach allen Richtungen und bildet ein System von Schollen, zwischen denen der Sauerstoff eindringt und z. B. beim Grundemailbrand das Eisen oxydiert. In nebenstehender Ab-

bildung (Abb. 39) wird dies in etwas übertriebener Weise bei einem Ton sichtbar gemacht. Da die Emailschlicker in ihrem Verhalten den Tonen weitgehend gleichen [810], lassen sich diese Verhältnisse bei der Trocknung der Tone ohne weiteres auf sie übertragen. Im Anschluß an dieses Aufteilen in Schollen ändert der Auftrag mehrfach seine Färbung, wie dies DIETZEL und MEURES [774] beim Grundemailbrand beobachtet haben. Die ursprünglich weiße oder graue Schicht wird dunkler infolge des bei etwa 600° beginnenden Schmelzens der ausgelaugten Salze, die in den Auftrag eindringen und die trübende Luft verdrängen. Dann findet eine Aufhellung und im Gefolge derselben ein Gasen der Schicht statt: Die nunmehr geschmolzenen Salze (Soda, Borax) beginnen mit dem Ton und anderen Silikaten zu reagieren, wobei auch weitere Wassermengen abgegeben werden. Die sich entwickelnden Gase bewirken eine Weißtrübung und Aufhellung der Schicht. Mit dem Nachlassen des „Blasens“ wird die Emailschicht wieder dunkel, kommt in der ganzen Masse zum Schmelzen und erhält nun Oberflächenglanz. In dieser Phase vollziehen sich bei den Grundemails die entscheidenden Reaktionen, als deren Ergebnis die Haftung des Emails entsteht. Bei den Deckemails entwickelt sich in diesem Brenn stadium die Trübung zur vollen Höhe, indem z. B. die durch das Abschrecken des Emails in ihrem Wachstum gehemmten Kristallkeime nunmehr zu wachsen beginnen und zu trübenden Teilchen werden. Dabeileisten die Trübungsmittel vielfach Beistand, wie dies STUCKERT [73] in mehreren Arbeiten beweisen konnte. Alle diese Vorgänge benötigen eine gewisse Zeit. Das Einbrennen der Emails dauert also je nach der Schmelzbarkeit der Flüsse, der Größe und Schwere der Gegenstände, der Höhe der Rostbeschickung und der herrschenden Muffeltemperatur bzw. der Wärmekapazität des Ofens verschieden lange. Bei gutgehender Muffel kann man pro Schub mit etwa 6···8 Minuten Brenndauer rechnen. Sie kürzt sich bei schneller Entladung und Neuchargierung des Rostes ab und verlängert sich bei Anwendung des Doppelrostverfahrens, weil dabei die Abkühlung des Rostes eine höhere ist. In amerikanischen Emaillierwerken [811] hat man z. B. für das Grundbrennen bei bestimmten Blechstärken gewisse Normen für die Einbrennzeiten festgelegt, z. B. für Blechstärken von 0,511 mm 2¹/₄ Minuten, von 1,024 mm 2³/₄ Minuten, selbstverständlich unter Ein-

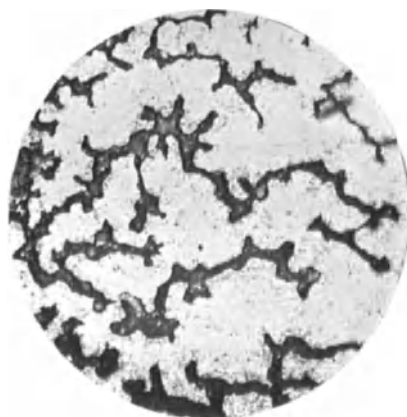


Abb. 39. Schwindrisse in getrocknetem Ton (nach MOHL).

haltung entsprechender Ofentemperaturen und unter Verwendung eines ganz bestimmten Grundemails. Die Beurteilung des Garbrandes erfolgt durchweg nach dem Augenschein. Der Brand ist beendet, wenn die Ware „Spiegel“, d. h. Oberflächenglanz zeigt. Dabei muß aber beobachtet werden, daß das Email auch auf den Stellen gargebrannt sein muß, die der direkten Strahlung der Muffelwände weniger ausgesetzt sind, z. B. auf den Innenflächen von Hohlware, ferner daß bei getrübten Deckemails die Hystereriserscheinung zwischen Glanz und Trübung (vgl. S. 57) beseitigt sein muß. Grundemail ist gargebrannt, sobald z. B. bei kobalthaltigem Fluß der Umschlag von Blau in Schmutziggrün erfolgt ist. Die Gare bei Deckemail pflegt 1···2 Minuten nach dem allgemeinen Erscheinen des „Spiegels“ eingetreten zu sein. Das Brennen dauert also eine gewisse Zeit, die auch durch hohe Brenntemperaturen nicht unter ein bestimmtes Mindestmaß abgedrückt werden kann, wenn ein Bestwert in der Qualität erreicht und mehr oder minder schwere Fehlererscheinungen vermieden werden sollen. Hohe Brenntemperatur zur übermäßigen Beschleunigung des Garbrennens hat meist nur den Erfolg, daß an besonders exponierten Stellen das Email verbrennt, und zwar entweder aufgezehrt wird unter Bildung von Kupferköpfen bei Grundemail, oder schaumig aufkocht bei Deckemail. Das Emaillieren vollzieht sich meist in drei Arbeitsgängen: Grund-, Halbfertig- und Fertigbrand. Das Grundbrennen wird durchweg bei der höchsten Temperatur vorgenommen. Je nach der Blechstärke liegt die Einbrenntemperatur z. B. zwischen 850° bei 0,64 mm und 895° bei 1,3 mm Blechstärke. Weißemails werden in der Regel bei $830\cdots 850^{\circ}$ eingebrannt. Die Einbrenntemperatur von Farbemails ist unterschiedlich hoch und schwankt zwischen $820\cdots 900^{\circ}$. Kleinere Geschirre, Schüsseln unter 30 cm \varnothing erhalten vielfach nur einen Weißauftrag und verlassen als Einmal-WeiÑware das Werk. Über die Maßnahmen zur Erzielung eines guten einmaligen Weißauftrags hat HADWIGER [812] eingehend berichtet. Meist erfolgt dabei der Auftrag in etwas dickerer Schicht und unter erhöhtem Trübungsmittelzusatz. Immerhin muß aber bei solcher Einmal-WeiÑware mit höherer Ausschußquote als bei zweimaligem Deckauftrag gerechnet werden. Auch über einen zweimaligen Auftrag (Grundemail und Deckemail) bei nur einmaligem Brand wird aus einem amerikanischen Emaillierwerk [813] berichtet.

8. Das Richten der emaillierten Gegenstände.

Die aus dem Ofen ausgefahrenen Stücke, insbesondere größere Flachware, sind oft mehr oder weniger deformiert, die Bleche haben sich „geworfen“. Diese Formveränderung ist eine bleibende, wenn sie nicht beseitigt wird, solange das Stahlblech noch eine bestimmte Temperatur besitzt. Man nennt diese Regulierung der Form das „Richten“. Die

Ursache dieses Verziehens im Feuer [814] ist zum Teil durch die Schwerkraft bedingt, die das weich werdende Eisen nach unten zieht und durchbiegt. Zum Teil trägt auch ungleichmäßige Erwärmung infolge Ungleichheiten im Erhitzungszustand der Muffel oder durch Materialanhäufungen an manchen Stellen die Schuld, zum Teil (besonders bei einseitiger Emaillierung) ist das „Werfen“ durch den Unterschied in der Ausdehnung von Stahlblech und Email bedingt. Es gibt eine ganze Reihe von Vorsichtsmaßnahmen, durch die man dieses Verziehen einschränken kann, aber es ist nur selten ganz zu verhüten. Zum Richten be-

nutzt man Richttische mit 5 cm starker plangehobelter Richtplatte aus Stahl oder Gußeisen mit aufgelegter Asbestplatte oder einem anderen schlechten Wärmeleiter, ferner der jeweiligen Form der Gegenstände angepaßte Richtstempel, ebenfalls aus Stahl oder Gußeisen. Richtwerkzeuge besonderer Form mit Gelenken und durch verschiedene Patente geschützt. Das Richten erfolgt in der Regel bei etwa 500° , d. h. bei einer Temperatur, wo sowohl das Stahlblech, wie auch das Email noch genügende plastische Deformationsfähigkeit besitzen, um sich der neuen Form anzugleichen. Erfolgt das Richten bei zu tiefer Temperatur, d. h. schon unterhalb der Transformationstemperatur des Emails, so pflegt dieses zu reißen. Die gleiche Erscheinung erhält man bei Emails mit geringer Wärmefestigkeit. Zu kalt gerichtete Gegenstände fallen beim Gebrauch meist rascher Zerstörung anheim.

Eine besondere Feinkühlung erfolgt bei emaillierten Gegenständen aus Stahlblech in seltenen Fällen, wird aber doch bei größeren Stücken, bei Tanks usw., angewendet. Das Kühlen soll in erster Linie die Spannungen zwischen Eisen und Email verringern. Im Gegensatz zur Glaskühlung, die bei Temperaturen in der Nähe des Transformationsgebiets vorgenommen wird, erfolgt die Kühlung des Emails nach DIETZEL und MEURES [815] zweckmäßig bei $200 \cdots 300^{\circ}$. Aus dem Unterschied der Ausdehnungskurven (s. Abb. 40) und dem Nachweis von irreversiblen Formveränderungen des Eisens bei dieser niedrigen Kühltemperatur schließen beide Autoren, daß der Ausgleich der Spannungen dadurch

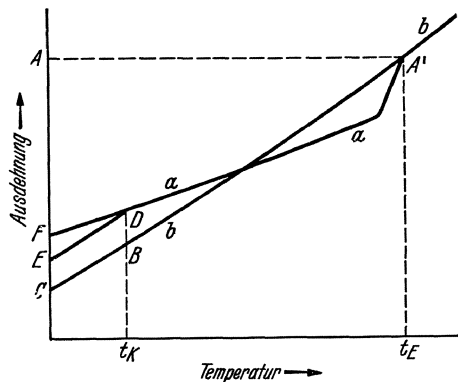


Abb. 40. Ausdehnungskurven von Email (a) und Eisen (b) nach DIETZEL und MEURES.

t_E = Erweichungstemperatur des Emails.

t_K = Kühltemperatur der Probe; hier gleicht das Eisen seine Länge der des Emails mehr oder weniger an (B nach D). Nach der Abkühlung ist der Längenunterschied zwischen Email und Eisen nicht mehr = CF (wie bei der ungekühlten Probe), sondern nur noch = EF. Die Spannungen sind verringert, das Email platzt nicht mehr ab.

bewirkt wird, daß sich das Eisen bei der tiefen Temperatur infolge plastischer Deformation dem Email angleicht.

Mit dem „Richten“ und einer allenfallsigen Kühlung ist der Herstellungsgang für emaillierte Stahlblechgegenstände beendet. Die Fertigung wird geprüft und in verschiedene Qualitäten sortiert. Die Prüfung erfolgt in der Regel nur auf Decke und Glanz, und zwar meist nur nach dem Augenschein. Oftmals muß auch (besonders bei Einzelteilen für Herde und Kühlschränke) eine Sortierung nach Farbnuancen stattfinden [816]. Erst in neuerer Zeit dringen auch objektive Meßmethoden in die Emailindustrie ein. Geringe Decke kann in vielen Fällen durch einen weiteren Auftrag verbessert werden. Mangelhafter Glanz ist zuweilen durch Nachbrennen zu beleben. Allerdings läuft man dabei manchmal Gefahr, daß durch Entglasung völliges Mattwerden eintritt. In jedem Fall kostet aber die Nachbehandlung Geld! Manche Fehler, wie z. B. zu große Brennmarken oder Abspringen einzelner Teilchen lassen sich durch „Flicken“ beseitigen. Oftmals sind letztere aber auch Symptome schwererer innerer Störungen des Emails, die das Stück als Ausschußware stempeln oder unbrauchbar machen. Im Hinblick darauf, daß die Dicke der Emailschiicht für mechanische und thermische Eigenschaften sehr erhebliche Bedeutung besitzt, ist man in den letzten Jahren besonders in Amerika dazu übergegangen, die Emaildicken zu messen. Diese Messung kann ohne Eingriff und ohne Zerstörung des Emails dadurch erfolgen, daß man die Stärke des magnetischen Kraftstroms mißt, der sich zwischen den Polen eines aufgesetzten Magneten und der Eisengrundlage entwickelt. Je dicker die Emailschiicht, um so nachhaltiger wird der magnetische Kraftlinienstrom geschwächt. Solche Dickenmesser, welche Bestimmungen mit einer Genauigkeit bis zu 2% in kurzer Zeit bei einfacher Handhabung gestatten, werden in der englisch-amerikanischen Literatur mehrfach beschrieben [817]. Die Messungen von ASARÓW und CHARSCHEKOWA [818], die mit Hilfe dieses Verfahrens ausgeführt wurden, ergaben für Grund- und Deckemails Stärken von $0,08 \cdots 0,25$ bzw. $0,15 \cdots 1,00$ mm.

Manchmal besteht auch ein Interesse, die Dicke einzelner Emailschiichten gegeneinander zu bestimmen. Hat man beispielsweise auf Stahlblech oder Guß zwei Deckschiichten verschiedener Säurebeständigkeit gelegt, so läßt sich deren Dicke nach einem Verfahren von SHARTSIS und HARRISON [819] dadurch bestimmen, daß man auf einem Probestück unter flachem Winkel (5°) einen schrägen, $1 \cdots 2$ cm langen Anschliff herstellt (s. Abb. 41). Man markiert durch die Linien ($a a_3$) ($b b_3$) ($c c_3$) ($d d_3$) die verschiedenen Schichten, zieht ferner die Linien ($a_1 d_1$) ($a_2 d_2$) ($a_3 d_3$) und brennt die Probe nochmals im Ofen aus. Dann wird sie in einer Säure angeätzt, welche die verschiedenen Schichten unterschiedlich stark angreift, z. B. die säurefeste Schicht unberührt und glänzend

läßt und ein darunterliegendes nicht säurefestes Email mattiert. Reibt man den Anschliff mit Fettstift ein, so läßt sich die Fettschicht von dem glänzend gebliebenen Email durch Abwischen leicht entfernen, während sie an der angeätzten Schicht festhaftet. Man mißt die Längen ($a_1 d_1$)

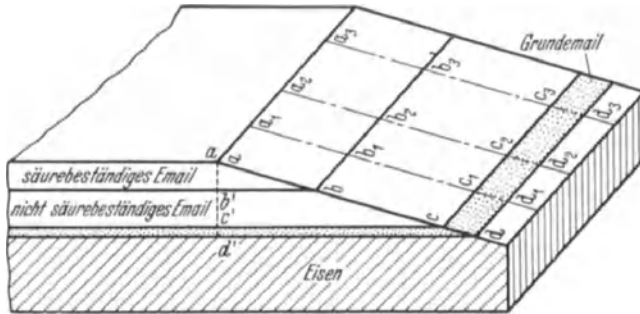


Abb. 41. Bestimmung der Schichtstärke von Deckemails verschiedener Säurefestigkeit (nach SHARRIS und HARRISON [schematisch]).

($a_2 d_2$) ($a_3 d_3$) sowie ($a_1 b_1$) ($a_2 b_2$) ($a_3 b_3$) und berechnet aus den Mittelwerten dieser Messungen ($a b$) und ($a d$) und der Gesamtdicke $a d'$ nach der Beziehung $a b' = a d' \cdot a b / a d$ die Dicke der säurebeständigen Emails. In gleicher Weise läßt sich auch die Dicke eines Farbemails z. B. auf einer Weißdecke durch Anschliff bestimmen.

Die Haltbarkeit emaillierter Gegenstände hängt natürlich auch sehr stark von der absoluten Lückenlosigkeit der Emaillierung ab. Zur Prüfung derselben kennt man mehrere Verfahren, von denen bis jetzt die von ANGE-LUCCI [820] angegebene elektrochemische Dichtigkeitsprüfung die meiste Anwendung [821] gefunden hat. Sie beruht darauf, daß beim Anlegen einer elektrischen Spannung einerseits an die Eisengrundlage des mit einem Elektrolyten gefüllten Emailgefäßes und andererseits an eine in den Elektrolyten getauchte Hilfselektrode bei undichtem Emailüberzug ein Strom fließt, dessen Stärke ein Maß für die Porigkeit des Emails darstellt. STUCKERT [822] hat mit Hilfe einer etwas geänderten Anordnung die Porigkeit direkt sichtbar gemacht und dokumentarisch festgehalten (Abb. 42). Auf der Elektrophorese kolloidaler

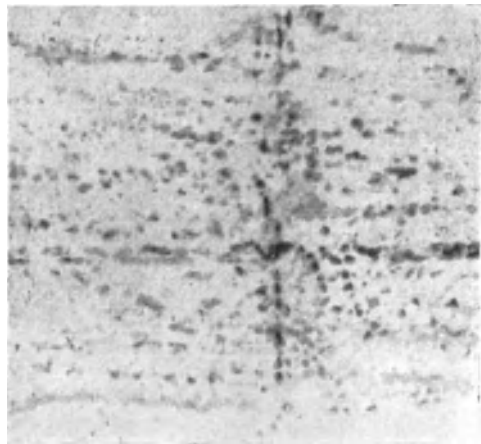


Abb. 42. Poriges Email auf Schweißnähten (nach STUCKERT).

STUCKERT [822] hat mit Hilfe einer etwas geänderten Anordnung die Porigkeit direkt sichtbar gemacht und dokumentarisch festgehalten (Abb. 42). Auf der Elektrophorese kolloidaler

Farbpigmente beruht ein von DUFFEK [823] konstruiertes Porenprüfgerät. Auch Induktionsgeräte kann man zur Aufsuchung undichter Stellen im Email benützen. Sehr einfach und dabei doch recht empfindlich ist auch ein von RICKMANN zum Nachweis von Eisenverunreinigungen im Email angewendetes Verfahren: Auf die Emailoberfläche wird ein ausfixiertes, mit wenig HNO_3 und KCNS getränktes Celloidin- oder Bromsilberpapier gelegt. An der Pore entsteht nach einiger Zeit ein roter Fleck. Die bei der Prüfung als einwandfrei befundenen emaillierten Gegenstände werden, soweit sie nicht einem Dekorationsprozeß unterworfen werden, auf das Fertigwarenlager genommen.

9. Das Dekorieren emaillierter Gegenstände.

Als einfachste Dekoration eines emaillierten Gegenstandes ist das Aufbringen der Fabrikmarke anzusehen, das durch Aufstempelung einer Stempelfarbe (Chromoxyd oder Smalte) oder einer Ätzzfarbe auf den gebrannten oder ungebrannten Auftrag erfolgt. Auch dort, wo es sich um das Aufbringen kleinflächiger Ornamente handelt, ist das Aufstempeln am Platz [824]. Die für diese Verfahren üblichen Flüsse haben wir bereits auf S. 150 beschrieben. Zur eigentlichen Dekoration stehen eine Reihe von Verfahren zur Verfügung [825]: 1. Die Handmalerei. Sie ist kostspielig und wird bei Email kaum angewendet. 2. Spritzverfahren. a) Die Dekoration kann großflächig sein, derart, daß ein Dekorationsemail verlaufend auf einen andersfarbigen Emailfond aufgespritzt und eingebrannt wird. Hierher gehört das beliebte Terrakottageschirr, bei dem man ein Feuerrotemail verlaufend auf ein Gelbemail aufspritzt. Auch andere Farbenpaare können in dieser Art verlaufend gespritzt werden. b) Das Aufspritzen erfolgt durch Schablonen aus Papier, Blei, Stanniol, Kupfer, die auf die zu dekorierende Fläche gepreßt werden und auf deren Ausschnitte der Spritzstrahl geführt wird. Durch Schablonen mit verschiedenen Teilausschnitten läßt sich mehrfarbiger Dekor herstellen. In neuerer Zeit ist das Dekorieren mit Seidensiebschablone zu einem fabrikationsreifen Verfahren durchgebildet worden [826]. Die Schablone besteht aus straffgespannter Seide, bei der die nicht zu bespritzenden Stellen mit Lack oder Zelluloid abgedeckt sind. Auch Photographien lassen sich auf diese Weise übertragen. 3. Der Umdruck, sei es durch Abziehbilder, Stahldruck oder Steindruck [827]. Beim Abziehbild sind die Farben mit dem Fluß durch eine lösliche Leim- oder Gelatineschicht auf Papier oder einem Kollodiumhäutchen fixiert, welches auf das Email naß aufgelegt und übertragen wird. Stahldruck und Steindruck werden besonders zum Übertragen komplizierter ein- und mehrfarbiger Zeichnungen, Schriften und Bilder benützt. Noch eine ganze Reihe weiterer Verfahren für diese kunstgewerblichen Arbeiten sind in

Gebrauch [828]. Vor dem Dekorieren müssen die Emailflächen gut gereinigt und entfettet sein. Die Brenntemperatur der Dekoremails liegt bei $650 \cdots 750^{\circ}$, das Einbrennen erfolgt in einer besonderen Muffel, der sogenannten Dekormuffel. Auch kontinuierliche Brennöfen, elektrisch betriebene Fürbringer-Muffeln und Kleintunnelöfen [829] sind wohl gelegentlich in Gebrauch. Die Haftung des Dekors auf der Unterlage erfolgt nach KOHL [830] dadurch, daß sich durch gegenseitiges Ineinanderwandern von Dekor und Fond eine Haftschiicht bildet, welche den Ausgleich der physikalischen Eigenschaften übernimmt. Bei der Herstellung billigster Dekorware geschieht das Auflegen des Dekoremails statt auf dem gebrannten Deckauftrag auf das scharf getrocknete, aber noch ungebrannte Deckemail [831]. Nicht selten wird zum Schutz des Dekoremails über dieses noch ein farbloser Fluß aufgelegt und eingebrannt. Eine besondere Technik erfordert das Dekorieren mit Glanzgold, einem Goldresinat [832] mit etwa 18% Au. Der Auftrag ist durchweg Handarbeit, gebrannt wird bei $600 \cdots 700^{\circ}$ in der Dekormuffel. Ein vielfach beim Dekorbrand zu beobachtender Fehler sind die sogenannten Dekorblasen. Sie treten besonders dann auf, wenn die zur Dekorierung bestimmten Stücke längere Zeit lagern. Wahrscheinlich sind sie genau wie die „Fischschuppen“ (s. diese) auf Entwicklung von Wasserstoff aus Eisenhydrid zurückzuführen, der molekular ausgetreten ist und den bei 600° erweichenden Emailfond blasig auftreibt.

10. Besondere Arten des Emaillierens.

Im Anschluß an die allgemeine Darstellung des Emaillierens von Stahlblech sollen noch einige Sonderzweige besprochen werden, soweit für sie besondere Arbeitsweisen kennzeichnend sind und größere industrielle Bedeutung haben. Weniger wichtige sollen nur kurz erwähnt werden. Hierher gehören z. B. Emaillierungen von Boilern zur Warmwasserbereitung, von Badeöfen, Gehäuse von Transformatoren, Rauchgasrohren, die alle im Innern nur mit haltbarem wasser- und säurebeständigem Grundemail, am besten wegen der Porigkeit in mehrfachem Auftrag überzogen werden [833]. Mehr dekorative Wirkungen verlangt man von den Bekleidungsblechen für Personenwagen, für Tankstellen, Fernsprechzellen, Backöfen, die als Emailschilder zu betrachten sind. Größere Bedeutung scheint in Amerika das Email in der Architektur [834] zu besitzen. Die Hauptanwendung erfolgt als Wandverkleidung durch emaillierte Kacheln [835]. Es wird vorgeschlagen, ganze Häuser und Untergrundtunnels mit solchen Kacheln zu verkleiden [836]. Auch emaillierte Dachziegel und Dachrinnen [837] werden empfohlen. Zur Kennzeichnung von Straßenkreuzungen wurden in einigen amerikanischen Städten statt des weißen Anstrichs der Bordschwellen emaillierte Winkelschienen angebracht [838]. Auch als Fassadenstrahler für Flutlicht, sowie als Austauschstoff für zahlreiche Anwendungen von Metall hat emailliertes Stahlblech ausgedehnte Anwendung gefunden [839]. Sogar Grabsteine hat man in Amerika emailliert! Die Herstellung all dieser Gegenstände liegt mit nur geringfügigen Abweichungen ganz im Rahmen vorangehend beschriebener Herstellungsverfahren.

Die Fertigung emaillierter Schilder ist von VIELHABER [840] sowie besonders von SASSE [841] eingehend beschrieben worden. Die Formgestaltung geschieht durch Stanzen und Pressen. Die Form richtet sich meist nach der Größe des Schildes und den dadurch gegebenen Stabilitätsverhältnissen. Das Beizen, Grundieren und das Aufbringen einer oder mehrerer Deckschichten unterscheidet sich kaum von der üblichen Emaillierung. Als Grundemail ist meist der NiO-haltige Fluß üblich. Die Menge des aufgelegten Emails (Grund + $2 \times$ Decke) beträgt bei 1 mm Blechstärke etwa 25 % des Eisengewichtes. Eine besondere Eigentümlichkeit gerade der Schilderfabrikation ist aber (besonders bei kleinen Schildern) das Aufpudern des Deckemails, eines meist durch As_2O_3 getriebenen bleihaltigen Emails in der Kälte mit nachherigem Einbrennen. Beim Brennen ist Gewicht darauf zu legen, daß keine Formveränderungen stattfinden. Die Versteifung der Ränder und das Ausmaß der Bombierung ist stets nach diesen Gesichtspunkten vorzunehmen. Die Muffelöfen der Schilderfabriken sind in der Regel etwas niedriger gehalten als die der Geschirrfabrikation, der Brennrost besteht meist aus einzelnen Stäben auf welche die Schilder ohne Brennspitzen aufgelegt werden. Auch der Tunnelofen mit hängendem Brennen der Bleche ist bei größeren Werken eingeführt. Das eigentliche fabrikatorische Kennzeichen der Schilder- und Plakatherstellung ist aber das Aufbringen der Schrift bzw. des Dekors. Einzelschilder werden durchweg durch Handmalerei hergestellt. Dabei werden die Konturen mit Federfarbe vorgezeichnet und dann die Buchstaben mit verdickter Farbe oft stark erhaben „eingefüllt“. Bei der Herstellung von Massenartikeln, Reklameschildern usw. wird die Schrift bzw. das Ornament durch Steindruck auf Seidenpapier übertragen und dieses abgezogen. Zur Verstärkung der Färbung wird der Aufdruck mittels trockener Farbe überstäubt und eingebrannt. In der Regel erhalten diese Druckfarben einen Überzug aus wetterbeständigem Transparentemail, das 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 vermittels Pistole 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. Stehen gebliebene Stege werden mittels zweiter Schablone entfernt. Es bedarf für dieses Ausbürsten eines recht feingemahlten Emails, das an den Rändern der Schablonen nicht ausbricht. Der Emailverlust ist dabei recht hoch, trotz Absaugung und Rückgewinnung. Bei mehrfarbigen Schildern verdient die erste Art des Schablonenauftrages den Vorzug, da sie die Dekorierung mit mehreren Farben nacheinander und ein-

maliges gemeinsames Einbrennen gestattet. Mehrfarbige Figuren, Wappen usw. werden auch als Abziehbilder auf die Emailgrundlage aufgelegt. Ganz analog wie die Schilderfabrikation vollzieht sich auch die Herstellung von Zifferblättern, Nummernscheiben, Thermometerskalen usw., soweit dieselben aus Stahlbech gefertigt sind.

Auch die Herdemaillierung, ebenso wie das Emaillieren von Külschrankverkleidungen unterscheidet sich nicht grundsätzlich von dem allgemeinen Herstellungsgang für Emailgegenstände und ähnelt der Schilderfabrikation sehr weitgehend. Die Schwierigkeiten bei den zuletzt genannten Fertigungen liegen meist nicht nur in der Größe, sondern auch im genauen Übereinstimmen der Einzelteile in den Farbtönen, welche ein exaktes Einhalten gleicher Arbeits-, insbesondere gleicher Brennbedingungen erfordert. Für die Teile, die starken Temperaturschwankungen ausgesetzt sind (Feuertüren) [842], ist auch die Anwendung wärmefester Emails unumgänglich.

Das Emaillieren von Tanks bietet weiter keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, wenn auch die Größe der zu emailierenden Stücke gewisse Modifikationen des allgemeinen Verfahrens nötig macht. Dafür sind aber reiche Erfahrungen und besondere Sorgfalt in der Fabrikation unerlässlich. 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. Der Auftrag ist mindestens ein zweimaliger, um sicher zu gehen, daß die Eisenoberfläche restlos von Email überzogen ist. Das Einbrennen findet in einem entsprechend großen muffelosen Ofen statt, wie er schon beschrieben wurde. 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. Selbstverständlich ist die Einbrenntemperatur bei schwerer schmelzbaren Flüssen entsprechend höher, die Einbrennzeit verlängert. Besonderes Augenmerk ist beim Einbrennen darauf zu legen, daß auch an den Auflagestellen des Tanks das Email gut durchschmilzt. Bei zu geringer Brenntemperatur wird es an diesen Stellen nicht gar und springt ab. Auch Schweißnähte müssen blank und schlackenfrei sein, um ein festes Haften des Emails zu gewährleisten.

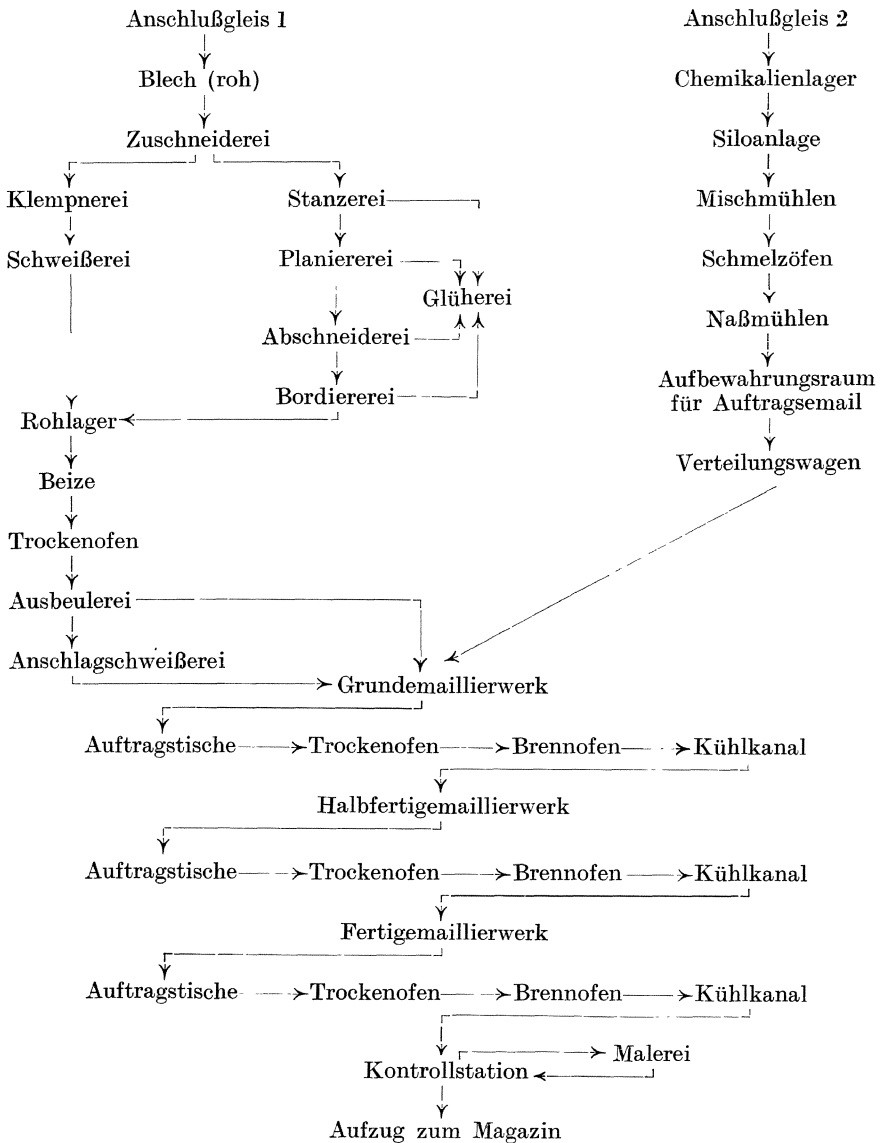
Zum Schlusse seien noch einige Emaillierverfahren angeführt, die z. B. für das Emaillieren von feststehenden Konstruktionsteilen Bedeutung haben können. Bei diesen kann naturgemäß weder das Auftragen noch das Einbrennen der Emails in üblicher Form durchgeführt werden. Die Emaillierung solcher Gegenstände kann nach dem Spritzverfahren gemäß den Angaben von MEURER [843] und von SCHOOP [844] erfolgen. Auch einige Verfahren zur Herstellung lokaler Email-

lierungen an sehr großen Gegenständen sind bekannt (DRP. 619000). Hierher gehört auch ein Verfahren zum Ausbessern von Fehlern, dergestalt, daß die fehlerhafte Stelle nochmals aufgetragen und durch Verwendung einer Heizplatte eingebrannt wird. Die Emaillierung von Röhren aller Art hat RENTLER [845] beschrieben. Grundsätzlich neues bietet auch dieser Fertigungsprozeß nicht. Schwierigkeiten bereitet meist der gleichmäßige Emailauftrag, besonders bei Innen- und Außenmaillierung der Rohre. Einige Patente [846] sind auf neue Verfahren genommen. Auch während der Vergütung von Schleudergußrohren soll nach neuen Patenten die Emaillierung erfolgen. Es gibt noch eine Reihe spezieller Verfahren, die in manchen Werken bei Sondererzeugnissen angewendet werden. Hierher gehört u. a. eine Kombination des Inoxydations- und Emaillierprozesses. Die Gefäße, meist aus Gußeisen oder stärkerem Stahlblech (2...3 mm) sind z. B. außen inoxydiert, innen emailliert. Die Schwierigkeiten bestehen meist darin, eine haltbare Inoxydationsschicht zu erzeugen und dieselbe bei den Einbrenntemperaturen des Emails vor übermäßiger Dicke zu bewahren, damit sie sich nicht zu Fe_2O_3 oxydiert oder abplatzt. Eine Reihe von Vorschriften für dieses Inoxydieren mit oder ohne gleichzeitiges Brennen des Emails wird in verschiedenen Zeitschriften [846a] gegeben. Die Stoßstelle Email/Inoxydationsschicht wird vielfach durch einen verchromten Metallring verdeckt.

11. Die Organisation des Emaillierwerks.

Schon bei der Besprechung der einzelnen Arbeitsoperationen wurde erwähnt, daß dieselben im Plan des Emaillierwerks so einzuordnen sind, daß Rückläufigkeiten im Fabrikationsgang vermieden werden und die Fertigung räumlich und zeitlich ohne Stockung jeden einzelnen Querschnitt mit der für diesen charakteristischen Geschwindigkeit durchläuft. Engpässe im Fabrikationsgang bedingen an solchen Stellen entweder Stockungen oder übermäßige Geschwindigkeiten des Warendurchganges, die meist die Quellen von Emailfehlern sind. Neben genügender Dimensionierung der den einzelnen Fabrikationsstufen dienenden Räume, Maschinen usw. tragen reibungslose Transporte sehr zur glatten Abwicklung des Fertigungsprozesses bei. Die Erkenntnis dieser Bedeutung des glatten Arbeitsflusses hat sich auch beim Bau neuer Werke, sowie beim Umbau veralteter erfolgreich durchgesetzt. Ein sehr großer Schritt in dieser Richtung war bereits mit der Einführung des Tunnelofens getan. Bei der Planung und Einrichtung neuer Emaillierwerke geht man zweckmäßig von einem Arbeitsdiagramm aus, wie es z. B. OTREMBIA [847] in nachfolgender Darstellung gegeben hat. Aus diesem werden, selbstverständlich unter Berücksichtigung aller modernen Hilfsmittel und Verfahren, 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 Vergrößerungsmöglichkeit baulich verteilt. Selbstverständlich muß auch die Bauform des Werkes den Notwendigkeiten der Reinigung, Entstaubung und Entnebelung entsprechen. Es ist weiter klar, daß die Nebeneinrich-

Arbeitsdiagramm für ein Blech-Emaillierwerk.



tungen (Gasversorgung, Transportwesen usw.) eines Werkes je nach der geplanten Größe und Leistungsfähigkeit ganz verschiedene sind. Auch Fragen, wie Errichtung eines Laboratoriums und Stellung desselben im Rahmen des Betriebes sind zu prüfen und zu entscheiden [848]. Neben dem Bestreben nach Rationalisierung der Fertigungsprozesse müssen auch die Bestrebungen nach Normung der Erzeugnisse

laufen. 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. Der technisch vollkommenen Ausstattung des Werkes muß auch die gewerbehygienisch einwandfreie an die Seite treten. Staubabzüge an den Zerkleinerungs- und Mischeinrichtungen, Dunstschlote in der Beizerei und der Reinigungskammer, Absaugvorrichtungen an den Spritzkästen dürfen in keinem Werk fehlen. Silikose, Blei- und Arsenvergiftungen darf es im Emaillierwerk nicht geben. Neben der sozialen Verpflichtung bedeuten diese Einrichtungen auch einen Vorteil für das Unternehmen, der in einer erhöhten Arbeitsleistung und geringerer Anfälligkeit der Gefolgschaft besteht. Zur Betriebsorganisation gehört auch, daß sich der Betriebsführer über den Modus einer auskömmlichen Entlohnung [849] seiner Gefolgschaft Gedanken macht und dieselbe so gestaltet, daß sie zu Höchstleistung in Qualität und Quantität bei sparsamstem Materialverbrauch führt.

Die laufende Betriebskontrolle im Emaillierwerk muß sich auf die technischen Vorgänge als solche [850], 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 auf Reinheit, Trübkraft usw., die Untersuchung der Emailgranalien auf völlige Durchschmelzung, Deckkraft, die Untersuchung des Emailschlickers auf Kornfeinheit, plastische Eigenschaften und Auftragsfähigkeit. Die Untersuchung der fertigen Ware auf Fehlerfreiheit, Glanz, Deckfähigkeit, Stoß-, Schlag- und Wärmefestigkeit sowie Säurebeständigkeit schließt sich an. Wir haben die Verfahren zum größten Teil bereits in den betreffenden Abschnitten behandelt. Im übrigen sei nochmal auf die Spezialwerke, insbesondere LUNGE-BERL, 8. Auflage und Ergänzungswerk zur 8. Auflage (Berlin, Julius Springer) aufmerksam gemacht. Außerdem sei auch noch auf einige Sonderverfahren zur Bestimmung von Fluor [851], Borsäure [852], Eisen [853], verschiedene Schnellmethoden [854], sowie auf die mikroskopische Untersuchung von KÄSTNER [855] verwiesen. Letztere gibt eine Anzahl einfacher Methoden zur Prüfung und Unterscheidung von Quarz, Feldspat und Tonen, die zwar in erster Linie für den Keramiker bestimmt sind, aber auch dem Emailtechniker sehr viel Wissenswertes bieten. Über kalkulatorische Betriebsuntersuchungen besteht eine große Literatur, aus der nur einiges erwähnt sei [856]. GREINER [857] hat z. B. an Hand von Erfahrungszahlen über die Vor- und Nachkalkulation einiger Typen emaillierter Gegenstände, z. B. von

Heißwasserkannen zu $\frac{1}{2}$ und 1 Liter, Mitteilung gemacht (Tabelle 47).

Wie ersichtlich, betragen die Kosten des Emaillierens bei den Kannen rund 50% der Gesamtgestehungskosten. Dieser Prozentsatz schwankt zwar bei den einzelnen Gegenständen, liegt aber durchschnittlich um diese Zahl. Der Kostenanteil der Emails beträgt etwa 20%, schwankt aber je nach Art des Trübungsmittels ganz beträchtlich. Auch hierüber wurden bereits früher Mitteilungen gemacht. 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. Sie soll auch die Möglichkeit bieten, den Betrieb nach den Methoden der Großzahlforschung zu überwachen und Fehler in der Fertigung aufzudecken [858]. Auf Grund der Kalkulation und der geleisteten Mengen, der Steuern, Unkosten usw. soll die Rentabilität des Werkes festgestellt werden. Eine Verkaufsstatistik, die Auskunft gibt über Absatz, Kreditverhältnisse, soll das Bild vervollständigen.

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 Entemailierung behandelt werden. Beim Auftrag entfällt ein gewisser Anteil des Emailschlickers 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 geworden oder abgeblätterter Emails liefern ebenfalls einen Abfall an Schlicker. Man kann diesen auf etwa 5% der täglich verarbeiteten Emailmasse schätzen. Die Abfälle stellen insbesondere bei Deckemails mit teureren Trübungs-

Tabelle 47.

Gegenstände	Kosten der Rohware in RM.			Kosten des Emaillierens in RM.			Anteil der Kosten der Rohware in %			Anteil des Emails in %			
	Mat.	Löhne	Unk.	Mat.	Löhne	Unk.	Mat.	Löhne	Unk.	Mat.	Löhne	Unk.	Sa.
1000 Stück zu $\frac{1}{2}$ Liter	90,30	67,50	69,70	63,60	47,80	75,00	21,8	16,3	16,8	15,4	11,6	18,1	45,1
Vorkalkulation	85,09	62,76	67,59	63,68	45,10	70,96	21,6	15,9	17,1	16,1	11,4	17,9	45,4
Nachkalkulation	130,10	76,70	79,00	113,90	61,20	95,70	23,3	13,8	14,2	20,4	11,1	17,2	48,7
1000 Stück zu 1 Liter	121,96	69,14	76,31	103,82	65,74	104,87	22,5	12,8	14,1	19,2	12,2	19,2	50,6
Vorkalkulation													
Nachkalkulation													

mitteln, bei Grundemails wegen der Borsäure und den Haftoxyden einen beachtlichen Faktor der Kostenberechnung eines Werkes dar. Die meisten Werke verarbeiten Abfälle der Weißemaillierung für Grau- oder Braunemail. Man fügt dieselben einfach dem gemahlenen Grauschlicker bei und vermischt bis zur völligen Gleichmäßigkeit. Manchmal werden Abfallemails auch für den ersten Weißauftrag, das sogenannte „Halbfertig“, benutzt. Besonders eingehende Angaben über die Verwendung anfallender Weiß- und Farbemails stammen von HADWIGER [859].

Es ist ferner in der Praxis des Emaillierwerkes leider nicht möglich, Ausschußware völlig zu vermeiden. Die Kompliziertheit des Emaillierprozesses 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 stampeln. Auch bei regelrechter und gut geleiteter Fabrikation muß nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit 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 entemaillieren. In Kreisen der amerikanischen Emailindustrie wurde zwar das Wort geprägt, daß das Entemaillieren seinen größten Feind in sich selbst besitze, weil die Möglichkeit, Ausschußstücke zu retten, geradezu verheerend auf die Arbeitsmoral wirke, aber auch dort kann die Notwendigkeit wenigstens gelegentlicher Entemaillierung nicht völlig von der Hand gewiesen werden. Diese Notwendigkeit besteht z. B. dann, wenn einzelne Teile von Herden ersetzt werden müssen, die eigene Formen erforderlich machen, was stets mit beträchtlichen Kosten verbunden ist. Das Entemaillieren dient in erster Linie dazu, die eiserne Grundform, in der die oftmals sehr umfangreiche Formgebungs-, Reinigungs- und Beizarbeit steckt, wieder zu verwenden. Dies ist bei chemischen Entemaillierungsverfahren sowie beim Abblasen mit dem Sandstrahl meist der Fall. In beiden Fällen ist allerdings das Email verloren. Bei der mechanischen Entfernung durch Abschlagen oder Zerdrücken des Gegenstandes fällt dagegen ein verwertbarer Emailschrött an, aber das Stahlblech wird unverwendbar und nur noch als Schrott verkäuflich.

Auch über das Entemaillieren ist in den letzten Jahren eine umfangreiche Literatur entstanden [860]. Das einfachste Verfahren ist die Entfernung mit dem Sandstrahlgebläse. Es ist anwendbar bei stärkeren Blechen, Schildern, Tanks und besonders bei Gußstücken (s. später!). Bei dünnerem Stahlblech kann man die starke Verbeulung durch Unterlagen, Stützen etwas zurückdämmen. Die Leistung ist im Verhältnis zum Aufwand gering, das Email ist verloren. Bei Anwendung von Eisenschrott als Reinigungsmittel ist es nach magnetischer Auskämmung vielleicht verwendungsfähig. Die chemischen Entemaillierungsverfahren bestehen entweder in der Behandlung mit hochkonzentriertem oder besser mit geschmolzenem Ätznatron (s. z. B. DRP. 462 202, 583 864/48 c) oder in der Behandlung mit Flußsäure oder Flußsäure-Schwefelsäuregemisch, und zwar 20 % HF und 20 % H₂SO₄ (DRP. 641 031/48 c). Beide Verfahren haben ihre sehr erheblichen Schwächen. Das Entemaillieren mit Ätznatron ist nicht ungefährlich, vollzieht sich erst bei 500 bis 600° und das Bad verliert schon lange vor der Erschöpfung seine Wirksamkeit. Zur längeren Erhaltung derselben soll ein Dampfstrom dienen, der bei dieser Temperatur in das Schmelzbad eingeführt wird. Die chemische Entemaillierung schließt nicht nur jede Gewinnung des Emails aus, sondern macht vielfach auch den Eisenschrott unverkäuflich. Die saueren Verfahren sind meist nur bei kleinen Gegenständen anwendbar. Bei der mechanischen Entemaillierung sind in dem erhaltenen Emailschrött Grund- und Deckemails gemischt. Das Gemisch ist also nicht ohne wei-

teres verarbeitbar, sondern muß zunächst umgeschmolzen werden. Die Arbeitsweise ist vielfach derart, daß sie in verschiedenen Verhältnissen gemischten Abfall- und Abwaschemails umgeschmolzen und als Farbflüsse für Rotbraun und andere weniger reine und empfindliche Farben benutzt werden. Man erspart dabei, insbesondere wenn es sich um kryolithhaltige Abfallmails handelt, gegenüber frisch erschmolzenen Kryolithemails etwa 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 sowohl bei den Rohstoffen wie auch bei den Herstellungsverfahren stets darauf hingewiesen, welche Fehlermöglichkeiten für das Enderzeugnis dieselben in sich tragen. Die verschiedenen Fehler sowie ihre Ursachen sollen also darum hier nur ganz kurz zusammengestellt werden. Nur auf einige wird nochmals gesondert eingegangen. Die Entstehungsursachen der Fehler liegen nach dem Vorangehenden: 1. in der Eisengrundlage, 2. im Email, 3. im Herstellungsverfahren, 4. in verschiedenen zusammenwirkenden Ursachen [861].

Blasen können ihre Ursachen im Eisen (Schlackeneinschlüsse, Seigerungen, Lunker und Blechdoppelungen), ferner in der Oberfläche desselben (Rauheit, Porigkeit, Verunreinigungen), wie auch in der Formgebung haben. Charakteristisch für solche im Blech selbst liegenden Ursachen ist meist das Auftreten der Blasen auf beiden Blechseiten, sowie das perl-schnurartige Streichen in der Walzrichtung [862]. Sehr schöne Beispiele solcher Emailblasenbildungen an Blechdoppelungen, Schlackenzeilen, Kornverformungen haben LEON und SLATTENSHECK [863] publiziert. Die Fehler, die durch unzumutbare Konstruktion der Rohware hervorgerufen werden, hat KARMAUS [864] eingehend beschrieben. Hierher gehören die Blasen auf Schweiß- und Falznähten, an Bördelungen [865] usw. Solche Blasen, die in der Formgebung ihre Ursache finden, haben auch STUCKERT [866] und besonders KERSTAN [867] beschrieben. Das Email als solches bildet Blasen, wenn es beim Schmelzen nicht ausreagiert hat, oder wenn es organische Substanzen und Staub enthält, oder wenn es überhaupt unrichtig zusammengesetzt ist [868]. Blasen gibt es auch bei zu scharfem Einbrennen von Grund- oder Deckemail oder bei Vergasung des Auftrags mit schwefliger Säure und besonders Wasserdampf. Dekorblasen entstehen bei zu langem Liegen der emaillierten Stücke vor der Dekorierung.

Haarrisse sind feine Risse im Email und entstehen entweder durch zu hohe Ausdehnung des Emails (s. bei Gußemails) oder durch zu kaltes Richten. Nach der Fertigung sind sie meist kaum sichtbar, und kommen erst beim Gebrauch in Form von Schmutzlinien zum Vorschein. Sie sind eine der Hauptursachen der vorzeitigen Zerstörung des Emails. Die Abhilfe besteht in der Hauptsache in der Herabsetzung der Ausdehnung

durch Erhöhung des Kieselsäuregehaltes, Einführung erhöhter Mengen Flußspat und Zinkoxyd.

Haarlinien haben verschiedene Ursachen. Kommt infolge zu hoher Schmelzbarkeit das Grundemail beim Deckbrand zu weit in sein Schmelzgebiet, so dringt es an manchen Stellen zwischen das Deckemail [869] und erscheint in diesem als blaue oder schwarze Haarlinie. Brüche im Grundemail infolge thermischer Spannungen wirken sich ebenfalls beim Deckbrand als Haarlinien aus [870].

Kupferköpfe [871]. Infolge zu langen Einbrennens von Grundemail geht die Oxydation des Eisens über die Fe_3O_4 -Stufe zur roten Hämatitstufe. Es entstehen rote bis braunrote Flecken oder ausgedehnte Gebiete, wo das Grundemail verbrannt ist, und wo dann das Deckemail schlecht haftet. Lokale Bildung von Kupferköpfen entstehen an Poren, aufgeplatzten Emailblasen, schwammiger Emailoberfläche, überall dort, wo der Sauerstoff leicht Zutritt zum Eisen findet. Besonders Rostflecken im Grundemail entwickeln sich zu Kupferköpfen, wenn nicht gar zu Emailblasen. Kupferköpfe stellen immer schwache Stellen in der Emaillierung dar. Eine Verminderung der Neigung zur Bildung dieses Fehlers soll nach COOK [872] der Zusatz an Cyannatrium zum Neutralisationsbad bewirken, der jede Ablagerung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auf der Eisenoberfläche nach der Beize verhindert. Auch höherer Wasserdampfgehalt der Ofenatmosphäre führt zu Kupferköpfen [873]. Vermeidbar ist dieser Fehler durch Herabsetzung der Einbrenntemperatur, der Einbrennzeit, überhaupt durch jede Maßnahme, die eine übermäßige allgemeine oder lokale Oxydation des Eisens verhütet.

Fischschuppen. Mit Fischschuppen (Ausspritzern, Nagelrissen) bezeichnet man meistens halbmondförmige Aussprünge, die entweder kurz nach dem Einbrennen des Grundemails oder beim Trocknen des ersten Deckemails auftreten. KERSTAN [874] hat sich besonders mit den Bedingungen befaßt, unter denen Fischschuppen entstehen und den verschiedenen Formen, in denen sie auftreten. Die tiefsten Gründe der Erscheinung haben HOFF und KLÄRDING [875] aufgedeckt. Die Ursache der Fischschuppen ist der Wasserstoff, der sich aus dem vom Schlicker erst bei 800° abgegebenen Wasser (etwa $1 \cdot \cdot 1,5\%$) durch Reaktion mit Eisen bildet, von diesem atomar aufgenommen und in der Kälte molekular abgegeben wird, d. h. sich als Blase abscheidet und das Email abdrängt. Daß der Wasserstoff bei der Entstehung der Fischschuppen eine Rolle spielt, hat SASSE [876] schon auf Grund seines interessanten Versuches mit Wasserstoffentwicklung bei einseitiger Emaillierung vermutet. Eine Verminderung der Wasserstoffaufnahme findet nach BOCKSHAMMER [877] bei kaltgewalztem Blech statt. Dieses ist also dem warmgewalzten vorzuziehen. Ferner ist jede Maßnahme von Nutzen, die das Email befähigt, den aufgenommenen Wasserstoff vor

dem Schließen der Emaildecke möglichst weitgehend entweichen zu lassen.

Das **Abspringen** der Emails tritt stets dann ein, wenn im System Stahl/Grundemail/Deckemail an irgendeiner Grenzfläche eine schwache Stelle auftritt, die den nach außen wirkenden Kräften nicht widersteht. Die Größe dieser Druckkräfte haben wir früher größenordnungsmäßig errechnet. Diese Kräfte wirken naturgemäß (als Wölbungsdruck) am stärksten an konvexen Stellen, z. B. den Bördelungen und Rändern der Gefäße, den nach innen gewölbten Böden der Kochgeschirre. Dort erfolgt meist auch das Ausplatzen. An den Bordrändern ist auch oft noch das Grundemail verschlackt und wird, weil die Haftung überhaupt nicht mehr genügt, mitsamt der Decke abgestoßen. Hier hilft in der Regel nur die Anwendung des stark haftoxydhaltigen Ränderemails. An den Böden der Kochtöpfe treten zu den dauernden Spannungen mechanischen und thermischen Ursprungs noch die temporären, durch das übliche schroffe Erhitzen [878]. Hier ist die schwache Stelle nicht selten zwischen Grund- und Deckemail, wo infolge eines ungenügenden Erweichungsintervalls des Grundes oder eines zu schnellen Garbrandes des Deckemails keine rechte Verbindung eintritt. Oft ist auch infolge starker Abschirmung der Wärme nicht die rechte Brennstufe im Grundemail erreicht, so daß Grund- und Deckemail gemeinsam in großen Schollen abspringen [879]. Nach den früheren Angaben muß die Spannung im Email mit der Dicke der Eisenschicht in Beziehung stehen und mit dieser wachsen. Es ist also zu folgern, daß bei schwacher Haftung das Email von stärkeren Stahlblechen abspringt, während es bei schwachen noch gut festhält. Dies hat auch die Praxis bestätigt [880]. Man trägt diesem Umstand durch Erhöhung des Haftoxydzusatzes Rechnung. Die Abhilfe gegen dieses Abspringen in großen Schollen liegt in einer zweckmäßigen Gestaltung der Gegenstände, in der Verwendung geeigneter Emails und richtigem Ausbrennen.

Matte Emails erhält man bei zu geringer Schmelzbarkeit, zu starker Neigung zur Entglasung (zu langem Brennen bei zu tiefer Temperatur), zu heißem Mahlen des Schlickers (nicht über 30°) oder bei Vergasung des Grund- und Deckemails beim Ausbrennen.

Schmutzpunkte in weißen Deckemails können die verschiedensten Ursachen haben. Schamotte, die beim Schmelzen des Gemenges tropfenweise abschmilzt oder in Stücken in das Schmelzbad fällt, wird vermahlen und erzeugt Schmutzflecke. Defektes Mühlenfutter oder zersplitterte Mahlsteine bedingen ebenfalls den Fehler. Der aufgewirbelte Staub organischen oder unorganischen Ursprungs, Befall von den Trockengestellen oder im Muffelofen (beim Öffnen und Schließen der Türe), abgesprengter Zunder von Rost kann gelegentlich die Erscheinung hervorrufen. Nur in allerseltensten Ausnahmefällen dürfte ein Gehalt der Trübungsmittel an freien Metallen, wie Zinn oder Antimon, für den Fehler verantwortlich sein. Nach RICKMANN [881] liegt aber die Hauptquelle dieses Fehlers in der Verunreinigung der Deckemails durch Eisen oder andere Metalle. Eisen

kommt besonders durch die natürliche Abscheuerung eiserner Gefäße und Werkzeuge in Form feiner Metallsplitter in den Schlicker. Das Ablassen der Emailfritte in eiserne Wannen, das Rühren mit eisernen Krücken, das Bewegen der Granalien mit eisernen Schippen, alles bedingt Ablösung feiner Flitter, die sich im weißen Deckemail als Schmutzflecken zeigen. Auch aus dem Grundemail stammen bisweilen diese Eisenflitter, in das sie besonders leicht hinein geraten können. Sie reduzieren vorzugsweise antimonoxydhaltige Deckemails und erzeugen dort schwarze Flecken von Antimonmetall. Organischer Staub bewirkt in der Regel nur dunkle Flecke. Bei bleihaltigen Antimonemails erzeugt Eisen nach DANIELSON [882] durch Reduktion eine Legierung von metallischem Pb und Sb, die sich als gelber Fleck (Sonnenblumen) zeigt. Analog wie Eisen wirkt auch Zink. Manche Schmutzflecke haben aber auch einen ähnlichen Grund, wie die Haarlinien: Zu weiches Grundemail ist aufgeköcht und durch Bruchspalten und Poren in das Deckemail eingedrungen. Der Verhütung des Fehlers muß zunächst die klare Diagnose in bezug auf seinen Ursprung vorangehen. Betrachtung mit der Binokularlupe, mikroskopische Untersuchung der Anschliffe senkrecht zur Emailoberfläche, chemische Prüfung auf Eisen mittels eines mit Rhodankalium getränkten Celloidinpapiers lassen wohl in den meisten Fällen die Ursache des Fehlers klar erkennen und geben auch das Mittel zur Verhütung. Peinliche Sauberkeit, Ersatz von Eisen und Zink durch Monelmetall oder ähnliche Legierungen führen meist zur sicheren Eliminierung des Fehlers.

B. Die Gußemallierung.

Die Emallierung 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 beim Stahlblech allgemein gebräuchlichen Emallierprozeß: Auf das mit einem entsprechenden Frittegrund versehene gußeiserne Werkstück wird der mit Ton und Trübungsmittel oder Farbkörper naß vermahlene Deckemailschlicker aufgetragen und eingebrannt. Beim Puderverfahren wird dagegen auf das in der Regel mit einem, dem Stahlblechgrund ähnlichen Schmelzgrund (manchmal auch Wassergrund genannt) überzogenen Gußstück in der Glühhitze die Deckemailschicht als Pulver aufgesiebt und eingebrannt. Im letzten Jahrzehnt ist noch so etwas wie eine Kombination der beiden Verfahren allgemeiner üblich geworden, nachdem man es schon früher bei den säurefesten Emails viel angewendet hatte, das sogenannte „Naßpuderverfahren“.

1. Der Rohstoff.

Als Rohstoff für die Emallierung nach allen Verfahren eignet sich ein Gußeisen mit folgendem Gehalt an fremden Elementen: C = 3,5...3,7 %, Si = 2,2...2,6 %, Mn = 0,4...0,6 %, P = 0,8...1,3 %, S = 0,05...0,08 %. Die besten Werte sollen nach amerikanischen Angaben [883] bei C = 3,4 % (davon 3,0 % als Graphit), Si = 2,5 %, Mn = 0,6 %, P = 0,7 % und S = 0,08 % liegen [884]. Das Gefügebild eines solchen Gußeisens ist aus der nebenstehenden Abb. 43 zu ersehen.

In der vorwiegend perlitischen Grundmasse liegen nur die ausgeschiedenen Graphitadern. Ferritische Gebiete, die durch Zersetzung des γ -Mischkristalls gebildet werden, sind bei emailierfähigem Guß seltener, entstehen aber im Verlauf der Emaillierung. In den Kristallisationszwischenräumen liegt (in der Abb. besonders ausgeprägt) der sogenannte Steadit oder das Phosphideutektikum (91,15 % Fe, 1,96 % C, 6,89 % P, Smp. $\approx 950^\circ$) eingesprengt. Außerdem ist in solchen Anschliffen meist auch das mausgraue MnS, oder das etwas dunklere FeS deutlich zu erkennen. Das weitaus gefährlichere für die Emaillierung ist das letztere. Die Stabilitätsverhältnisse beider Sulfide hat RÖHL [885] untersucht. Das Aussehen der Schlibfbilder von emailierfähigem Guß ist verschieden, je nach der Schnelligkeit der Abkühlung, welche für die Erhaltung oder den Zerfall des γ -Mischkristalls bestimmend ist. Langsam gekühltes Gußeisen hat meist um die Graphitadern mehr ferritisches Gefüge, bei mittelmäßig schnell gekühltem ist die perlitische und bei ganz schnell gekühltem die baumartige Struktur des γ -Mischkristalls die vorherrschende. Über den Einfluß dieser verschiedenen Gefügebestandteile auf die Emailierfähigkeit haben außer einer ganzen Reihe älterer Autoren [886] in neuerer Zeit MÜLLER [887], HÖNSCH [888] und besonders eingehend KRÄUTLE [889] und SCHULZE [890] berichtet. Bei richtig gattiertem untereutektischem Guß kann der Kohlenstoffgehalt mit ungefähr 3,5 % als konstant gelten. Unter dem Einfluß des Si sind 75...90 % als Graphit vorhanden. Sogenannter Garschaumgraphit (bei über 4,26 % C) darf nicht vorliegen. Die Rolle des Siliziums ist hauptsächlich durch seine das Eisenkarbid sprengende Eigenschaft festgelegt, auf die Emailierfähigkeit übt es keine nennenswerte Wirkung aus. Phosphor ist aus schmelz- und gießereitechnischen Gründen erwünscht, da er das Eisen dünnflüssig macht. Auf die Emailierfähigkeit übt er keinen Einfluß aus. Mangan gilt als neutraler Bestandteil, ist aber hier erwünscht, da es die Desoxydation des Eisens herbeiführt. Schwefel ist sowohl metallurgisch wie auch emailtechnisch äußerst unerwünscht, aber schwer zu vermeiden.



Abb. 43. Gefüge eines emailierfähigen Gußeisens mit perlitischer Grundmasse und Phosphideutektikum (nach OBERHOFER).

Für den Emailtechniker im besonderen sind bezüglich der Beimengungen die Fragen entscheidend: 1. Wie beeinflussen die Legierungsteilnehmer die Ausdehnung des Eisens, die in erster Linie für das Festhaften des Emails von größter Wichtigkeit ist? 2. Welche Wirkung üben sie auf das Email aus, bzw. welche Emailfehler werden durch sie verursacht? Über den Einfluß der Legierungsteil-

nehmer auf die Ausdehnung des Gußeisens ist man noch ganz im unklaren. Zwar hat KENT [891] versucht, ähnlich wie dies WINKELMANN und SCHOTT so erfolgreich bei Glas getan haben, für die einzelnen Eisenbestandteile bestimmte Wirkungsfaktoren zu ermitteln und mit Hilfe derselben die jeweilige Ausdehnung des Gußeisens aus der Analyse zu berechnen, aber das Verfahren ist wissenschaftlich nicht haltbar, weil es die enormen Konstitutionseinflüsse außer acht läßt, die bei Gußeisen vorliegen. Dennoch hat VIELHABER mit Hilfe dieser Faktoren Ausdehnungswerte für Gußeisen berechnet, die nur bis zu maximal 15 % von den experimentell ermittelten Werten abstehen, meistens aber sehr viel näher bei ihnen liegen. Der Gedanke ist also an sich nicht unbrauchbar, nur sind die Wirkungsfaktoren wahrscheinlich zu stark mit Fehlern behaftet. Der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient des Gußeisens liegt zwischen 0° und 500° , bei etwa $300 - 350 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten. Oberhalb 500° steigt die Ausdehnung erheblich an. Denn bei dieser Temperatur beginnt infolge des Zementitzerfalls und wahrscheinlich auch einer Oxydation des Graphits ein irreversibles Wachsen [892], das bis zu 6 % bleibender Längenzunahme gehen kann und naturgemäß die Ausdehnungsverhältnisse völlig ändert. Den Einfluß der Gefügebestandteile auf das Email selbst kann man kurz dahin zusammenfassen, daß freier Zementit immer schädlich ist (vgl. S. 197). Dagegen übt er in seiner eutektoiden Vermischung mit Ferrit, also in der perlitischen Grundstruktur keinen schädlichen Einfluß mehr aus, so lange er sich in den oben angeführten Grenzen hält. Graphit in der feinkörnigen Ausbildungsform, wie man ihn nach der allgemein gebräuchlichen PRWOWARSKYschen Schmelzüberhitzungsmethode [893] erhält, zeigt keinen schädlichen Einfluß auf das Email. Von Phosphor und Mangan haben wir bereits gesprochen. Si hat keinen schädlichen Einfluß auf das Emailieren, außer bei hoher Konzentration [894]. Schädlich ist immer der Schwefel. Er ist wahrscheinlich der Hauptveranlasser der Rostflecken, indem sich das FeS zu FeSO₄ oxydiert und dieses durch den alkalischen Schlicker in basisches Sulfat oder Hydroxyd umgewandelt wird. In höherer Konzentration oder auch in örtlichen Seigerungen führt er zu Emailfehlern, die wir noch besprechen werden. Nachgewiesen wird er entweder im Anschluß unter dem Metallmikroskop durch die charakteristischen Formen des FeS und MnS sowie deren Farben. Leichter ist es, ihn auf chemischem Wege durch Schwärzung von Bleipapier (BAUMANNsche Schwefelprobe) zu identifizieren. Schädlich sind natürlich auch Schlacken- und Rostanhäufungen im Gefüge und an der Oberfläche, die immer zu Fehlern führen. In ihrer Gesamtheit lassen sich die Anforderungen, die man vom emailtechnischen Standpunkt an das Eisen stellen muß, zusammenfassen in die Richtlinien:

1. Das Eisen muß dünnflüssig sein, um schwachwandige Stücke zu ermöglichen und alle Einzelheiten der Form wieder zu geben.
2. Es muß oxyd- und schwefelarm sein, so daß keine Rostausscheidungen entstehen.
3. Das Eisen darf nicht reißen, muß dicht, feinkörnig und weich sein.
4. Die thermische Ausdehnung und das irreversible Wachsen muß entsprechende Berücksichtigung finden, und womöglich durch die Wahl entsprechender Emails ausgeglichen werden.

2. Die Formgebung

erfolgt, wie allgemein bekannt ist, durch das Gießen. Auch dieses bedarf bei emailierfähigem Guß verschiedener Änderungen gegenüber dem gewöhnlichen Graugußverfahren. Zunächst unterbleibt das übliche Ein-

stäuben der Form mit Graphit. Der mittlere Feuchtigkeitsgehalt des Formsandes soll etwa 6% betragen. Wichtig ist bei allen Formsanden eine genügende Gasdurchlässigkeit, die meist dadurch bedingt wird, ob der Sand in grünem oder trockenem Zustand verwendet wird, aber auch mit seinem Tongehalt und der Festigkeit des Stampfens zusammenhängt. In der Regel werden frische und regenerierte Sande in bestimmtem Prozentsatz gemischt [895]. Feinkörnige Sande ergeben die glatteste Oberfläche. Der dem Formsand gelegentlich zugesetzte Kohlenstaub soll gasreich, aber aschenarm und sehr fein gemahlen sein. Weder der Sand noch die Kohle dürfen Schwefelkiesbrocken enthalten.

Eine ganze Reihe von Fehlern bei der Gußemallierung hat seine Ursache im Gießprozeß. Zu heißes Vergießen des Eisens bedingt einen äußerst festhaften Sandglühspan, der auch bei der folgenden Reinigung schwer zu entfernen ist und Blasen verursacht [896]. Ist der Formsand zu trocken oder zu mager, so werden leicht Teilchen desselben vom Eisenstrom weggeschwemmt, und als Staubschweißen in den Guß eingelagert. Blasen und „Nadelstiche“ im Email sind die Folgen, wenn nicht das Eisen an solchen Stellen reißt. Schülpen oder Pflaster entstehen, wenn der Formsand zu naß und zu wenig gasdurchlässig ist. Es finden dann oberflächliche Absprengungen an der Form statt, die in geringer Tiefe unter der Oberfläche in das Eisen eingelagert sind und das Gußstück unbrauchbar machen. Schlackenlunker entstehen durch Unsauberkeit beim Abstich und beim Vergießen, wenn die Schlacke nicht zurückgehalten oder zu wenig Sorgfalt auf saubere Eingüsse gelegt wird. Gaslunker oder Hohlstellen haben meist ihre Ursache im Formsand. Abschreckstellen entstehen bei örtlicher starker Abkühlung durch nassen Formsand, bei geringer Wandstärke des Eisens. Sie sind gekennzeichnet durch das Gefüge des weißen Roheisens, besitzen eine ganz andere Wärmeausdehnung und reißen in der Regel im Verlauf des Emaillierprozesses. Dieser Fehler hat seine Ursache aber auch nicht selten bei der Gattierung des Roheisens durch Hereinnahme stark verrosteten Bruchschrotts oder von Brandschrott. Bei zu geringem Phosphorgehalt und zu kaltem Vergießen erstarrt das Eisen zu schnell, so daß es an Stellen, wo mehrere Gußströme zusammenkommen, sich nicht mehr vereinigt. Es entsteht eine Trennstelle, die als Kaltschweiße bekannt ist. Auch unzureichend angeordnete Eingüsse, zu nasser und gleichzeitig zu feiner Formsand führt diesen Fehler herbei. Phosphor- und Schwefelreicherungen finden sich vielfach in dickeren Gußpartien ausgebildet, wo sich erstere beim langsamen Erstarren häufig kugelförmig ausscheiden. Manchmal treten diese leichtschmelzenden Seigerungen durch die Poren der Gußwände und erscheinen dann als sogenannte Schwitzkugeln. Sie treten besonders gern bei zu hohem P-Gehalt auf. Solche Stellen zeigen naturgemäß eine andere Ausdehnung, sie reißen oder sprengen das Email ab. Kaltschüsse oder Spritzkugeln entstehen dann, wenn schwefelreiches Eisen durch unzureichend angeordnete Eingüsse aus größerer Höhe fällt und die ersten Eisenanteile verspritzen und als feine Schrote in das nun folgende Gußeisen eingelagert werden, ohne mit diesem zu verschmelzen. Sie sind härter als das übrige Eisen und verursachen je nach Größe Reißen des Gußstücks oder Abplatzen des Emails. Schaumigkeit oder Schwammigkeit nennt man eine stark aufgelockerte Oberflächenstruktur des Eisens, die sich besonders im Blasigwerden oder in welliger Oberfläche des Emails äußert. Die durch das Gießen hervorgerufenen Fehler im Eisenrohstoff und in deren Gefolge in der Emaillierung haben besonders MALINOVSKY [897] sowie W. und O. KERSTAN [898] beschrieben. KRAZE und LINDT [899] haben an inter-

essanten Bildern die Einflüsse des verschiedenen Gußeisens und der Gießverhältnisse auf das Email gezeigt. Aber auch die Konstruktion der Gefäße hat auf die Ausbildung von Fehlern einen großen Einfluß. KARMAUS [900] hat in einer sehr lesenswerten Arbeit auf diese Konstruktionsfehler sowohl bei Stahlblech wie auch besonders bei Gußeisen hingewiesen. Flache dünne Gußstücke weisen nach STALEY [901] oft starke Spannungen auf, werfen sich beim Erkalten und führen zu Rissen und Sprüngen im Email. Man kann diesem Werfen durch Anbringen von Rippen auf der Rückseite begegnen, unter Umständen hilft auch ein „Richten“ wie bei Gegenständen aus Stahlblech. Von ganz großer Bedeutung für die Verhütung von Fehlern ist aber die Gleichmäßigkeit der Wandstärke. Schon die Eisenanhäufung beim Einguß in die Form, der „Eingußbatzen“, führt vielfach zu Haarrissen im Email. Viel schlimmer sind aber dicke Stellen im Guß, wie sie z. B. bei Flanschen, Verstärkungsringen, Tragepratzen von säurefest zu emaillierenden Kesseln und Gefäßen für die chemische Industrie vorkommen. Diese Materialanhäufungen kommen beim Brand vielfach nicht mit und man läuft Gefahr, daß das Email schlecht ausbrennt, oder sie halten beim Abkühlen zu lange Wärme, wodurch Spannungen in der ungleichmäßig gekühlten Emailschiicht entstehen. Konsole bedürfen einer gut durchdachten Konstruktion, um solche gefährliche Eisenansammlungen zu verhüten. Konvexe und konkave Rundungen, Wülste und Hohlkehlen dürfen keinen zu kleinen Halbmesser haben, weil an diesem das Email entweder durch Außendruck abgedrängt oder durch Innendruck zerrieselt. Scharfe Ecken entsprechen konvexen Rundungen von besonders kleinem Radius, weshalb an ihnen stets das Email abspringt und meist auch noch verbrennt. Außerdem bereiten auch solche Stellen dem gleichmäßigen Emaillieren Schwierigkeiten dadurch, daß sie zu Emailanhäufungen mit allen nachteiligen Folgen führen.

Die Entfernung der Gußstücke aus der Form muß vor dem völligen Erkalten stattfinden, weil sich sonst Wasserdampf aus derselben auf der Oberfläche des Gußstückes niederschlägt und Roststellen verursacht. Aus dem gleichen Grund soll auch die Weiterbearbeitung des Gußstückes bald erfolgen. Das Gewicht der in der Emailindustrie verwendeten gußeisernen Werkstücke hat mit den zunehmenden Erfahrungen auf gießertechnischem Gebiet stark abgenommen. Eine gußeiserne Badewanne einschließlich Emaillierung wog nach SCHULZE [902] im Jahre 1912 153 kg, im Jahre 1931 bei gleichem Gewicht der Emaillierung nur noch 93 kg. Es ist selbstverständlich, daß bei einer um soviel geringeren Wandstärke ganz andere Ansprüche an die Genauigkeit der Gattierung, an die Exaktheit der Gießform und an die Fehlerfreiheit des Gusses gestellt werden müssen, als bei starkwandigem Guß, und daß jeder Fehler heute ganz anders ins Gewicht fällt als vor 30 Jahren. Dies gilt auch von Oberflächenfehlern (Schwammigkeit, Wellen, Porigkeit), die meist eine Oberflächendecke mehr verlangen und dann häufig das fertig emaillierte Gußstück doch noch auf den Schrottplatz bringen. Es gibt zwar eine ganze Reihe von Hilfen, wie Nietten (keine Kupfernietten!), elektrisches und autogenes Schweißen, Ab- und Ausschleifen, Aufrauhren usw., durch die man kleinere Fehler im Guß, wie Poren, Schlackenstellen, Seigerungen, Gußnarben, Buckel, Risse usw., beheben kann [903], aber nicht selten geben die Flickstellen Veranlassung zu späteren Emailfehlern.

Besonders beim Gußnaßverfahren mit seinen dünneren Emailsichten und deren glattem Anlegen an alle Einzelheiten der Oberfläche, sind solche Unregelmäßigkeiten oft sehr schwer zu verdecken.

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. Vereinzelt ist dieselbe noch heute üblich, besonders bei sehr feinporigem Guß. 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 heute fast völlig durch das Reinigen mit dem Sandstrahlgebläse ersetzt. Dieses 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. HARRISON und seine Mitarbeiter [904] haben festgestellt, daß sich alles Gußeisen beim Erstarren in der Form mit einer dünnen zementitischen Haut überzieht, die sie „microchill“ nannten und die vor dem Emaillieren unbedingt entfernt werden muß, weil der in ihr enthaltene gebundene Kohlenstoff leicht in oxydierbare Kohle übergeht und zur Blasenbildung Veranlassung gibt. Diese dünne Kühllhaut unterscheiden sie deutlich von der leicht wahrnehmbaren gröberen Gußhaut. Nach Ansicht des Bur. of Standards [905] ist diese Kühllhaut die häufigste Ursache der Blasenbildung. Ihre Entfernung erfolgt zuverlässig durch Glühen des Gußstückes oder Abstrahlen mit dem Sandstrahlgebläse, eventuell durch beides zusammen. In der Tat wird insbesondere bei dickwandigen Gußstücken auch das Glühen vor dem Abstrahlen empfohlen. Es soll bei $750 \cdots 800^{\circ}$ erfolgen. Dabei verbrennen auch Öl und organischer Schmutz, außerdem wird lokales Weißseingefüge zerstört. Fehler im Guß zeigen sich dabei meist durch das Reißen an, so daß die Stücke noch rechtzeitig vor dem Emaillieren ausgesondert werden können.

Das Abblasen hat den Zweck, 1. die harte Gußhaut zu beseitigen, 2. alle Verunreinigungen der Oberfläche (Sand, Schlacken, Graphitnester, Roststellen) zu entfernen, 3. die Oberfläche des Eisens für ein mechanisches Haften aufzurauhen.

Man benützt in der Emailindustrie mehrere Arten der Sandstrahlreinigung: a) Die Putztrommel, besonders für kleine Gegenstände

brauchbar, sehr einfach, wirtschaftlich und gewerbehygienisch vorteilhaft. b) Das Drehtischgebläse für große Leistung an flachen Gegenständen. Der Arbeiter steht außerhalb des Drehtisches und ist dadurch vor Staub gut geschützt. Die Nachteile sind die Notwendigkeit der Kantennacharbeitung auf besonderen Maschinen. c) Die Freistrahlinreinigung. Sie bietet den Vorteil, für alle irgendwie geformten Gußstücke brauchbar zu sein, beansprucht aber hohe Kosten, viel Platz und sehr wirksame Entstaubungseinrichtungen. Der Betrieb des Sandstrahlers kann entweder durch Druckluft oder durch Zentrifugalkraft geschehen. Demnach kann man zwischen Sandstrahlgebläse und Sandschleuder unterscheiden. Bei jedem modernen Gebläse wird der abfallende Sand selbsttätig gesiebt, gesichtet und in das Sandreservoir zurückgeführt. Als Reinigungsmittel dient grobkörniger Sand, in neuerer Zeit kommt aber auch Stahlschrott stärker in Aufnahme. Nach WHITAKER [906] schätzt man, daß 1 t Stahlkies die gleiche Arbeit leistet wie 60 t Sand. Die schädliche Staubentwicklung entfällt, ebenso die Staubablagerung in den Poren des Gußstückes, die gelegentlich zu Fehlern (Blasen, Nadelstiche) führt. Auch die Mundstücke der Gebläse und Schleudern sollen länger halten als bei Anwendung von Sand. Vielfach benützt man auch ein Gemisch von $\frac{1}{3}$ Sand und $\frac{2}{3}$ Stahlschrott, dem man sogar bessere Wirkung nachsagt, als reinem Stahlsand. Ein Vergleich in wirtschaftlicher Hinsicht [907] zwischen der Reinigung mit Sand (Schnaittenbacher Kies) und Stahlschrott ergab für letzteren einen Mehraufwand von 8 Pf. je Tonne Guß, d. h. 20% mehr, als bei Sand aufzuwenden ist. Über die Abhängigkeit der Leistung eines Sandstrahlgebläses von Luftdruck, Sandkörnung, Düsenöffnung, Düsenabstand haben besonders KAEMPFER [908], STEHMANN [909], WHITAKER und WERNER [910] Angaben gemacht. Der Betriebsdruck liegt in der Regel zwischen 3 und 4 Atm., seltener zwischen 5···6 oder gar zwischen 15···25 Atm. Meist werden Düsen von 7···11 mm Durchmesser aus Hartguß oder Wolframkarbid verwendet. Die Kosten der Reinigung des Eisens verteilen sich zu etwa 65% auf die Arbeit samt Überwachung des Sandstrahlers, 20% Preßluftkosten und 15% für das Reinigungsmittel. Wesentliche Ersparnisse lassen sich erzielen, bei guter Wartung der Anlage, bei günstigster Düsenöffnung und bei Anwendung von Zeitstudien an den abzustrahlenden Gegenständen. Der Luftdruck muß auch ständig auf der ermittelten günstigsten Höhe gehalten werden. Schwierigkeiten macht gelegentlich die Feuchtigkeit der Luft, die durch Einbau von Kondensatoren in die Druckleitung beseitigt wird, weil sie sonst als Tropfen auf das Eisen geschleudert wird und das Rosten desselben hervorruft. Auch ein Mitreißen von Öl durch die Preßluft muß durch Filtration oder durch Ölabscheider in der Druckluftleitung vermieden werden. Die „abgestrahlten“ Gußstücke zeigen eine grauweiße, metal-

lich blanke und deutlich aufgeraute Oberfläche. Sie dürfen bis zu ihrer Weiterverarbeitung nur an einem sauberen und trockenen Ort hinterstellt werden, damit sich kein Schwitzwasser an der Oberfläche absetzt. Zur Vermeidung von Schweißflecken sind sie nur mit Handschuhen anzufassen.

4. Das Emaillieren des Gusses

erfolgt entweder nach dem Naß- oder nach dem Puderverfahren, oder nach einem kombinierten Naßpuderverfahren. Bei manchen Gegenständen werden auch in zeitlicher Aufeinanderfolge Naß- und Puderverfahren angewendet.

a) **Das Naßverfahren** bei Guß ist ganz analog wie bei der Blechemaillierung. Wesentlich verschieden ist in den meisten Fällen die Art des Grundemails. Zwar wird gelegentlich auch der Schmelzgrund (s. Puderverfahren) zur Anwendung gebracht, aber die Regel bildet bei uns der sogenannte Frittegrund. Über seinen Aufbau haben wir bereits eingehend gesprochen. Die Herstellung des Frittegrundes erfolgt derart, daß die innige Mischung der Rohstoffe in gußeisernen Pfannen (mit Ton ausgestrichen) oder in Pfannen aus nicht zunderndem Stahl in einer Schichthöhe von etwa 20···25 cm etwa 2 Stunden lang bei 900···1000° erhitzt wird. Das Gemenge sintert bei dieser Temperatur, die Oberfläche erhält etwas Glanz und mit einem eingestoßenen Eisenstab lassen sich kurze Fäden ziehen. Die erkaltete Fritte wird durch kräftige Schläge aus der Blechpfanne entfernt, bis auf Schrotkorngröße gekollert und dann erst in Trommelmühlen mit den Zutaten (etwa 30 % Quarz oder gemahlener Flint und 10 % Ton) naß vermahlen. Die Mahlfeinheit des Frittegrundes ist bei jeder Mühlencharge zu kontrollieren, ebenso die Auftragdicke, da der Erfolg des Emaillierprozesses von beiden Faktoren wesentlich abhängt. Der Auftrag des Frittegrundes erfolgt je nach der Größe und Form des zu emaillierenden Gußstückes durch Tauchen oder Spritzen. Die abgeblasenen Stücke werden zur Entfernung von Staub entweder kurz in Wasser getaucht oder mit nassem Schwamm abgewischt. Dadurch wird auch ein gleichmäßiges Anziehen des Grundschlickers bewirkt. Das Trocknen muß rasch erfolgen, um die Rostfleckenbildung hintanzuhalten. Rostschutzmittel (Alkaliphosphate und Alkalinitrite) sind hier kaum zu entbehren. Eingebrennt wird im Muffelofen, bei Großfabrikation auch im Tunnelofen bei 850···880°. Der Brand dauert je nach Größe der Charge bei vollgeladenem Rost etwa 10 bis 15 Minuten. Der gebrannte Grund bildet eine grauweiße, oberflächlich verhältnismäßig glatte Schicht von stumpfem Aussehen. Er soll gleichmäßig dick liegen, nirgends verglast sein und das Eisen gut bedecken. Seine Haftfestigkeit soll derart sein, daß er sich mit dem Fingernagel nicht mehr abkratzen läßt. Ist die Brenntemperatur zu hoch, so

verglast die Fritte und die auf dem Gußeisen gebildete Haftschrift wird vom Glas aufgelöst. Der Grund wird dunkel und verliert die Verzahnung und Verankerung auf der Gußeisengrundlage. Zu niedergebrannter Grund hat ebenfalls keine Haftung auf dem Eisen und springt mit dem später aufgelegten Deckemail ab. Man war früher der Ansicht, daß der eingebrannte Frittegrund nur höchstens zwei Brände übersteht, d. h. nur eine Weißdecke trage. Die viel größere Erfahrung mit den verschiedenen Frittegründen, die sorgfältige Überwachung aller Fabrikationsphasen haben aber gezeigt, daß ein richtig zusammengesetzter und behandelter Frittegrund nach VIELHABER [911] drei bis vier Brände aushält. Es kommt vor allem darauf an, durch entsprechende Mahlung und richtige Mühlensätze ein möglichst großes Erweichungs- und Brennintervall herzustellen. Die für das Gußnaßverfahren brauchbaren Deckemailversätze haben wir schon früher besprochen. Das Auflegen derselben erfolgt ganz in der bei Blechemail beschriebenen Weise. Änderungen machen unter Umständen die großen Ausmaße bzw. das Gewicht der gußeisernen Gefäße notwendig. Der saugende Frittegrund bedingt die Notwendigkeit einer guten Durchfeuchtung durch Abwischen mit dem Schwamm, Bespritzen mit der Pistole oder Tauchen in Wasser. Poterie wird innen weiß oder grau, außen blau oder braun, Sanitätsgeschirr in der Regel weiß emailliert, Waschkessel werden nur innen, und zwar meist graublau mit wärmefestem Email überzogen. Das in nassem Auftrag aufgelegte Email schmiegt sich schon beim Trocknen den feinsten Unebenheiten der gußeisernen Grundlage an. Auch nach dem Brennen sind diese meist noch durch ein unruhiges flackeriges Aussehen der Emailoberfläche erkennbar. Das Bestreben, diese völlig eben und spiegelnd zu erhalten, hat zu dem später zu besprechenden Naßpuderverfahren geführt. Das Trocknen der durchweg großen und schweren Gußgegenstände muß naturgemäß in der Trockenkammer oder im Trockenkanal vorgenommen werden. Das Brennen erfolgt im Muffel- oder Tunnelofen bei etwa 800···850°. Neben rein weißen Emailierungen sind in neuerer Zeit besonders bei Poterie auch die bunten Farbemails vertreten.

b) Das Trockenemallier- oder Puderverfahren [912] wird vorzugsweise bei sogenannten porzellanemallierten Badewannen zur Anwendung gebracht. Aber auch schweres Sanitätsgeschirr, ferner säurefest zu emaillierende Apparate werden manchmal gepudert, oft aber auch naßemalliert und dann überpudert. Die Arbeitsweisen auf diesem Gebiet sind heute sehr vielfältig geworden. Das Puderverfahren gestattet das Arbeiten mit leichter schmelzenden Emails, bedarf keines Trockenprozesses und erzeugt im Gegensatz zum Gußnaßverfahren eine spiegelglatte Oberfläche. Auch erlaubt es einen mehrfachen Auftrag ohne dazwischenliegenden Abkühlungs- und Trocknungsprozeß. Die Trübungsmittel

werden in die Versätze eingeschmolzen, scheiden sich nach vorangehender Auflösung in der wirksamsten Korngröße wieder aus und entfalten das Höchstmaß ihrer Trübung. Manchmal setzt man auch noch einen kleinen Prozentsatz ($\sim 2\%$) Trübungsmittel zur Mühle. Die Vorbereitung des Gußeisens für das Emaillieren haben wir bereits oben besprochen. Als Grundemail dient für das Puderverfahren ein Schmelzgrund, wie er S. 246 erwähnt wurde, in neuerer Zeit hat man es aber auch gelernt, auf Frittegrund zu pudern. Das Auftragen, Trocknen und Brennen erfolgt in der beschriebenen Weise. Beim Schmelzgrund ist der Auftrag sehr dünn, kaum sichtbar und verrät sich nur durch das oberflächliche Funkeln und die tiefschwarze Farbe. Unmittelbar an den Grundbrand schließt sich das Auftragen des Deckemails, das „Pudern“ an. Der für das Emaillieren von Badewannen benützte Muffelofen muß für eine Gebrauchstemperatur von $900\cdots 950^{\circ}$ gebaut und in seinen Abmessungen derart sein, daß die Wanne oder das sonst zu emaillierende Stück auch mit ihren Rändern genügend Abstand von den Muffelwänden besitzt. Besondere Sorgfalt ist nach VIELHABER einem völlig reibungslosen Lauf der Muffeltür zu schenken, weil jedes Abreiben von Schamotte- mehl zu „Befall“ der Wanne und Schmutzpunkten im Email führt. Das Einführen der Gußstücke geschieht auch heute noch mit der an einem Schwenkkran aufgehängten Gabel, da diese die höchste Beweglichkeit und Wendigkeit gestattet. Aber auch andere Vorrichtungen zum Aus- und Einfahren sind beschrieben worden. Das Pudern der Wanne geschieht auf einem seitlich vom Ofen in einer Grube stehenden Drehtisch, der es gestattet, alle Wände der Wanne zeitweilig in die Horizontale zu bringen, so daß dieselbe überall gleichmäßig gepudert werden kann. Beim Drehen und Neigen wird sie durch eine ihrer Form entsprechende Blechschablone gehalten. Die Bewegung des Pudertisches erfolgt entweder von Hand oder auch durch Elektromotor [913]. Überdacht ist derselbe durch einen nach außen mündenden Puderfang zur Aufnahme des verstaubenden Puders.

Die nach dem Granulieren sorgfältig getrockneten und auf Porzellan- kugelmühlen gemahlten Puderemails werden mittels Pudersieben („Puderhämmern“) auf die rotglühende Wanne aufgesiebt. Die Pudersiebe sind aus Stahl mit Bronzegewebe von etwa 400 Maschen bespannt, entweder quadratisch, rechteckig oder rund, und werden mit Druckluft von $1\cdots 3$ Atm. durch sehr rasche Schläge ($5\cdots 6000$ je Minute, neuere mit etwa 13000 je Minute) [914] in Vibration versetzt. Die rasche Bewegung durch ununterbrochene Schläge ist für die Gleichmäßigkeit des Auftrags bestimmend. Ein Steuerorgan gestattet Veränderung der Schlagzahl des Hammers und Anpassung an die jeweilige Menge des Siebgutes. Das Preßluftsieb sitzt am Ende eines langen Rohres, an dessen anderem Ende durch Schlauch die Preßluft eingeführt wird, und

das nach jeder Richtung beweglich ist. In neuerer Zeit hat MANSON [915] auch den Vorschlag gemacht, die Puderemails bis zu einer bestimmten Feinheit nicht trocken, sondern naß zu mahlen, wieder zu trocknen und dann erst zu versieben. Es ist aber anzunehmen, daß die starke Wasserauslaugbarkeit unserer Puderemails diese Arbeitsweise doch als nicht zweckmäßig erscheinen läßt.

Das während des Pudervorgangs stark auskühlende Stück wird durch erneutes Einfahren in den Muffelofen immer wieder auf die Schmelztemperatur des Emails aufgeheizt. Durch dieses erneute Erwärmen wird das lose klebende Email glatt geschmolzen und die Wanne wieder zur Aufnahme einer neuen Puderschicht befähigt. Auch eine Trübungserhöhung dürfte aus dem mehrfachen „Tempern“ des Flusses resultieren, allerdings ergibt sich auch bei manchen Emails die Gefahr völliger Entglasung mit Mattwerden und Runzelbildung. Aber nicht nur der Fluß erfährt bei diesem mehrfachen Erhitzen Veränderungen. Auch das Gußeisen erleidet einen ausgesprochenen Temperprozeß, der vor allem in einem Zerfall des γ -Mischkristalls und in der Ausbildung eines ferritischen Gefüges gipfelt. Dadurch wird Ausdehnung und Schrumpfung des Eisens völlig verändert, ganz abgesehen von der Oxydationsfähigkeit der neu entstandenen Kohle, so daß nicht selten während der Emaillierprozesse ein nicht mehr emaillierbares Eisen entsteht [916]. Man hat versucht, dieses mehrmalige Einfahren der Wanne in den Ofen zu vermeiden oder wenigstens die Zahl dieser neuen Einschübe herabzusetzen, und zwar durch eine Beheizung des Pudertisches [917], wodurch die Wanne während des ganzen Pudervorgangs auf der Schmelztemperatur des Emails bleibt und in einem Arbeitsgang gepudert wird. Nach DRP. 548584 wird der Muffelofen selbst zum Pudertisch, in dem der Deckel der elektrisch beheizten Muffel entfernt und das Pudern in der Muffel selbst vorgenommen wird. Das energische Rütteln des Emails auf dem Pudersieb bringt neben der Bestäubung der Wanne auch einen nicht unerheblichen Verlust an Puderemail mit sich. Nach einer Aufstellung von KERSTAN [918] ergaben sich beim Versieben von 14585 kg Puderemail auf 974 Badewannen 10585 kg = 72,5% auf den Wannen, 2650 kg = 18,2% rückgewinnbar in der Grube des Pudertisches und des Puderfangschirmes, 1350 kg = 9,3% Verlust. Das aus der Pudersiebgrube und dem Puderfang zurückgewonnene Email ist zur Entfernung von Zunder und Glühspan gut zu sieben, eventuell mit dem Magneten zu reinigen. Die Menge des Emails pro Wanne berechnet sich also zu durchschnittlich 10,9 kg bzw. etwa 10...12% des Wannengewichtes. Die Verstaubung des Emails zwingt natürlich zu besonderen hygienischen Schutzmaßnahmen für die Puderer. Gegen die Hitze müssen sie außerdem durch Asbestschürzen und Gesichtsmasken geschützt werden. In der Regel arbeiten 2...3 Mann

in einer Kolonne an einem Ofen und Pudertisch. Die Zeit für das Pudern einer Wanne mit zweimaligem Aufsieben beträgt einschließlich Grundbrand ungefähr rund 25 Minuten, für dreimaliges Pudern rund 30 Minuten pro Wanne [919]. Wie schon berichtet, verwendet man für die Ränder und Wülste der Badewanne ein Email von etwas größerer Ausdehnung, um einen übermäßig hohen zentrifugalen Druck und Abspringen des Emails zu vermeiden. Durch die Ungleichartigkeit der beiden Flüsse in der Zusammensetzung und Ausdehnung kommt es gelegentlich in der Berührungszone zu einer schwachen Wellenbildung und zur Ausbildung feiner nur unter dem Mikroskop sichtbarer Runzeln, die zu einem Zurückgehen des Oberflächenglanzes führen. Die Stellen bekommen „Seidenglanz“, an Stelle des Hochglanzes der anderen Flächen der Wanne. Man soll aus diesem Grund für Rand- und Bodenpuder nur ganz nahe verwandte Emails verwenden [920], damit kein gegenseitiger Angriff auftreten kann, der unter Umständen über diese Runzelbildung hinaus zum Erscheinen von Blasen führen kann. Kleinere Hohlgefäße werden gelegentlich so porzellanemailliert, daß man sie rotglühend mit Puder füllt, entleert und das anhaftende Email glattschmilzt.

c) **Die Tauchpuderemaillierung** [921]. Dieses Verfahren ist für kleine und kleinste Gußstücke (Konsolen, Seifenschalen, Handschuhstäbe, Griffe usw.) anwendbar. Die Formgebung erfolgt wieder durch Gießen, wobei vor allem auf möglichst gleichmäßige Wandstärken der Stücke zu achten ist. Nicht zu vermeidende Ungleichmäßigkeiten sind durch weites Erweichungsintervall des Grundemails auszugleichen. Sie werden zunächst nach guter Reinigung durch Tauchen mit Frittegrund überzogen. Bleihaltige Tauchpuder haften in der Regel ohne besonderes Grundemail. Die trockenen Gegenstände werden dann in der Muffel auf Rotglut erhitzt, mit der Zange gepackt und unter Drehen und Wenden in einen kleinen „Tauchpuderberg“ eingewühlt. Die Puderteilchen kleben, und schmelzen beim Herausziehen aus dem Puder durch die Restwärme glatt. Einen eventuellen Überschuß an Puder beseitigt man vor dem Festschmelzen durch schwaches Klopfen mit einem Holzhammer. Nach bestimmter Zeit muß der Puder durch Sieben von abgelösten Grundteilchen und Zunder befreit werden.

d) **Das Naßpuderverfahren.** Es wird erst seit etwa 15 Jahren hauptsächlich für Sanitätsgeschirr angewendet. Wahrscheinlich arbeitet man auch in der Industrie der säurefesten Emails heute überwiegend nach diesem Verfahren. Die erschöpfendsten Angaben darüber hat KARMAUS [922] gemacht. Zunächst wird die auf Gußgegenstände der übliche Frittegrund aufgetragen und eingebrannt. Auf diesen folgt der Naßauftrag eines getrübbten Deckemails, welchen man 2···3 Minuten antrocknen läßt, worauf sofort ein trockener Puder aufgesiebt wird. Als

solchen verwendet man die gleichen oder ähnliche Granalien wie für das Naßemail. Die Emails sind vielfach mit Antimonoxyd oder auch mit anderen Trübungsmitteln stark vorgetrübt, benötigen also kaum noch weitere Trübstoffe zur Naßmühle und zu den Pudergranalien. Der Schmelzpunkt von Naß- und Puderemail muß gut übereinstimmen. Die naß aufgetragenen und überpuderten Gegenstände werden sorgfältig getrocknet und gebrannt. Das so erhaltene Email ist erheblich glatter und glänzender als das einfache Naßemail und bietet fast das Aussehen der nach dem reinen Puderverfahren „porzellan“ emaillierten Ware.

e) **Das Emaillieren mit säurefestem Email.** Über die zu verwendenden Flüsse haben wir bereits Mitteilung gemacht. Die Technik des Emaillierens unterscheidet sich nicht grundsätzlich von den im Vorangehenden ausführlich beschriebenen Arbeitsmethoden. Der reine Puder-auftrag ist wohl heute vollkommen aufgegeben. Mit der zunehmenden Größe der zu emaillierenden Gegenstände wird es immer schwieriger, sie im glühenden Zustand nach allen Seiten zu bewegen. Die Vielgestaltigkeit der Formen, Wülste, Ausbuchtungen usw., die solche Gefäße oft besitzen, erschweren das gleichmäßige Emaillieren in der Glühhitze oder machen es gar unmöglich. Schließlich ist die Wärmestrahlung, die von den glühenden Eisenmassen ausgeht, derart, daß trotz Wärmeschutzanzügen und -masken an ein richtiges Arbeiten in nächster Nähe nicht zu denken ist. Heute wendet man wenigstens für große Stücke allgemein das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Naßpuderverfahren an. Als Grundemail dient ein Frittegrund, dem man ein sehr großes Einbrenntintervall erteilt, damit er kleine Fehler im Guß, insbesondere in der Stärke desselben, ausgleicht. Auf diesen wird im Naßauftrag das säurefesteste mit SnO_2 oder CeO_2 getrübt Deckemail gelegt und nach dem Antrocknen überpudert. Gerade dieses Übersieben mit dem etwas gröber im Korn gehaltenen Puder setzt große Erfahrung und Übung voraus, um einen völlig gleichmäßigen Überzug zu erhalten. Das Einbrennen des Emails wird im Muffelofen oder bei sehr großen und schweren Stücken im muffellosen Ofen vorgenommen. Die schwer schmelzbaren Emails verlangen natürlich eine hohe Einbrenntemperatur, die großen Eisenmassen ein schnelles Nachströmen der Wärme, weshalb die Muffel aus gutleitendem Stoff, Karborundum oder Edelkorund bestehen muß. Erfolg oder Mißerfolg der säurefesten Gußemaillierung hängt sehr häufig nicht von der Emaillierung selbst, sondern vom Gußstück ab. Die schädlichen Folgen einer geringen Porigkeit des Gusses, die zu Blasen führen kann, vermeidet man nach DRP. 477721/48c dadurch, daß man den Gegenstand mit dem noch feuchten Schlicker evakuiert und dann wieder unter atmosphärischen Druck setzt. Dadurch werden alle Oberflächenporen mit Schlicker gefüllt. Das Email ist blasenfrei und haftet außerordentlich fest. Aber auch die Konstruktion der Gefäße bedingt häufig

große Erschwerungen des Emaillierprozesses und führt zu Fehlern. Wir haben diese Fehlermöglichkeiten schon beim Gußeisen besprochen. Oftmals ist gerade bei gußeisernen emaillierten Gefäßen für die chemische Industrie Materialanhäufungen an einzelnen Stellen nicht zu vermeiden. Man kann die schädlichen Wirkungen derselben (Zurückbleiben beim Einbrennen) dadurch mildern, daß man den Brand unterbricht, sobald das Gefäß dunkle Rotglut erreicht hat und es für 1····2 Minuten aus dem Ofen nimmt. Dadurch wird die Wärmedifferenz zwischen dünnen und dickeren Stellen ausgeglichen. Auch das Drehen des Gegenstandes im Ofen trägt sehr zur gleichmäßigen Erwärmung und Verhütung von Spannungen im Email und Eisen bei. Gelegentliche Rißbildungen sucht man in Amerika durch Zusatz von NaNO_2 in Mengen von höchstens 1 % zum Schlicker zu beheben [923].

Die Brennroste sind bei der Gußemaillierung fast durchweg Dauerroste aus nichtzunderndem Stahl, die im Ofen verbleiben. Nur zum Emaillieren von Kleinzeug, Poterie usw. benützt man Roste wie bei der Stahlblechemaillierung. Entsprechend den großen Massen, die in der Regel bei der Gußemaillierung im allgemeinen und der säurefesten Emaillierung im besonderen bewegt werden müssen, sind die Einsetzvorrichtungen schwer konstruiert und können meist nur maschinell betrieben werden. Die gewichtsmäßige Leistung der Muffelöfen ist der Schwere der zu emaillierenden Gegenstände wegen eine ungleich höhere als bei Blechemaillierung. Ein Muffelofen für Badewannen (2000 × 1000 × 1000 mm Muffelgröße) brennt etwa 40····45 Badewannen in 24 Stunden. Bei einem Gewicht von 90 kg pro Wanne ergibt dies eine Leistung von 3600 bis 4000 kg grundgebrannter und dreimal überpuderter Ware. Der Kohlenverbrauch schwankt je nach Konstruktion und Betriebsweise der Öfen zwischen 700····900 kg je Tag. Bei Emaillierung nach dem reinen Puderverfahren, bei dem ja bekanntlich so gut wie keine Trockenoperationen im Fabrikationsvorgang durchzuführen sind, lassen sich mit Vorteil die heißen Abgase zum Betrieb von Abhitzekeßeln verwenden.

Bei dünnwandigen Gußgegenständen wird wohl auch heute noch auf eine besondere Kühlung nach dem Brand im Muffelofen verzichtet. Aber für diese Gegenstände hat sich auch schon der Tunnelofen mit seiner automatischen Kühlmöglichkeit eingeführt. Dagegen darf man wohl annehmen, daß alle gepuderten Badewannen und Sanitätsgegenstände eine Kühlung im Kühlöfen oder Kühlkanal erfahren. Die gesteigerten Ansprüche und der scharfe Konkurrenzkampf auf diesem Gebiet schließen die robuste Behandlung durch einfaches Abkühlen an der Luft, wie sie früher üblich war, aus. Eine regelrechte Feinkühlung müssen die großen gußeisernen emaillierten Gefäße für die chemische Industrie durchmachen.

f) Majolikaemaillierung. Mit „Majolika“ hat man fälschlicherweise in der Keramik früher eine Ware bezeichnet, die auf weißem, porösem Scherben eine leuchtende farbige Kunstglasur trug. Dieselbe überzieht ein auf dem Scherben angebrachtes Relief in verschiedener Stärke. In den Tiefen sammelt sich die Glasur zu dickeren Lagen, die erhöhten Stellen sind nur mit einer ganz dünnen Glasurschicht bedeckt, der weiße Scherben scheint durch und bildet zusammen mit den dunkleren Tönen der tieferliegenden Stellen reizende Farbeffekte. Heute zählt man in der Keramik diese Ware zum Steingut, während man unter „Majolika“ eine Warenkategorie mit buntem Scherben und weißer getrübler Glasur versteht.

Die Emailtechnik muß sich die benötigte weiße Grundlage erst durch die Emaillierung schaffen, in dem sie das Gußeisen mit einem Grundemail und einer Weißdecke überzieht, auf die dann das eigentliche Majolikaemail aufgelegt wird. Über die Technik des Majolikaemails, die fast ausschließlich an Öfen angewendet wird, sind wir durch einige ausführliche Arbeiten von KARMAUS [924], VIELHABER [925], SIEBERT [926] orientiert. Heute sind folgende Verfahren in Gebrauch: 1. Majolikaemail auf Frittegrund und Weißdecke, 2. Majolikaemail auf Schmelzgrund und Weißdecke, 3. Majolika auf weißem Schmelzgrund. Daneben bestehen noch einige mehr oder weniger abgeänderte Verfahren, die hauptsächlich darauf hinauslaufen, einen Arbeitsgang bzw. einen Brand einzusparen. So versucht man vielfach mit dem Frittegrund allein oder einer ohne Grundemail auf das Gußeisen aufgelegten (mit Sb_2O_3 getrühten) Weißdecke (3) auszukommen oder spritzt direkt auf den ungebrannten Frittegrund die weiße Zwischendecke und brennt beide in einem Brand ein. Der Gang des Emaillierens bis zum Aufbringen des Majolikaemails ist der durchaus gewohnte. Das Auflegen des Majolikaflusses erfolgte früher ausschließlich nach dem Puderverfahren. Dasselbe hat den Vorteil, daß es einen Brand erspart, da man auf die ausgebrannte Weißdecke sofort das Puderemail aufsiebte und anschließend ausbrannte. Aber dabei bestand der Nachteil, daß die oftmals vielgestaltigen Gegenstände selbst bei geübtem Personal ungleichmäßig in der Emaillierung ausfallen und dann nochmals überpudert werden müssen. Auch die Ausnützung des Muffelofens dürfte ziemlich ungünstig sein. Selbstverständlich fällt auch der Verstaubungsverlust bei dem wertvollen blei- und farboxydhaltigen Puder ganz erheblich ins Gewicht, ganz abgesehen von den Gesundheitsschädigungen durch blei- oder bariumhaltigen Puderstaub. Seitdem es möglich ist, an Stelle des Tons den Emailslicker durch geringe Zusätze (0,5····1,0%) stark wirkender Dispergierungsmittel, wie Ultrasil, Bentonit, in der Schwebe zu halten, hat sich das Majolikanaßverfahren ziemlich restlos durchgesetzt und das Puderverfahren fast völlig verdrängt. Durch die Abwesenheit des immerhin sehr merklich

trübenden Tons bleibt das Feuer des Majolikaemails erhalten. Der Auftrag erfordert viel weniger qualifizierte Arbeitskräfte, benötigt allerdings eine Trockenoperation mehr. Dafür wird aber der Muffelofen sehr viel besser ausgenützt als beim Puderverfahren, und bei genügend großer Erzeugung ist sogar die Anwendung eines Tunnelofens für kontinuierlichen Betrieb denkbar. Da es sich um verhältnismäßig niedere Brenntemperaturen bei einem wertvollen Industrieerzeugnis handelt, ist wahrscheinlich sogar der elektrische Ofen mit Vorteil anzuwenden. Der Auftrag des Majolikaemails erfolgt durch Aufspritzen. Eine Reihe brauchbarer Versätze für Fritte- und Schmelzgrund, besonders für Majolika abgestimmt, haben SIEBERT, ferner KARMAUS, mitgeteilt. Von letzterem stammen auch eine ganze Menge guter Versätze für die Zwischendecken, ferner für bleihaltige und bleifreie Puderemails. Einige derselben wurden bereits früher bekannt gegeben. Die unter dem Majolikaemail liegende Weißdecke muß eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff desselben aufweisen, damit beide nicht zu einer Reaktion kommen, die immer unter Blasenbildung zur Auflösung der Weißdecke führt. Das Zwischenweiß soll also kieselsäurereich sein, aber es muß auch ein entsprechend weites Erweichungsintervall haben, um das Haften des Majolikaflusses überhaupt zu ermöglichen. Es ist anzunehmen, daß es zur Ausbildung einer ähnlichen Haftschrift kommt, wie wir sie bei Dekoremails bereits kennenlernten. An dem kräftigen Angriff, den der Majolikafluß auf das darunterliegende Email ausübt, scheiterte bisher auch der Versuch, die Majolikadecke unmittelbar auf einen Frittegrund aufzulegen, weil dessen raue Oberfläche dem Majolikafluß zu viel Angriffsmöglichkeit bietet.

Entsprechend dem niederen Schmelzpunkt des Majolikaemails 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 von so grundverschiedenem Charakter wie bei der Majolikaemaillierung erfordert natürlich ein sorgfältiges Zusammenpassen der Einzelschichten in bezug auf Ausdehnung und Elastizität. Majolikaemails sollen größeren Ansprüchen in bezug auf Wärmefestigkeit genügen, wenn dies vielfach auch nicht der Fall ist. Deshalb ist auch der Auftragsdicke besondere Beachtung zuzuwenden. Dieselbe darf nicht zu groß sein, da die Widerstandsfähigkeit mit steigender Schichtdicke sinkt. Die auf Frittegrund aufgelegten Majolikaemails besitzen meist gute Feuerbeständigkeit, dagegen geringe mechanische Festigkeit, und auch die Wärmefestigkeit entspricht nicht immer der unbedingt notwendigen. Bei plötzlichem Temperaturwechsel springt oft das Email bis zum Eisen in großen Schollen ab. Dagegen hält das Email auf Schmelzgrund mechanisch außerordentlich fest, aber es zeigen sich häufig kleine Ausspritzer nach Art der Fischschuppen, die den Schmelzgrund unbeliebt machen. Nach KARMAUS sind der heutigen Majolikaemaillierung zwei wesentliche Probleme zur Lösung aufgegeben: 1. der naß aufgetragene stark getrübe Schmelzgrund und 2. das naß aufzutragende blei-

freie Majolikaemail. Beide Aufgaben sind anscheinend erst für das Puderverfahren völlig gelöst. Weiter bestehen für die Majolikaemaillierung noch die Forderungen einer möglichst niedrigen Schmelztemperatur, sowie einer soweit als möglichen Herabsetzung des Borsäuregehaltes der bleifreien Flüsse.

Neben der „echten Majolika“ wird bei billigen Waren oft eine Emaillierung angewendet, die irreführend auch als „Majolikaemaillierung“ ausgegeben wird. Wir haben sie früher bereits als „falsche Majolika“ bezeichnet und dieser Ausdruck hat sich anscheinend auch in der Industrie eingebürgert. Sie verwendet im Gegensatz zur Majolikaemaillierung keinen Transparentfluß, sondern ein farbiges Opakemail, das ohne Grundemail in ein- oder zweimaligem Auftrag auf das abgestrahlte Gußeisen eingebrannt wird. Verwendbar sind nur stark deckende dunkle Farben, wie Schwarz, Grün, Braun. Versätze haben wir bereits früher gegeben. Der Effekt ist selbstverständlich nicht derselbe wie bei echter Majolika. Die Gegenstände (Öfen) sind stumpfer, glanzloser und ohne das Feuer und Farbenspiel echter Majolikaemails.

g) **Die Fehler bei der Gußemaillierung** Ebenso wie bei der Stahlblechemaillierung können die Fehlerursachen beim Gußemail liegen 1. im Email, 2. in der Gußeisengrundlage, 3. im Arbeitsprozeß. Es sollen hier natürlich nicht nochmals alle die Fehler besprochen werden, die wir schon beim Blechemail erläutert haben. Nur einige wenige Fehlererscheinungen, die für das Gußemail kennzeichnend sind, werden hier abgehandelt. Bei den stark bleihaltigen Majolikaemails tritt nach einiger Zeit das Irisieren an der Oberfläche auf. Diese Emails sind fleckenempfindlich und müssen nach der Bleiglasregel neu eingestellt werden. Gelegentlich zeigen sie auch Ausschläge. Es ist dies ein Zeichen, daß der Alkaligehalt zu hoch ist. Auch in diesem Fall ist die Zusammensetzung des Emails gründlich zu überprüfen und die Kieselsäurestufe zu erhöhen. Die beim Gebrauch von Majolikaöfen auftretenden Risse gelten nicht als Fehler insofern, als nicht ein Abspringen der Emails damit verbunden ist. Beim Puderemail tritt gelegentlich ein unerklärliches Mattwerden auf, das nicht auf „Vergasung“ des Flusses im Brennofen zurückzuführen ist. In diesem Fall ist oftmals die Lagerung der Pudergranalien oder des Mehls in feuchten Räumen die Ursache des Fehlers [927]. Die Widerstandsfähigkeit des Emails ist infolge niederer Silizierungsstufe so gering, daß sogar die Luftfeuchtigkeit erhebliche Zersetzungserscheinungen hervorbringt. Der niedere Schmelzpunkt vieler Gußemails, insbesondere von Puder und Majolikaemail bedingt gelegentlich einen mangelhaften Aufschluß insbesondere größerer Quarzkörner. Diese kommen dann in das aufgesiebte Email und führen zu rauen Stellen in der Oberfläche. Im Schliff sieht man deutlich das meist stark zerklüftete Quarzkorn. Abhilfe bringt in solchen Fällen die Verwendung von feinerem Sand oder von geglühtem und feingemahlenem weißbrennendem Flint, der sich infolge seines metastabilen Zustandes wesentlich schneller einschmelzen läßt als der träge reagierende Quarz. Auch im Frittegrund, wo der Letztere infolge seiner Volumänderungen bei seinen invarianten Punkten oft beträchtliche Schäden stiftet, ist oft ein solcher Austausch von Quarz durch Flint von Nutzen für die Verhütung von Fehlern.

Die wesentlichsten Fehlerquellen sind aber bei den Gußemails die Konstruktion der Rohware, sowie die Eisenunterlage selbst. Zu den Fehlern auf diesen Grundlagen gehören zunächst die Haarrisie, bei

Gußanhäufungen, scharfen Ecken, Wülsten, Hohlkehlen, Ausgüssen, Ablauffüllen usw. Diese Haarrissigkeit, die, soweit sie etwa im Email ihren Grund hatte, bei den früheren borhaltigen Gußemails nur noch selten sichtbar war, hat leider bei den jetzt gebräuchlichen borfreien Deckemails eine fatale Auferstehung gefeiert. Aber auch hier gibt es Mittel und Wege der Abhilfe. Bekanntlich müssen ja auch säurefeste Emails ohne Borsäure haarrisselfrei auf das Gußeisen gebracht werden. Die Abhilfemittel sind im vorliegenden Fall ein gewisser Verzicht auf die niedere Schmelzbarkeit, wie sie den borhaltigen Emails eigentümlich ist. An Stelle eines Teiles der als Boraustauschstoff meist stark angewendeten Soda läßt sich Flußspat und Zinkoxyd mit Vorteil verwenden. Ferner läßt sich der Übergang vom borhaltigen zum borfreien Email oft durch eine Änderung in der Arbeitsweise erleichtern. In der neuesten Literatur [928] wird z. B. berichtet, daß ein und dasselbe borfreie Gußemail im nassen Auftrag bedeutend weniger haarrissig war, als im trockenen Auftrag als Puder. Aber auch beim Naßauftrag läßt sich schließlich durch Änderung der Mahlfeinheit eines borfreien Emails eine Einschränkung bzw. Eliminierung der Haarrisse erreichen. Das Großteil der Gußemailfehler stellen aber die Blasen und Nadelstiche. Die Ursache der Blasen kann zunächst ausschließlich im Guß liegen. Es ist dies der Fall, wenn beispielsweise Gaslunker sich mit Feuchtigkeit vollsaugen und diese dann während des Emailierprozesses abbläst. Ist die Gasmenge klein, so daß sie die Emailschiicht nur aufzublähen aber nicht zu durchbrechen vermag, so entsteht die Blase, in anderem Falle entstehen Krater und Nadelstiche. An der Oberfläche liegende Schlacken wirken meist auch blasenbildend. Besonders zur Blasen- und Nadelstichbildung disponiert sind die Emails auf Gußeisen von stark zementitischer Struktur, sei es, daß die „microchill“ nicht völlig entfernt ist, sei es, daß der Guß teilweise Weißeisenstruktur zeigt. Kohlenstoff zementitischer Herkunft neigt besonders zur Oxydation unter Blasen- und Nadelstichbildung. Nach amerikanischen Angaben stellen die Fehler durch schlechte Entfernung der zementitischen Haut mehr als die Hälfte aller Gußemailfehler. KRYNITZKY und HARRISON [929] haben auch bei zahlreichen Blasen im Gußemail CO und CO₂ als überwiegenden Anteil des Blaseninhalts gefunden. Die Blasenbildung aus dieser Ursache kann man besonders schön sichtbar machen, wenn man auf die zementitische Gußhaut ohne Grundemail ein leichtschmelzendes Puderemail in dünner Schicht einbrennt. Es zeigt sich dann nach POSTE [930] ein förmliches „Sprudeln“ des Emails, hervorgerufen durch die bei der Oxydation des Karbidkohlenstoffs entwickelten CO₂-Blasen (MANSON-Effekt). Die durch Karbidkohlenstoff verursachten Fehler werden dadurch behoben, daß man durch höheren Si-Gehalt des Roheisens für den Zerfall der Eisenkarbide und die Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit

sorgt, bzw. die Gußhaut durch Glühen und Sandstrahlen zerstört. Graphit wirkt nur bei Anhäufung in groben Nestern an der Oberfläche blasenbildend. Die Abhilfe ist durch intensives Sandstrahlen ziemlich einfach. Eine weitere Hauptursache der Blasen bei Gußemail ist der Schwefel, und zwar in seiner schädlichsten Ausbildung als FeS. Diese Schwefeleinlagerungen bedingen Roststellen an der Eisenoberfläche, bei Zersetzung des Rostes, Nadelstiche, Blasen, Aufwulstungen und schließlich Abspringen des Emails je nach dem Grade der Schwefelanhäufung. VIELHABER [931] führt auch einen gelegentlich bei Majolikaemail auftretenden Fehler, die „Fischaugen“, auf solche Schwefelanhäufungen an der Gußoberfläche zurück. Es sind dies Vertiefungen im Email von Erbsen- bis Haselnußgröße, die durch hellere Färbung deutlich von dem umgebenden Email abstechen. All diese auf lokalen Schwefelseigerungen beruhenden Fehler sind natürlich nur durch starke Herabsetzung des Schwefelgehaltes des Gußeisens auf das zulässige Maß von weniger als 0,1% S, in leichteren Fällen durch Vergrößerung des Verhältnisses Mn/S zu beheben. Durch letztere Maßnahme wird die Bildung von MnS begünstigt, welches infolge geringerer Oxydationsfähigkeit weniger gefährlich ist und das stark oxydable FeS bis zu 40% seines Gewichtes als Mischkristall aufnimmt und der raschen Oxydation entzieht [885].

C. Emails auf anderen Metallen.

Bereits bei dem geschichtlichen Werdegang haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß die ältesten Emails nicht auf Eisen, sondern auf Edelmetallen aufgelegt waren. Die verschiedenen Arten des Kunstemails, der Gruben- und Zellenschmelz (émail champlevé und cloisonné), das Silberschmelzverfahren (émail translucide) und auch das émail paint, sind heute noch im Gebrauch. Sie haben nach der völligen Verschüttung im 18. Jahrhundert sogar zum Teil eine neue Blüte erlebt und werden heute noch von einigen Goldschmiedeschulen in schöner Vollkommenheit hergestellt, wenn auch die alten Vorbilder von Limoges bis jetzt unerreicht sind. Auch heute noch bieten diese Schmuckemails die Möglichkeit für den Künstler, einen Reichtum an Farbe und Licht zu entfalten wie kaum eine andere Technik. Allerdings muß er mit dem künstlerischen Empfinden große praktische Erfahrung in der Verarbeitung der Emails besitzen und darf nicht der Versuchung unterliegen, schon angesichts der Brillanz eines Anfangserfolges in der Entwicklung stehen zu bleiben. Die größten modernen Arbeiten dieser Art in Deutschland sind die Ehrenbürgerbriefe, welche die Stadt Halle dem verstorbenen Reichspräsidenten Hindenburg und dem Reichskanzler Adolf Hitler überreichte, ferner das goldene Buch der Stadt Halle [932]. Erstere sind nach den Techniken des Zellen- und Grubenschmelzes in

der Größe 70×35 cm hergestellt mit einem Emailfond in Altgold und aufgesetzter opaker Schrift und Ornament.

Die fortschreitende Motorisierung hat für die verschiedenen Kraftwagentypen an Stelle der scheußlichen und gefährlichen Kühlerfiguren zur Kennzeichnung der Fabrikate durch emaillierte Plaketten in den verschiedensten Farben, opak und transparent, zum Teil auf Kupfer oder seinen Legierungen geführt. Die Entwicklung hat sich vor etwa 15 Jahren in Amerika angebahnt und auch in Europa Anklang und Nachahmung gefunden. Hinzu kommen noch die unzähligen Plaketten, Vereinsabzeichen und dergleichen, die, wenn sie auch zumeist mit der Kunst nicht viel gemeinsam haben, doch als „Kunstemail“ zu einem lebhaften Aufschwung der Emaillierungen von Nichteisenmetallen geführt haben.

Auch heute noch 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 weißgetrübbten oder transparenten Farbemails 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 Eisen- geschirr ersetzt worden, dagegen scheinen gelegentlich andere Kupfergegenstände, z. B. massive Kupferstangen, emailliert verlangt zu werden. Die verschiedenen Metalle stellen infolge ihrer unterschiedlichen 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 Flüsse, 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 besonders 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. Verunreinigungen des Goldes durch Sb, Zn, Sn führen zu schweren Miß-

erfolgen bei der Emaillierung. CHALMES [933] gibt eine interessante Übersicht über das Emaillieren von 22···9kar. Gold, wonach sich z. B. eine 16kar. Legierung mit 25% Ag und 8,3% Cu besonders für gelbe Emails, eine 16kar. Legierung mit 30% Ag und 3,3% Cu sich besonders für blaue, andere sich besonders für rote und orangerote Emails eignen.

Silber ist für Transparentemails meist der beste Untergrund, da es keinen ausgesprochenen Farbton besitzt. Auf der anderen Seite erfordert sein niedriger Schmelzpunkt (961°) auch Beschränkung auf niedrigschmelzende Emails. Die chemische Einwirkung des Silbers auf manche Flüsse macht nicht selten eine Zwischenlage vom farblosen Email („Kristall“ oder „Fondant“) notwendig, um das eigentliche Transparentemail vor Verfärbung zu schützen. Dies ist um so notwendiger, je weniger karätig das Silber ist und je mehr es Verunreinigungen enthält. 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. Auf gediegenem Silber können auch alle Opakemails mit Ausnahme der rosafarbigem aufgetragen werden. Beim Emaillieren auf Silberlegierungen ist in noch erhöhtem Maß auf die Schmelzpunkte 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. Opake Emails werden öfter durch das in Lösung gehende CuO verfärbt und zeigen dann einen häßlichen grünen Stich. Man muß das ebenfalls durch eine Fondantzwischenlage verhindern, welche das CuO auflöst. 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 verkupfert oder die Oberfläche durch Herauslösen der Fremdmetalle an Kupfer angereichert werden. Dagegen läßt sich Alpaka (18···22% Ni, 50···55% Cu, 25···30% Zn) recht gut als Emailträger verwenden, für Transparentemails allerdings nur in beschränktem Umfang.

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. In den Fragekästen der Zeitschriften wird in letzter Zeit auch öfter nach Verfahren für die Emaillierung von Leichtmetallen wie Aluminium und seine Legierungen verlangt. Der niedrige Schmelzpunkt dieser Metalle und Legierungen dürfte aber ein Emaillieren mit unseren heutigen Emails kaum zulassen.

Die Vorbereitung der Metalloberfläche für die Emaillierung muß auch bei den edlen Metallen sorgfältig durchgeführt werden, wenn das Email fehlerfrei haften soll. Dies gilt besonders deshalb, weil in den meisten Fällen ein Haften infolge chemischer Aufräuhung des Metalls nicht möglich ist, da meist keine edleren Metalle als die Metallgrundlage zur Abscheidung gelangen. Kupfer- und Tombakwaren werden mit einer Gelb- oder Glanzbeize blank gebeizt. Diese 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, sonst schwere Vergiftungen durch nitrose Gase!) und darin so lange bewegt, bis sie blank und gelb geworden sind. Die Beizdauer beträgt je nach dem Alter der Beize $1\frac{1}{2}$... $2\frac{1}{2}$ Minuten. Die gebeizten Gegenstände werden gut abgespült und dann in Sägespänen trockengelegt. HERZEL [934] 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. Es wird „auf Stich“ bearbeitet. Man wendet nach FRITZ [935] das Verfahren besonders dort an, wo ohnehin ein Ornament in die Grundfläche eingeprägt wird. Zwecks Entfernung des Fettes wird mit verdünnter Lauge abgebürstet, mit heißem Wasser abgespült und getrocknet. Die so vorbereiteten Oberflächen eignen sich vorzugsweise 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. Stege für den Zellschmelz werden entweder aufgelötet, oder auf elektrolytischem Wege erzeugt [936]. 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 Flüsse von hohem Glanz („Kristallemails“) 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 sogenanntes Silberdublee. Dieses Dubleeblech stellt auf Kupfer oder Tombak gewalztes Silberblech dar. Die verwendeten Emails müssen in diesem

Fälle besonders leicht schmelzbar sein, da die oftmals nur dünne Silberfolie infolge Bildung leicht schmelzender Legierungen sich im Feuer zusammenzieht. Auch auf galvanoplastischem Wege [937] 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 darauf eine Edelmetallfolie als Grundlage für das Schmuckemail aufgebracht [938].

Das Email wird in der Regel von den Goldschmieden oder Schmuckfabriken fertig bezogen, und zwar entweder in Platten oder grob zerkleinerten Stücken. Geschmolzen wird es meist im Tiegel, manchmal auch im kleinen Revolverofen mit reinem Gas. Nach dem Schmelzen wird es in Platten oder in Stahlformen (nicht in Wasser!) gegossen. Es wird vor Gebrauch im Stahlmörser zerstoßen und dann im Porzellanmörser unter Zusatz von etwas destilliertem Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure bis zur Unföhlbarkeit zerrieben. Das trübwerdende Wasser wird weggegossen und durch frisches ersetzt. Der Auftrag erfolgt mittels Spachtel, nur bei Schmuckstücken von komplizierter Form wird das Email mittels Pistole aufgespritzt. Als Schwebemittel wird Aluminiumalgenat oder Bentonit verwendet. Bei schwachen Blechen muß, um Verziehen zu vermeiden, eine zweiseitige Emaillierung (Gegenemalierung) platzgreifen.

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 $700 \cdots 800^{\circ}$. 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 Flüsse 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 nichtgravierten 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 rauhe Flächen zu erzielen, ist das Emaillieren mit sogenanntem Flimmeremail. Man versteht darunter ein schwer schmelzbares Email, das zusammen mit leicht schmelzenden verarbeitet wird, und zwar etwa im Verhältnis 1 : 3. Auftrag und Einbrennen der Emails erfolgt wie gewöhnlich. Es schmilzt nur leichter Fluß, das schwerer schmelzende Flimmeremail bleibt nur wenig angeschmolzen in dem 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 DRP. 240926 kann man auch die Entemaillierung derart vornehmen, daß man Cyankali 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 emaillieren.

Literaturverzeichnis.

- [1] BURGER: Abendländische Schmelzarbeiten. Berlin 1930. — [2] VOGEL: Emailwarenindustrie Bd. 1 (1924) S. 178; Bd. 8 (1931) Nr. 43, 45, 46, 47 S. 342ff.; Bd. 9 (1932) S. 267. — [3] VOGEL: Emailwarenindustrie Bd. 3 (1926) S. 234. — [4] ALDINGER: Glashütte Bd. 68 (1938) S. 373ff. — [5] Vgl. VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) S. 310. — [6] ANDREWS: cit. n. Stahl u. Eisen Bd. 55 (1935) S. 1204. — [7] GOLDBECK: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 258. — [8] DIETZEL: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 63. — [9] „RAL“ 529 A (Beuth-Verlag, Berlin). — [10] EITEL: Glastechn. Ber. Bd. 14 (1936) S. 181. — [11] BERDEL: Einfaches chem. Praktikum Bd. V u. VI S. 84 und 132. Coburg 1929. — [12] Vgl. KARMAUS: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 455. — [13] EITEL: Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig 1941. — [14] TAMMANN: Heterogene Gleichgewichte. Braunschweig 1924. Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. — [15] BAKHUIS-ROOZEBOOM: Heterogene Gleichgewichte usw. Braunschweig seit 1901. — [16] GIBBS: Trans. Connet. Acad. Bd. 3 (1874) S. 108—248, (1877) S. 343—524. — [17] JAEGER: Z. f. Kristallogr. Bd. 53 (1914) S. 632. — [18] MOREY u. BOWEN: J. physic. Chem. Bd. 28 (1924) S. 1167; Amer. J. Science (5) Bd. 4 (1922) S. 1; J. Soc. Glass Technol. Bd. 9 (1925) S. 226; s. a. DIETZEL: Sprechsaal Bd. 60 (1927) S. 5. — [19] D'ANS u. LÖFFLER: Z. anorg. Chem. Bd. 191 (1930) S. 1. — [20] KONOWALOW: Wied. Ann. Physik Bd. 14 (1881) S. 48. — [21] RICE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 6 (1923) S. 3. — Keram. Rdsch. Bd. 31 (1923) S. 174. — [22] KAI-CHING-LU: J. amer. ceramic Soc. Bd. 9 (1926) S. 29. — Keram. Rdsch. Bd. 31 (1923) S. 174. — NEKRITSCH: Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 699; s. a. GELLER u. BUNTING: J. Res. Bur. Stand. Bd. 23 (1939) S. 275. — Glastechn. Ber. Bd. 18 (1940) S. 131. — [23] SIMPSON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 62. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 490; s. a. VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 379. — [24] BOEKE-EITEL: Phys.-Chem. Mineralogie und Petrographie. — [25] SPINDEL: Tonindustrie-Ztg. Bd. 52 (1928) S. 17. — [26] v. PHILIPSBORN: N. Jahrbuch f. Min., Beil. Bd. 57 A (1928) S. 973. — Tonindustrie-Ztg. Bd. 53 (1929) S. 45. — [27] MIALKI: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 631ff.; s. a. WIEDMANN u. MIALKI: Z. techn. Physik Bd. 15 (1934) S. 150. — [28] PRESTON: J. Soc. Glass Technol. Bd. 14 (1930) S. 349. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 435. — [29] RANDALL u. Mitarbeiter: Vortr. auf der Sitzg. d. Eng. Soc. Glass Technol., Nov. 1930. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 245. — [30] Vgl. SCHIEBOLD: Koll. Z. Bd. 69 (1934) S. 266, 296. — [31] TAMMANN u. HESSE: Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 156 (1926) S. 245. — [32] ENGLISH: J. Soc. Glass Technol. Bd. 8 (1924) S. 205; s. a. LILLIE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 16 (1933) S. 619. — Glastechn. Ber. Bd. 12 (1934) S. 180. — [33] SIMON: Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 203 (1931) S. 219. — [34] TAMMANN: Ref. Glastechn. Ber. Bd. 6 (1928) S. 588; s. a. Glaszustand. Leipzig 1933. — [35] ZACHARIASEN: J. amer. chem. Soc. Bd. 54 (1932) S. 384. — Chem. Zbl. 1933 I S. 890. — [36] WARREN u. BISCOE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 21 (1938) S. 259. — Chem. Zbl. 1938 II S. 1904. — [37] GROSSMANN: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 369. — [38] BERGER: Glastechn. Ber. Bd. 5 (1927/28) S. 393. — [39] SMEKAL:

- Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 265. — Sprechsaal Bd. 61 (1928) S. 895; s. a. GOTTFRIED: Glastechn. Ber. Bd. 8 (1930) S. 401. — [40] Vgl. LIESEGANG: Kolloidchem. Technologie, Kapitel Glas S. 702. Dresden und Leipzig 1932; s. a. LANGE: Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 617; s. a. MCBAIN: Kolloid-Z. Bd. 40 (1926) S. 1; TOOL u. EICHLIN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 8 (1925) S. 1. — [41] HEIMES: Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 87. — [42] TURNER: J. Soc. Glass Technol. Bd. 9 (1925) S. 147. — [43] NERNST: Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 403. 1933. — [44] BERGER: Z. techn. Physik Bd. 12 (1931) S. 344. — [45] LICHTENBECKER: Phys. Z. Bd. 26 (1925) S. 297. — [46] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 59 (1926) S. 768; SCHOLLES: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 753; BILTZ u. WEIBKE: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 867; PRESTON u. TURNER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 20 (1936) S. 144; vgl. dagegen MOREY u. MERWIN: Pap. Geophys. Inst. Washington Nr. 802 (1932). — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 511. — [47] ECKERT: Z. techn. Physik Bd. 7 (1926) S. 282; vgl. dagegen MOREY u. MERWIN: Pap. Geophys. Lab. Washington Nr. 802 (1932). — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 511. — [48] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 453. — [49] WINKELMANN u. SCHOTT: Ann. Physik Bd. 49 (1893) S. 401; Bd. 51 (1894) S. 697, 730; s. a. HOVESTADT: Jenaer Glas, S. 149ff. Jena 1900. — [50] MAYER u. HAVAS: Sprechsaal Bd. 44 (1911) S. 188ff. — [51] GEHLHOFF u. THOMAS: Z. techn. Physik Bd. 7 (1926) S. 105. — [52] Glashütte Bd. 66 (1936) S. 66. — [53] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 59 (1926) S. 768. — [54] DAWIHL: Chem. Fabrik Bd. 8 (1935) S. 327. — Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 365. — [55] HALL: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 182. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 916. — [56] EITEL-PIRANI-SCHEEL: Glastechnische Tabellen, S. 183. Berlin 1932. — [57] ANDREWS u. COFFEEN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 22 (1939) S. 11. — Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 117; s. a. SMEKAL: Glastechn. Ber. Bd. 13 (1935) S. 141. — [58] SIVORY u. CZOLGOS: zit. n. Keram. Rdsch. Bd. 45 (1937) S. 533. — [59] PARMELEE u. SHAW: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 498. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 992. — [60] MERNAGH: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 373. — [61] CLARKE u. TURNER: J. Soc. Glass Technol. Bd. 3 (1919) S. 260. — Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929/30) S. 69. — [62] FETTEROLF u. PARMELEE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 193. — Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 816. — [63] RIEKE u. STEGER: Keram. Rdsch. Bd. 27 (1919) S. 203, 313. — [64] DANIELSON u. SWEELY: J. amer. ceramic Soc. Bd. 6 (1923) S. 1011. — Sprechsaal Bd. 59 (1926) S. 80. — [65] HARRISON u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 100. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 254. — [66] ANDREWS: zit. n. Keram. Rdsch. Bd. 48 (1940) S. 232. — [67] Vgl. z. B. BESBORODOW: Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 80ff. — [68] s. KOHLRAUSCH-HENNING: Praktische Physik, 17. Aufl., S. 89ff. Berlin und Leipzig 1935. — [69] DANIELSON u. LINDEMANN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 8 (1925) S. 795. — Keram. Rdsch. Bd. 34 (1926) S. 126. — [70] ORTON: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 11 (1909) S. 320. — Sprechsaal Bd. 43 (1910) S. 263. — [71] KINZIE u. PLUNKETT: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 664. — Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 389. — [72] HOLLAND u. TURNER: Glastechn. Ber. Bd. 13 (1935) S. 270. — [73] STUCKERT: Trübungsmittel in Naßemail und Puder, S. 12. München 1936. — Techn. Publ. Int. Tin-Res. a. Development Cc. London, Series A, Nr. 42. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) Heft 7/8. — [74] MOORE u. HARRISON: J. Res. nat. Bur. Stand. Bd. 23 (1939) S. 809. — Chem. Zbl. 1940 I S. 776. — [75] Hütte, 22. Aufl., S. 484; Ann. Physik Bd. 43 (1891) S. 61; Bd. 45 (1892) S. 262, 277; Bd. 58 (1896) S. 357; s. a. HOVESTADT: Jenaer Glas 1900 S. 174; s. a. PRAUSNITZ: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 413. — [76] HEIMSOETH u. WEINIG: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 163. — [77] Vgl. HOVESTADT: Jenaer Glas 1900 S. 185, 190. — [78] NAVIAS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 69. — Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 719. — [79] GEHLHOFF u. THOMAS: loc. cit. S. 121; s. Fußnote 51. —

[80] PARMELEE u. LYON: Glass-Ind. Bd. 17 (1936) S. 191. — Glashütte Bd. 67 (1937) S. 554. — [81] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 65, 116. — [82] KÖNIGER: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 257. — Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 142. — [83] Vgl. GAREIS: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 12 (1931) S. 609. — [84] Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 8 (1927) S. 50. — [85] SCOTT: J. amer. ceramic Soc. Bd. 7 (1924) S. 342. — Chem. Zbl. 1924 II S. 529. — [86] SCHRAMM: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 356. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 308 u. a. — [87] SPENCER-STRONG: J. amer. ceramic Soc. Bd. 19 (1936) S. 112. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 389. — [88] FRANKE: Keram. Rdsch. Bd. 38 (1930) S. 247. — [89] SHARTSIS u. HARRISON: Techn. News Bull. Bur. Stand. Wash. Nr. 247 S. 118. — Keram. Rdsch. Bd. 45 (1937) S. 593. — [90] KINZIE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 188. — Chem. Zbl. 1929 I S. 2912. — [91] KIEFFER u. WETTIG: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 17 (1936) S. 387. — [92] HUTCHISON: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1939) S. 202. — [93] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 6 (1929) S. 419, 431. — [94] BEYERLEIN: Keram. Rdsch. Bd. 38 (1930) S. 774. — [95] LEMME u. Mitarbeiter: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 250; BRINK: Diss. Aachen 1933. — [96] STUCKERT: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 81. — [97] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 6 (1929) S. 420, 431. — [98] HOLSCHER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 353. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 845. — [99] STUCKERT: Techn. Publ. Int. Tin-Res. a. Development Co., London Series A/65. — [100] RUSS: Glastechn. Ber. Bd. 9 (1931) S. 481ff.

[101] SILWESTROWITSCH u. GRIGORJEW: Keram. Rdsch. Bd. 36 (1928) S. 325. — [102] SCHEFFEL: Keram. Rdsch. Bd. 35 (1927) S. 637. — [103] s. HOVESTADT: Jenaer Glas 1900 S. 204. — [104] s. HOVESTADT: Jenaer Glas 1900 S. 204. — [105] WAGNER u. SCHWIETE: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 993; s. a. SCHWIETE u. WAGNER: Glastechn. Ber. Bd. 10 (1932) S. 26. — [106] MAURACH: Der Wärmefluß in einer Schmelzofenanlage für Tafelglas, S. 83. München und Berlin 1923. — [107] s. HOVESTADT: Jenaer Glas 1900 S. 229ff. — [108] RUSS, A.: Sprechsaal Bd. 61 (1928) S. 887, 907. — [109] DAWIHL: Chem. Fabrik Bd. 8 (1935) S. 327. — Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 365. — [110] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 789. — [111] BELL: Enamelist Bd. 15 (1939) S. 5. — Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 263. — [112] Zit. n. VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 10. — [113] SCHÄFER: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 155. — [114] KOCHS u. SEYFERT: Z. angew. Chem. Bd. 14 (1901) S. 719. — [115] STALEY: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1911) S. 502. — Keram. Rdsch. Bd. 20 (1912) S. 276. — S. a. Bibl. a. Abstr. S. 288ff.¹ — [116] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 2 (1925) S. 28. — [117] ZSCHIMMER u. LEONHARDT: Z. techn. Physik Bd. 7 (1926) S. 287. — [118] DEURVORST: Sprechsaal Bd. 61 (1928) S. 561. — [119] J. amer. ceramic Soc. (1930) Nr. 9; The Bulletin S. 269. — [120] DAWIHL: Keram. Rdsch. Bd. 41 (1933) S. 279. — [121] PARMELEE u. SHAW: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 498. — Chem. Zbl. 1930 II S. 1422. — [122] HARRISON u. SWEQ: Bur. Stand. J. Res. Bd. 10 (1933) S. 189. — Glastechn. Ber. Bd. 12 (1934) S. 137. — [123] SCHMIDT, G.: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 53; RENCCKER: C. r. Acad. Sci. Paris Bd. 198 (1934) S. 571. — Glastechn. Ber. Bd. 12 (1934) S. 318. — [124] KINZIE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 357. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 494. — [125] RIEKE u. TANNE: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 16 (1935) S. 156. — [126] LAMPMAN: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1938) S. 12. — Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 20. — [127] HARRISON u. Mitarbeiter: J. Res. Nat. Bur. Stand. Bd. 20 (1938) S. 39. — Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 159; s. a. HARTMANN:

¹ Bibliography a. Abstracts compiled by R. D. Landrum a. H. D. Carter. J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) Heft 5.

Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 19 (1938) S. 367. — [128] LEHMANN u. Mitarbeiter: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 307ff. — [129] HARRISON u. MOORE: J. Res. Bur. Stand. Bd. 21 (1938) S. 337. — Glastechn. Ber. Bd. 17 (1939) S. 118. — [130] ELCHARDUS: C. r. Acad. Sci. Paris Bd. 206 (1938) S. 1460. — Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 267. — [131] GEHLHOFF u. THOMAS: Z. techn. Physik Bd. 7 (1926) S. 105, 260; LEONHARDT u. ZSCHIMMER: Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 831; Bur. of Standards: J. Franklin Inst. Bd. 211 (1931) S. 799. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 895; ENSS: Glastechn. Ber. Bd. 14 (1936) S. 279. — [132] KINZIE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 896. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 490. — [133] DIETZEL u. MEURES: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 746. — [134] MÜLLER-POUILLET-PFAUNDLER: Lehrbuch der Physik, Bd. III S. 43. Braunschweig 1907. — [135] HOVESTADT: Jenaer Glas 1900 S. 234. — [136] MAYER u. HAVAS: Sprechsaal Bd. 44 (1911) S. 188ff. — [137] WOLF: Sprechsaal Bd. 44 (1911) S. 627; s. a. SCHÖNBORN: Sprechsaal Bd. 61 (1928) S. 99ff. — [138] ENGLISH u. TURNER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 10 (1927) S. 551. — Glastechn. Ber. Bd. 5 (1927) S. 425. — [139] SALMANG: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 277. — [140] Bur. of Standards: J. Franklin Inst. Bd. 215 (1933) S. 607. — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 600. — [141] WEINIG u. ZSCHIMMER: Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 855ff. — [142] KERSTAN, W.: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 300. — [143] FELLOWS u. HOWE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 19 (1936) S. 109. — Keram. Rdsch. Bd. 44 (1936) S. 564. — [144] DIETZEL u. MEURES: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 746. — [145] KOHLRAUSCH-HENNING: Praktische Physik, 17. Aufl., S. 209. Leipzig und Berlin 1935. — [146] LEMAN u. WERNER: Z. f. Instrumentenkunde Bd. 33 (1913) S. 65; s. a. BRAUN: Z. techn. Physik Bd. 7 (1926) S. 505; s. a. Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 874. — [147] CHEVENARD: zit. n. Stahl u. Eisen Bd. 43 (1923) S. 242; s. a. MÖHL: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 241. — [148] MERRIT: Scient. Papers amer. Bur. Standards Nr. 285 (1924); Keram. Rdsch. Bd. 32 (1924) S. 686; s. a. Z. techn. Physik Bd. 10 (1929) S. 103. — [149] LEHMANN u. SCHULZE: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 16 (1935) S. 1. — [150] MERRIT u. PETERS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 9 (1926) S. 327. — Chem. Zbl. 1926 II S. 933. — [151] SCHWARZ: Keram. Rdsch. Bd. 37 (1929) S. 774. — [152] GAUTSCH: J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 8. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 712. — [153] ZSCHIMMER: Sprechsaal Bd. 59 (1926) S. 249. — [154] s. HOVESTADT: Jenaer Glas 1900 S. 247ff. — [155] STOTT: zit. n. Glastechn. Ber. Bd. 15 (1937) S. 57. — [156] NORTON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 8 (1925) S. 29. — Chem. Zbl. 1925 I S. 2508. — [157] ENDELL: Glastechn. Ber. Bd. 11 (1933) S. 178. — [158] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physik.-chem. Tab., IV. Aufl., S. 336. — [159] SINGER: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 4 (1923) S. 49. — [160] LANDRUM: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1912) S. 489. — Emailwarenindustrie Bd. 2 (1924) S. 227, 237. — [161] SCHEFFEL: Keram. Rdsch. Bd. 34 (1926) S. 785. — [162] KINZIE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 189. — Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929/30) S. 344. — J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 112. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 712. — [163] KOHL: Mittlg. a. d. VDEFa. 1939. — [164] STUCKERT: Techn. Publ. Int. Tin-Res. a. Development Cc. Series A/65, S. 19ff.; s. a. DRP. 666778/48c. — [165] Hütte, 22. Aufl., S. 482. — [166] MAYER u. HAVAS: Sprechsaal Bd. 42 (1909) S. 497. — [167] DIETZEL u. MEURES: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 339. — [168] ANDREWS u. DIETERLE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 23 (1940) S. 29. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 33. — [169] STEGER: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 11 (1930) S. 124. — [170] MEYN: Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 60. — [171] LEMME u. Mitarbeiter: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 257; BRINK: Diss. Aachen 1933. — [172] DIETZEL: zit. n. LUNGE-Berl, 8. Aufl., Erg.-Werk S. 534. — [173] ROSENBERG u. LANGERMAN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 19 (1936) S. 86; Bd. 20 (1937) S. 236. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 49, 593. — [174] MELLOR: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 34 (1935) S. 1—112. — Sprechsaal

Bd. 69 (1936) S. 386; s. a. STEGER: Keram. Rdsch. Bd. 45 (1937) S. 467. — [175] s. a. EITEL: Physikalische Chemie der Silikate, S. 472ff. Leipzig 1929. — [176] SALMANG u. HOLLER: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 474. — [177] BADGER u. WHITE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 23 (1940) S. 271—274 (Nr. 9). — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) Nr. 45/46 S. 117; s. a. GEHLHOFF u. THOMAS: Z. f. techn. Physik Bd. 6 (1925) S. 544; vgl. EITEL: Physikalische Chemie der Silikate, II. Aufl., S. 635ff. 1941. — [178] ZSCHIMMER: Z. Elektrochem. Bd. 11 (1905) S. 631. — [179] PEDDLE: Trans. opt. Soc. Bd. 23 (1921) S. 115. — [180] RANDALL u. GEE: J. Soc. Glass Techn. Bd. 15 (1931) S. 41. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 722; BILTZ u. Mitarbeiter: Glastechn. Ber. Bd. 16 (1938) S. 131; KNAPP: Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 61; KORDES: Glastechn. Ber. Bd. 17 (1939) S. 65; s. a. EITEL: Physikalische Chemie der Silikate, II. Aufl., S. 617. 1941. — [181] OSTWALD, Wo.: Licht und Farbe in Kolloiden, 1. Kap. — [182] zit. n. W. OSTWALD: Klassiker der exakten Wissenschaft. — [183] STUCKERT: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 213. — [184] Vgl. Lax u. Mitarbeiter: Licht u. Lampe Bd. 17 (1928) S. 173, 209; DROESTI: Phil. Mag. Bd. 7 (1931) S. 801. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 490. — [185] GUREVIČ: Physik. Z. Bd. 31 (1930) S. 753. — [186] KUBELKA u. MUNK: Z. techn. Physik Bd. 12 (1931) S. 593. — [187] JUDD u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 21 (1938) S. 16. — Glastechn. Ber. Bd. 17 (1939) S. 58. — [188] Mc INTYRE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1934) S. 300. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 136. — [189] ATHEY u. MICHAELSON: The American Enamelist Bd. 6 (1933) Heft Nr. 6. — Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 336. — [190] KOHL: Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 199ff. — [191] RICKMANN: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 23ff. — [192] STUCKERT: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 213. — [193] SCHMID: Z. angew. Chem. Bd. 42 (1929) S. 1101. — [194] BRYANT u. PORTER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 19 (1936) S. 55. — Keram. Rdsch. Bd. 44 (1936) S. 564. — [195] STUCKERT: Techn. Publ. usw. Serie A/65 S. 68. — [196] ZSCHIMMER: zit. n. Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 364. — [197] TABATA: J. amer. ceramic Soc. Bd. 9 (1926) S. 823. — [198] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 267ff. — Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 59. — [199] TETRICK: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 314. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 570. — [200] Die Farbe. 1925.

[201] Sprechsaal Bd. 58 (1925) S. 32. — [202] ANDREWS u. BREEN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 16 (1933) S. 325. — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 684. — [203] RICKMANN: Keram. Rdsch. Bd. 46 (1938) S. 226. — [204] HABER: J. Chem. a. Ind. Bd. 33 (1914) S. 49. — [205] KOHL: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 209. — [206] AGDE u. KRAUSE: Z. angew. Chem. Bd. 40 (1927) S. 525. — [207] TEDESCO: Dingers Polyt. J. Bd. 271 (1869) S. 424. — [208] SORBY: Keram. Rdsch. Bd. 33 (1925) S. 390 zit. — [209] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 2 (1924) S. 155, 269. — [210] STALEY: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1912) S. 670. — Keram. Rdsch. Bd. 21 (1913) S. 47. — [211] WASHBURN: Univ. Ill. Bull. Stat. 118, Bd. 18 (1920) Nr. 15. — [212] LANDRUM: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 16 (1914) S. 579. — [213] COOK: J. amer. ceramic Soc. Bd. 10 (1927) S. 339. — [214] DIETZEL u. MEURES: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 57. — [215] DANIELSON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 19 (1936) S. 59. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 49. — [216] ATHEY u. MICHAELSON: The American Enamelist Bd. 6 (1933) Heft 6. — Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 336. — [217] Vgl. SCHNURMANN: Z. physik. Chem. Bd. 143 (1929) S. 456. — [218] BÜSSEM: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 993. — [219] KREIDL: E. P. 297724/25/37, 315708, 364529/54, 396007, 409597, 455771. F. P. 661036/37/38, 670377, 676220, 726552, 754524, 817310, 828872. DRP. (529956), 569436, 601992, 602435 u. a. — [220] ZSIGMONDY: Kolloidchemie, 4. Aufl. 1924. — [221] ZSIGMONDY u. SIEDENTOPF: Ann. Physik Bd. 10 (1907) S. 33. — DRP. 138281. — [222] PULFRICH: Ber. dtsch. keram. Ges. Bd. 14 (1933)

- S. 302. — [223] LANGE: Z. f. Instrumentenkunde Bd. 53 (1933) S. 344; s. a. LANGE: Die Photoelemente I u. II. Leipzig 1936 u. 1940. — [224] LANGE: Die Photoelemente II, S. 10. — [225] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 21. — [226] LANGE: Die Photoelemente II, S. 63. — [227] LECRENIER: Bull. Soc. chim. de Belge Bd. 18 (1904) S. 395. — [228] ZSIGMONDY: Ann. Physik Bd. 4 (1901) S. 60. — [229] ZSCHIMMER: Sprechsaal Bd. 59 (1926) S. 818ff. — [230] EITEL u. WEYL: J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 159. — Chem. Zbl. 1932 I S. 3100; WEYL u. THÜMEN: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 658; Bd. 66 (1933) S. 197; Bd. 67 (1934) S. 95; Bd. 68 (1935) S. 114; MÖTTIG u. WEYL: Glastechn. Ber. Bd. 11 (1933) S. 67; KÜHL u. Mitarbeiter: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 91ff.; CSAKI u. DIETZEL: Glastechn. Ber. Bd. 18 (1940) S. 33, 65; s. a. PFAFF: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 6 (1925) S. 42 u. a. — [231] JAECKEL: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 257. — [232] SCHULTZE: Glastechn. Ber. Bd. 8 (1930) S. 279; LOEFFLER: Glastechn. Ber. Bd. 9 (1931) S. 501; Bd. 10 (1932) S. 204. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 867. — [233] FEDOTIEFF: Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 134 (1924) S. 87. — [234] Vgl. ANDREWS u. ZWERMAN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 22 (1939) S. 65. — Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 447. — [235] BALDWIN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 321. — Glastechn. Ber. Bd. 14 (1936) S. 149. — [236] KOHLRAUSCH-HENNING: Praktische Physik, 17. Aufl., S. 335ff., 484ff. 1935. — [237] KRÜGER: zit. n. Fußnote 239. — [238] PULFRICH: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 14 (1933) S. 302. — [239] KOHL: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 16 (1935) S. 169; Bd. 17 (1936) S. 597. — [240] STARK: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 457. — Glastechn. Ber. Bd. 9 (1931) S. 675. — [241] DRALLE-KEPPELER: Die Glasfabrikation Bd. 1, S. 73ff., 2. Aufl. München und Berlin: Oldenbourg. — [242] KERSTAN, W.: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 526ff. — [243] KEPPELER u. IPPACH: Dralle-Keppeler S. 86. — [244] PARMELEE u. LYON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1934) S. 60. — Glastechn. Ber. Bd. 13 (1935) S. 293. — [245] TEDESCO: Dinglers Polyt. Journ. Bd. 271 (1869) S. 424. — [246] TAMMANN: Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 90 (1915) S. 297. — [247] MALINOVSKY: J. amer. ceramic Soc. Bd. 6 (1923) S. 972. — Keram. Rdsch. Bd. 32 (1924) S. 120. — s. a. Bibl. a. Abstr. S. 204. — [248] KERSTAN, W.: Keram. Rdsch. Bd. 34 (1926) S. 817; KEPPELER: Sprechsaal Bd. 61 (1928) S. 300; JEBSSEN-MARWEDEL: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 2. — [249] TIETZE JR.: Diss. Breslau Univ. 1928. — Sprechsaal Bd. 60 (1927) S. 813. — [250] KEPPELER u. THOMAS-WELZOW: Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 69ff. — [251] TAMMANN: Z. anorg. Chem. Bd. 111 (1920) S. 78. — [252] BERGER: Glastechn. Ber. Bd. 14 (1936) S. 351. — [253] PARMELEE u. SHAW: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 505. — Chem. Zbl. 1930 II S. 1422. — [254] GEFFCKEN u. BERGER: Glastechn. Ber. Bd. 16 (1938) S. 296. — [255] SHAW: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 11 (1909) S. 320; Bd. 12 (1910) S. 463. — Sprechsaal Bd. 44 (1911) S. 375. — [256] LANDRUM: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1911) S. 494. — Sprechsaal Bd. 45 (1912) S. 4. — [257] POSTE: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1915) S. 137. — J. amer. ceramic Soc. Bd. 2 (1919) S. 32; Bd. 3 (1920) S. 560. — Bibl. a. Abstr. S. 237ff. — [258] SCHAUER: Sprechsaal Bd. 58 (1925) S. 5. — [259] KERSTAN, A.: Sprechsaal Bd. 59 (1926) S. 708. — [260] KARMAUS: zit. n. Sprechsaalkal. 1941 S. 404. — [261] LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH: Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl., S. 1134. 1912. — [262] EISENLOHR u. DIEHL: Keram. Rdsch. Bd. 40 (1932) S. 67ff. — [263] Bur. of Standards: Techn. New. Bull. Nr. 243 (1937) S. 74. — Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 8. — Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 325. — [264] KRÜGER: Korrosion und Metallschutz Bd. 12 (1936) S. 85. — [265] zit. n. Glashütte Bd. 68 (1938) S. 638. — [266] KARMAUS: Sonderdruck Emailwarenindustrie 1931. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 907, 932. — [267] DAWIHL: Keram. Rdsch. Bd. 41 (1933) S. 567ff.; Bd. 42 (1934) S. 271; HECHT u. Mitarbeiter: Keram. Rdsch. Bd. 43 (1935)

S. 263ff.; Bd. 44 (1936) S. 99. — [268] KERSTAN, W.: Emailwarenindustrie Bd. 13 (1936) S. 59. — [269] RICKMANN: Emailwarenindustrie Bd. 13 (1936) S. 51. — [270] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 117. — [271] RICKMANN: Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 196. — [272] SCHMIDT: Die Chem. Fabr. Bd. 13 (1940) S. 49. — [273] JEBSEN-MARWEDEL: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 2. — [274] ROSENHAIN: J. Soc. Glass Technol. Bd. 11 (1927) S. 77. — [275] KEPPELER: Sprechsaal Bd. 61 (1928) S. 300. — [276] EISENLOHR u. DIEHL: Keram. Rdsch. Bd. 40 (1932) S. 67ff. — [277] DUTTON u. WAGNER: Cer. Ind. Bd. 24 (1935) S. 88. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 409. — [278] KINZIE u. PLUNKETT: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 117. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 254. — [279] DIETZEL: Keram. Rdsch. Bd. 45 (1937) S. 169. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 210. — [280] STUCKERT: Trübungsmittel in Naßemal und Puder, Sonderdruck, S. 17. München 1936. — Techn. Publ. Int. Tin-Res. a. Development Cc. London, Serie A/65 S. 28ff. — Sprechsaal Bd. 71 (1938) Heft 22—25. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) Heft 7—8. — [281] ANDREWS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 390. — [282] Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 48. — [283] Sprechsaalkalender 1939 S. 93. — [284] DIETZEL: Vortrag auf d. 10. Hauptversammlung d. VDEFa. in Leipzig 1940 (unveröffentlicht). — [285] K. k. techn. Versuchsamt Wien, Keram. Rdsch. Bd. 21 (1913) S. 380. — [286] Glashütte Bd. 65 (1935) S. 553. — [287] EISENLOHR u. DIEHL: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 42. — [288] AMMON: The Enamelist Bd. 11 (1934) S. 13. — Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 369. — [289] AZARKOV u. SAVCHENKO: Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 9. — [290] SPENCER-STRONG u. STUFFT: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1938) S. 170. — Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 335. — [291] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 59 (1926) S. 725ff. — [292] BERGER: Glastechn. Ber. Bd. 12 (1934) S. 189. — [293] DRALLE-KEPPELER: Die Glasfabrikation Bd. 1, 2. Aufl., S. 106. München und Berlin: Oldenbourg. — [294] ZSCHIMMER: Sprechsaal Bd. 57 (1924) S. 366. — [295] VONDRAČEK: Sprechsaal Bd. 42 (1909) S. 221. — [296] SHAW: zit. n. Sprechsaal Bd. 43 (1910) S. 108. — [297] FRÖLICH: Ill. Ztg. f. Blechind. 1924. — [298] PFAFF: Ber. dtseh. keram. Ges. Bd. 6 (1925) S. 1; PFAFF u. DONATH: Ber. dtseh. keram. Ges. Bd. 1 (1920) Heft 2 S. 21. — [299] BEYERLEIN: Keram. Rdsch. Bd. 43 (1935) S. 589. — [300] ANDREWS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 489. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 279.

[301] ANDREWS u. BENNETH: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 590. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 260. — [302] GRÜNWARD: Chem. Techn. d. Em. Rohm. Berlin: Julius Springer 1922. — [303] VIELHABER: Emailtechnik. Berlin: VDI-Verlag 1939. — [304] Glashütte Bd. 64 (1934) S. 3. — [305] SCHAUER: Sprechsaal Bd. 58 (1925) S. 547. — [306] JEBSEN-MARWEDEL: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929/30) S. 25. — [307] DRALLE-KEPPELER S. 154. — [308] Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 322. — [309] LUNGE-BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., S. 805. Berlin: Julius Springer 1922. — [310] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 138. — [311] EITEL-PIRANI-SCHEEL: Glas-technische Tabellen. Berlin: Julius Springer; s. a. HEIMES: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 268. — [312] ANDREWS u. COFFEEN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 22 (1939) S. 11. — Chem. Zbl. 1939 I S. 3289. — [312a] STEGMAIER u. DIETZEL: Glastechn. Ber. Bd. 18 (1940) S. 297; Chem. Zbl. 1941 I S. 1340; s. a. Sprechsaal Bd. 74 (1941) S. 122. — [313] BAUER: Glashütte Bd. 69 (1939) S. 749; — [314] HOWARTH u. TURNER: Glastechn. Ber. Bd. 9 (1931) S. 218. — [315] BETZ: J. amer. ceramic Soc. Bd. 21 (1938) S. 189. — Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 149. — [316] HOWARTH u. TURNER: zit. n. Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 330. — [316a] zit. n. EITEL: Physikalische Chemie der Silikate, 2. Aufl., S. 468ff. — [317] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 47. — [318] WHITING

- u. TURNER: Glastechn. Ber. Bd. 9 (1931) S. 226. — [319] BENESCHOVSKY: Keram. Rdsch. Bd. 49 (1941) S. 5. — [320] KERSTAN, O.: Glashütte Bd. 61 (1931) S. 733, 769; VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 64; KAMP: Glashütte Bd. 64 (1934) S. 715, 855; KARMAUS: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 56, 63, 146, 174, 181; Keram. Rdsch. Bd. 40 (1932) S. 125. — [321] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 95. — [322] LUNGE-BERL: S. 975; BRUHNS: Chem. Ztg. Bd. 55 (1931) S. 50; HUNDESHAGEN: Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 490. — [323] FETTEROLF: J. amer. ceramic Soc. Bd. 16 (1933) S. 319. — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 684. — [324] ZSCHACKE: Glashütte Bd. 68 (1938) S. 50. — [325] AGDE u. KRAUSE: Z. angew. Chem. Bd. 40 (1927) S. 525. — [326] PARMELEE u. BADGER: Glass Ind. Bd. 17 (1936) S. 85. — Glashütte Bd. 67 (1937) S. 334. — [327] SALMANG: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 277; MARCHALL: C. r. Acad. Sci. Paris Bd. 188 (1929) S. 259. — Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 282. — [328] zit. n. EITEL: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 10 (1929) S. 522. — [329] GRÜNWARD: Techn. d. Em. Rohmat. Berlin: Julius Springer 1922; Sprechsaal Bd. 57 (1924) S. 362; Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 4 (1923) S. 124. — Emailwarenindustrie Bd. 2 (1925) S. 274. — The Ceramist Bd. 6 (1925) S. 592. — Emailwarenindustrie Bd. 2 (1925) S. 242. — Sprechsaal Bd. 60 (1927) S. 334; Bd. 66 (1933) S. 213, 609; Bd. 70 (1937) S. 284; Keram. Rdsch. Bd. 44 (1933) S. 448; Sprechsaalkalender 1939 S. 187ff. — [330] Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 41. — [331] STALEY: The Ceramist Bd. 5 (1924) S. 29. — Emailwarenindustrie Bd. 2 (1925) S. 270; Bd. 3 (1926) S. 2. — Bibl. a. Abstr. S. 290. — [332] SCHRAMM u. SCRIPTURE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 10 (1927) S. 264. — Keram. Rdsch. Bd. 35 (1927) S. 591. — [333] GELLER u. CRAEMER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 30. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 389. — [334] GERTH u. Mitarbeiter: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 15 (1934) S. 517; Bd. 17 (1936) S. 391, 526; s. a. ROTHELIUS: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 16 (1935) S. 507. — [335] SHAW: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 470. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 91. — [336] BOOZE u. KLEIN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 6 (1923) S. 698. — Bibl. a. Abstr. S. 32. — [337] THOMPSON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1934) S. 257. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 603. — [338] VIELHABER: Keram. Rdsch. Bd. 34 (1926) S. 833. — [339] zit. n. Glashütte Bd. 67 (1937) S. 481. — Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 89. — [340] Zit. n. O. KRÜGER: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 210. — [341] ENDELL u. WENS: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 15 (1934) S. 271. — [342] s. a. DAWIHL: Keram. Rdsch. Bd. 41 (1933) S. 374. — [343] MANSON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 499. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 260. — s. a. KITAIGORODSKY u. SOLOMIN: Glastechn. Ber. Bd. 9 (1931) S. 349. — [344] SAGLIO: Sprechsaal Bd. 44 (1911) S. 190. — [345] KRÜGER, O.: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 21; KARMAUS: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 84. — [346] Sprechsaalkalender 1940 S. 367. — [347] HEIMSOETH: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 129. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 37. — [348] v. GROTE: Glashütte Bd. 63 (1933) S. 492; Bd. 64 (1934) S. 482. — [349] ZSCHACKE: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 151ff. — [350] KRÜGER, O.: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 48. — [351] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 265. — [352] s. LE BLANC u. MÖBIUS: Z. f. physik. Chem. Bd. 142 (1929) S. 151. — [353] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 64 (1931) Heft 27 S. 504. — [354] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 13 (1936) S. 326. — LUNDELL u. HOFFMANN: Bur. Stand. Res. Pap. Nr. 51. — Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 893. — [355] OTREMBA: Keram. Rdsch. Bd. 33 (1925) S. 201; Bd. 34 (1926) S. 67. — [356] FEDOTIEFF u. ILJINSKI: Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 129 (1923) S. 93; s. a. HUNT u. KING: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1932) S. 116. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 609. — [357] PASCAL: Z. Elektrochem. Bd. 19 (1913) S. 610. — [358] MAYER u. HAVAS: Sprechsaal Bd. 44 (1911) S. 189. — [359] ANDREWS u. HOWE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1934) S. 288. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 136. — [360] VIELHABER: Emailwaren-

- industrie Bd. 8 (1931) S. 97. — [361] LANG: Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 263. — [362] MIALKI: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 631ff. — [363] LUNDELL u. HOFFMANN: Bur. Stand. Res. Pap. Nr. 51. — Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 893. — [364] DAWIHL: Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 423. — [365] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 2 (1925) S. 103. — [366] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 198. — [367] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 117; Bd. 74 (1941) S. 122; vgl. DRP. 692944/48c. — [368] GELHOFF u. Mitarbeiter: Z. techn. Physik Bd. 12 (1931) S. 323. — [369] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 69. — [370] F. P. 389483. — s. a. Fußnote 369. — [371] GORMLY: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 900. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 148. — [372] RICKMANN: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 23ff. — [373] BOCK: Sprechsaal Bd. 41 (1908) S. 552. — [374] MEYER u. HAVAS: Sprechsaal Bd. 44 (1911) S. 6. — [375] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 247. — [376] OTREMBA: Keram. Rdsch. Bd. 33 (1925) S. 343. — [377] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 247. — [378] THÜRMER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 221. — [379] KERSTAN, W.: Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 254. — [380] ZSCHACKE: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 583, 591. — [381] ANDREWS: Enamels S. 42. — [382] RYDE u. YATES: J. Soc. Glass Technol. Bd. 10 (1926) S. 274. — [383] KNAPP: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 468. — [384] ZSCHIMMER: Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 364. — [385] ANDREWS u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 634; Bd. 16 (1933) S. 385. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 260; Bd. 66 (1933) S. 826. — [386] RICKMANN: Keram. Rdsch. Bd. 46 (1938) S. 226. — [387] GERMSCHIED: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 413; SASSE: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 72. — [388] STUCKERT: Trübungsmittel in Naßemail und Puder. München: R. Oldenbourg 1936. — Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 59; Bd. 15 (1938) S. 63. — Techn. Publ. Int. Tin-Res. a. Development Co. London 1937 Serie A Nr. 65. — Sprechsaal Bd. 71 (1938) Heft 22—25. — Ber. dtsch. keram. Ges. Bd. 20 (1939) S. 215. — Sprechsaal Bd. 73 (1940) Heft 2—6. — [389] LOMAX: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 11/I (1911/12) S. 118. — Sprechsaal Bd. 45 (1912) S. 483ff. — [390] ANDREWS u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 634; Bd. 16 (1933) S. 385. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 260; Bd. 66 (1933) S. 826. — [391] LUNGE-BERL: 8. Aufl. Bd. 2 S. 1624; Bd. 3 S. 547. Berlin: Julius Springer 1932. — [392] D'ANS u. LÖFFLER: Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 191 (1930) S. 1. — [393] ANDREWS u. GATES: J. amer. ceramic Soc. Bd. 23 (1940) S. 288. — Emailwarenindustrie Bd. 18 (1941) Heft 3/4. — [394] LÖFFLER: Ber. dtsch. keram. Ges. Bd. 19 (1938) S. 228. — [395] MAYER u. HAVAS: Sprechsaal Bd. 44 (1911) S. 188. — [396] HARTMANN: Diss. München 1910 T. H.; STALEY: J. amer. ceramic Soc. Bd. 4 (1921) S. 703; KRAZE: Ber. dtsch. keram. Ges. Bd. 3 (1922) S. 157; WENNING: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 2 (1923) S. 102. — Bibl. a. Abstr. S. 332; WOLFRAM: J. amer. ceramic Soc. Bd. 7 (1924) S. 1. — Sprechsaal Bd. 57 (1924) S. 385; KINZIE u. COMMONS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1934) S. 283. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 409. — [397] LEHMANN: zit. n. Z. Unters. Lebensmittel Bd. 55 (1928) Heft 1. — [398] BOCK: Chem.-Ztg. Bd. 32 (1908) S. 446. — [399] TOSTMANN: Keram. Rdsch. Bd. 20 (1912) S. 288; Bd. 21 (1913) S. 166. — [400] EMMERLING: Gutachten f. d. Ver. d. Em.Werke Deutschl.
- [401] CLOËTTA: Arch. f. exper. Path. Bd. 64 (1911) S. 352. — [402] REWALD: Chem.-Ztg. Bd. 48 (1924) S. 280; BRUNNER: Arch. f. exper. Path. Bd. 68 (1912) S. 186; SCHELLER: Arb. d. Reichsgesundh.Amtes Bd. 57 (1926) S. 265; RICKMANN: Sprechsaal Bd. 45 (1912) S. 115; MERNACH: Chimistry a. Industry Bd. 45 (1926) S. 815; FLURY: Z. angew. Chem. Bd. 40 (1927) S. 1134. — [403] zit. n. PICK: Ill. Ztg. f. d. Blechind. Bd. 56 (1927) S. 803. — [404] POPP u. HAUPT: Z. angew. Chem. Bd. 40 (1927) S. 218. — [405] BECK u. SCHMIDT: Z. Unters. Lebens-

- mitt. Bd. 55 (1928) Heft 1. — [406] MELLOR: Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 721. — [407] Sprechsaalkalender 1941 S. 408. — [408] MÜLLER, A.: Glashütte Bd. 62 (1932) S. 320, 625. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 466; ZIMMERMANN: Glashütte Bd. 62 (1932) S. 363. — [409] STALEY: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1915) S. 173. — Sprechsaal Bd. 54 (1921) S. 71. — s. Bibl. a. Abstr. S. 288ff. — [410] STALEY: The ceramic Age Bd. 10 (1927) S. 46. — [411] Vgl. SIMON u. THALER: Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 162 (1927) S. 253. — [412] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 235. — [413] ANDREWS u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 634; Bd. 16 (1933) S. 385. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 260; Bd. 66 (1933) S. 826. — [414] KING u. ANDREWS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 23 (1940) S. 225. — Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 473. — [415] Arb.Reichsgesdh.amt Bd. 22 (1905) S. 653. — [416] RICKMANN, R.: Sprechsaal Bd. 45 (1912) S. 115. — [417] FLURY: Z. angew. Chem. Bd. 40 (1927) S. 1134. — [418] TETRICK: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 314. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 570. — [419] STUCKERT: Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 23. — [420] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 778ff. — [421] Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 160. — [422] Sprechsaalkalender 1940 S. 349. — [423] RICKMANN: DRP. 203773. — [424] LÖFFLER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 265. — [425] KOHL: Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 199. — [426] BÜSSEM: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 215. — (427) STUCKERT: Trübungsmittel in Naßemail und Puder, Sonderdruck, S. 17. München 1936; Techn. Publ. Int. Tin-Res. a. Development Cc. London Serie A/65 S. 28ff. — Sprechsaal Bd. 71 (1938) Heft Nr. 22—25. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) Heft 7, 8. — [428] STUCKERT: Glashütte Bd. 69 (1939) S. 172. — [429] DIETZEL: Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 184. — Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 178. — [430] DIETZEL: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 210. — [431] DIETZEL: Chem. Apparatur Bd. 24 (1937) S. 233. — [432] KINZIE u. PLUNKETT: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 177. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 254 s. a. [128]. — [433] STEIN: Die Glasfabrik, S. 53. Braunschweig (1862). — [434] EMMERLING: Ber. dtsh. chem. Ges. Bd. 15 (1896) S. 49. — [435] STUCKERT: Emailwarenindustrie Bd. 13 (1936) S. 249. — [436] HADWIGER: Glashütte Bd. 67 (1937) S. 151. — [437] KOHL: loc. cit. S. 201. — [438] DAWIHL: Chem. Fabrik Bd. 8 (1935) S. 327. — Ker. Rdsch. Bd. 44 (1936) S. 165. — [439] DANIELSON u. FREHAFER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 6 (1923) S. 634. — Bibl. a. Abstr. S. 85. — [440] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 177. — [441] KOHL: loc. cit. S. 219. — [442] SEGER: Gesammelte Schriften, S. 531ff. Berlin 1908. — [443] RIEKE u. PAETSCH: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 3 (1922) S. 147. — [444] HOLGERSON u. Mitarbeiter: zit. n. Fußnote 445. — [445] KRAUSE u. THIEL: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 15 (1934) S. 101, 111, 169. — [446] WOLF: Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 602ff. — [447] MELLOR: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 36 (1937) S. 1, 16, 31. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 543—545. — [448] GRIESHAMMER: Sprechsaal Bd. 43 (1910) S. 153, 165. — [449] HEINRICHS: Glastechn. Ber. Bd. 6 (1928) S. 51; HEINRICHS u. BECKER: Sprechsaal Bd. 61 (1928) S. 411. — [450] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 321ff. — [451] STUCKERT: Farbenzeitung Bd. 39 (1934) S. 9, 36, 61. — [452] ROCKSBY: J. Soc. Glass Technol. Bd. 16 (1932) S. 171. — BIGELOW u. SILVERMAN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 16 (1933) S. 214. — [454] STUCKERT: s. Fußnote 451. — [455] STUCKERT: Glashütte Bd. 64 (1934) S. 364. — [456] KOHL: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 16 (1935) S. 169. — [457] WÖHLER u. CONDREA: Z. angew. Chem. Bd. 21 (1908) S. 481; s. a. MEIR u. MELLOR: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 36 (1937) S. 31. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 544. — [458] HOCHSTETTER u. ROBERTS: zit. n. Sprechsaal Bd. 56 (1923) S. 199. — [459] Emailwarenindustrie 1924 S. 283. — [460] Sprechsaal Bd. 60 (1927) S. 33, 48. — [461] HOLGERSON u. KARLSON: Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 183 (1929) S. 384; s. a. MELLOR: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 36 (1937)

S. 16. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 543. — [462] PULFRICH: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 14 (1933) S. 302. — [463] KOHL: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 16 (1935) S. 169; Bd. 17 (1936) S. 597. — [464] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) Nr. 49/51; KIRST: Glashütte Bd. 59 (1929) S. 57. — [465] SIMPSON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 62. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 490. — [466] HUNT u. KING: J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 116. — Sprechsaal Bd. 62 (1932) S. 609. — [467] HELMES: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 257ff. — [468] DIETZEL: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 3ff. — s. a. Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 210. — [469] COOKE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 7 (1924) S. 277. — Sprechsaal Bd. 58 (1925) S. 513. — [470] MEURES u. ZSCHIMMER: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 63ff. — [471] DIETZEL u. MEURES: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 647, 746. — [472] LEWERTH u. DIETZEL: Sprechsaal Bd. 74 (1941) S. 4ff. — [473] HELMES: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 720. — [474] SCHAARSCHUH: Glashütte Bd. 63 (1933) S. 811. — [475] HARRISON u. THALER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 11 (1928) S. 803. — Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 700. — Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929/30) S. 343. — [476] Bur. of Standards, Ref. Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 449. — [477] KINZIE u. MILLER: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1935) S. 371. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 710. — [478] CZERNIN: Keram. Rdsch. Bd. 44 (1936) S. 25. — [479] VALENTINER: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 257. — [480] DRP. 614 220, 630 896, 634 958. — [481] TETRICK: J. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1934) S. 349. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 694. — [482] AMBERG u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 20 (1937) S. 75. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 439; s. a. HONSLEY u. KING: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 319; s. a. KAUTZ: ebenda Bd. 23 (1940) S. 283; s. a. DIETZEL: Emailwarenindustrie Bd. 18 (1941) S. 30. — [483] KAUTZ: J. amer. ceramic Soc. Bd. 23 (1940) S. 283. — Chem. Zbl. 1941 I S. 945. — [484] HANSEN u. IRWIN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 225. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 448; s. a. Glashütte Bd. 66 (1936) S. 606; s. a. Die Beizerei Bd. 3 (1938) S. 13; s. a. Keram. Rdsch. Bd. 48 (1940) Heft 22. — [485] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 577. — [486] HADWIGER: Glashütte Bd. 65 (1935) S. 738. — [487] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 13 (1936) S. 129; s. a. Keram. Rdsch. Bd. 49 (1941) Heft 6; Bd. 48 (1940) Heft 3. — [488] VOGEL, O.: Stahl u. Eisen Bd. 54 (1934) S. 15. — [489] PASCHKE: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 257. — DRP. 686 557/48 c. — Chem. Zbl. 1940 I S. 2369. — [490] LORD: J. amer. ceramic Soc. Bd. 16 (1933) S. 442. — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 874; LUCIAN u. KAUTZ: J. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1934) S. 162. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 280; FREEMANN u. MELOCHE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 123. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 125; DANIELSON u. TETRICK: J. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1934) S. 343. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 694; CONELLY u. LORD: J. amer. ceramic Soc. Bd. 20 (1937) S. 10. — Keram. Rdsch. Bd. 46 (1938) S. 31; s. a. LANG: Keram. Rdsch. Bd. 45 (1937) S. 395. — [491] KIRST: Glashütte Bd. 59 (1929) S. 57. — [492] COE: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1911) S. 530. — Sprechsaal Bd. 45 (1912) S. 423. — Bibl. a. Abstr. S. 71. — [493] KRÜGER: Modernes Emaillieren, S. 39. Halberstadt 1937. — [494] DIETZEL: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 155 zit. — [495] LEWERTH u. DIETZEL: Sprechsaal Bd. 74 (1941) S. 4ff. — [496] s. u. a. VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 345; Bd. 16 (1939) S. 189. — [497] LANG: Keram. Rdsch. Bd. 48 (1940) S. 76. — [498] HERTWIG-MÖHRENBACH: Der Emailliermeister 1925; VIELHABER: Emailtechnik 1939 S. 30; Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 241. — [499] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 8; s. a. LANG: Keram. Rdsch. Bd. 48 (1940) S. 401. — [500] VIELHABER: Das Emaillieren von Guß- und Blechgegenständen, S. 81ff. Duisburg 1929.

[501] LINKE: Glashütte Bd. 60 (1930) S. 530. — [502] KERSTAN, W. u. O.: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 71. — [503] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67

- (1934) Heft 1 S. 45; Bd. 68 (1935) S. 81, 241, 257. — [504] LEMME u. Mitarbeiter: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 250. — BRINK: Diss. Aachen 1933. — [505] NOBLE: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 312. — [506] STUCKERT: Glashütte Bd. 64 (1934) S. 364. — [507] DIETZEL: Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 184. — Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 178. — [508] BERDEL: Einfaches chemisches Prakt. 5/6 T. S. 59. — [509] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 346. — [510] RIEKE u. MAUVE: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 11 (1930) S. 487; KILLIAS: ebenda S. 602; FUNK u. MIELDS: ebenda Bd. 12 (1931) S. 533; ENDELL: ebenda S. 548; GAREIS: ebenda S. 609; KOHL: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 887, 907. — [511] DRP. 528956, 536528, 540245 u. a.; s. a. EISENLOHR: Sprechsaal Bd. 59 (1926) S. 645; TAILBY: J. amer. ceramic Soc. Bd. 11 (1928) S. 307. — Keram. Rdsch. Bd. 36 (1928) S. 945. — [512] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 688. — [513] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 577. — [514] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 241. — [515] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 419. — [516] VIELHABER: Die Emailtechnik 1939 S. 36. — [517] KIRST: Glashütte Bd. 66 (1936) S. 377. — [518] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 778. — [519] s. a. FETTEROLF: J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 1. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 712. — [520] VIELHABER: Die Emailtechnik 1939 S. 37. — [521] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 79. — [522] KIRST: Glashütte Bd. 67 (1937) S. 153. — [523] s. a. VIELHABER: Emailtechnik 1939 S. 38. — [524] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 352. — [525] KERSTAN, W.: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 526ff. — [526] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 380. — [527] DIETZEL: Chem. Apparatur Bd. 24 (1937) S. 233, 268. — [528] ANDREWS: Univ. Ill. Bull. Bd. 27 (1930) 44 Seiten. — Glastechn. Ber. Bd. 8 (1930) S. 171. — [529] DIETZEL: Chem. Apparatur Bd. 24 (1937) S. 233. — [530] STUCKERT: Die Chemische Fabrik Bd. 6 (1933) S. 245. — [531] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 311. — [532] STUCKERT: Glashütte Bd. 69 (1939) S. 172. — A. P. 2.209585. — [533] SCHEFFEL: Keram. Rdsch. Bd. 35 (1927) S. 584; VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 356; Bd. 16 (1939) S. 228; Glashütte Bd. 61 (1931) S. 280; DRP. 386277, 392738, 500258, 503354. — [534] Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 372. — (535) DANIELSON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 3 (1920) S. 961. — Emailwarenindustrie 1924 S. 145; VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 354; Bd. 16 (1939) S. 151. — [536] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) S. 225, 244. — Emailtechnik 1939 S. 43. — [537] HEIMSOETH: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 129. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 37. — [538] HELMES: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 257ff. — [539] Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 413. — [539a] RICKMANN, E.: zit. n. Sprechsaal Bd. 74 (1941) S. 122. — [540] SMITH, K. E.: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 588. — Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) S. 377; SCHUR u. MOSCHEIKO: Glashütte Bd. 63 (1933) S. 524; GELLER u. Mitarbeiter: J. Res. Bur. Stand. Bd. 13 (1934) S. 237. — Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 797; VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 298; Bd. 15 (1938) S. 327; GELLER u. BUNTING: J. Res. Bur. Stand. Bd. 20 (1939) S. 275. — Glastechn. Ber. Bd. 18 (1940) S. 131. — [541] KAI-CHING-LU: J. amer. ceramic Soc. Bd. 9 (1926) S. 29. — Keram. Rdsch. Bd. 31 (1923) S. 174. — [542] NEKRITSCH: Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 699. — [543] GELLER u. BUNTING: J. Res. Bur. Stand. Bd. 18 (1937) S. 585. — Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 299. — [544] DANIELSON u. REINECKER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 4 (1921) S. 827. — Sprechsaal Bd. 56 (1923) S. 505. — Bibl. a. Abstr. S. 87. — [545] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 196. — [546] SMITH, K. E.: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 588. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 793. — [547] DIETZEL: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 3ff.; s. a. Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 210. — [548] FELGENTRÄGÈR: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 45. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 586; STEGER: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 18 (1937) S. 427. —

- [549] ZSCHACKE: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 645. — [550] KRUPP-GRUSON: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 85. — [551] DE WEERDT: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 125. — [552] HELM: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 14 (1933) S. 271. — [553] JEBSEN-MARWEDEL: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 25. — [554] ECKERT u. Mitarbeiter: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 840. — [555] HARTMANN: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 17 (1936) S. 320. — [556] KEPPELER: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 135; s. a. HOFFMEISTER: Glastechn. Ber. Bd. 12 (1934) S. 1. — [557] Glashütte Bd. 67 (1937) S. 533. — [588] TAMMANN u. OEELSEN: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 193 (1930) S. 245. — [559] COBB: J. Soc. chem. Ind. Bd. 29 (1910) S. 69ff. — [560] HEDVALL: Z. angew. Chem. Bd. 44 (1931) S. 781. — [561] JANDER: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 163 (1927) S. 1 usw. — [562] HÜTTIG: Sitzungsber. d. Akad. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl. IIb Bd. 145 (1936) S. 648. — Glashütte Bd. 67 (1937) S. 289. — [563] HOWARTH u. TURNER: J. Soc. Glass Techn. Bd. 14 (1930) S. 402. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 432. — [564] HEDVALL: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 98 (1916) S. 57. — [565] ZSCHACKE u. VARTANIAN: Glastechn. Ber. Bd. 13 (1935) S. 155. — [566] ZSCHACKE: Glastechn. Ber. Bd. 16 (1938) S. 13. — [567] JEBSEN-MARWEDEL: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 29. — [568] TURNER u. Mitarbeiter: J. Soc. Glass Techn. Bd. 13 (1929) S. 57. — Glastechn. Ber. Bd. 8 (1930) S. 35. — [569] ZSCHIMMER u. LEONHARDT: Sprechsaal Bd. 61 (1928) S. 977. — [570] s. a. TURNER: Glastechn. Ber. Bd. 9 (1931) S. 409; BADGER u. PITTMANN: Cer. Ind. Bd. 28 (1937) S. 218. — Glashütte Bd. 68 (1938) S. 654. — [571] MALINOVSKY: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 198. — s. a. Bibl. a. Abstr. S. 204. — [572] MARCHALL: Bull. Soc. Chim. France (4) Bd. 45 (1929) S. 225. — Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 282. — [573] BAUMANN: Emailwarenindustrie (1924) S. 315. — [574] VIELHABER: Keram. Rdsch. Bd. 34 (1926) S. 474. — [575] ENGLISH: J. Soc. Glass Technol. Bd. 8 (1924) S. 205. — [576] JAESCHKE: Glashütte Bd. 60 (1930) S. 387, 464. — [577] KORITNIG: Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 303. — [578] SCHACK: Mitt. d. W. St. Düsseldorf d. V. D. E. L. Nr. 87. — Glastechn. Ber. Bd. 4 (1926) S. 314. — [579] STANG: Glashütte Bd. 62 (1932) S. 541ff. — [580] SCHULZE: Mitt. Wärmestelle Ver. dt. Eisenhüttenleute Nr. 117. — Stahl u. Eisen Bd. 48 (1928) S. 1777. — [581] VAN RINSUM: Z. VDI. Bd. 62 (1918) S. 601; s. a. GREEN: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 26 (1926) S. 159/67. — Glastechn. Ber. Bd. 6 (1928) S. 723; Bd. 7 (1929) S. 73; s. a. NORTON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 10 (1927) S. 30. — Glastechn. Ber. Bd. 5 (1927) S. 229. — [582] KRATZERT: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 211. — [583] Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 789; HOLLER: Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 733; HALL: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 381; KLESNER: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 385; SCHÄFER: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 637. — [584] SCHACK: Derindustrielle Wärmeübergang, Düsseldorf 1930. — [585] JAESCHKE: Keram. Rdsch. Bd. 36 (1928) S. 66. — [586] MIEHR u. IMMKE: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 85, 107. — [587] s. a. KANZ: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 248. — [588] JAESCHKE: Keram. Rdsch. Bd. 36 (1928) S. 675, 693; s. a. GÜNTHER: Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 975. — [589] KLEINSCHMIDT: zit. n. Glastechn. Ber. Bd. 4 (1926) S. 313; NORTON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 10 (1927) S. 30. — Glastechn. Ber. Bd. 5 (1927) S. 229; weitere Lit. s. HOLLER: Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 733ff. — [590] JAEGER: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 5 (1926) S. 309. — Sprechsaal Bd. 59 (1926) S. 655. — [591] TURNER u. Mitarbeiter: J. Soc. Glass Technol. Bd. 7 (1923) S. 207; Bd. 13 (1929) S. 47. — Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 817. — [592] SCHAUER: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 554. — [593] DIETZEL: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 17 (1936) S. 353; BARTSCH: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 15 (1934) S. 281; Bd. 19 (1938) S. 413. — Glastechn. Ber. Bd. 15 (1937) S. 353; SIMPSON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 536. — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 150. — [594] PUKALL: Glastechn. Ber. Bd. 16 (1938) S. 351. — [595] DIETZEL: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 828. — [596] GROOTHOFF: Sprechsaal Bd. 62 (1929)

S. 311. — [597] SALMANG: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 994. — [598] BERDEL: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 9 (1928) S. 19; GEHLHOFF: Glastechn. Ber. Bd. 6 (1928) S. 489. — [599] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 593. — [600] OSANN: Stahl u. Eisen Bd. 27 (1907) S. 1627; MITRA u. SILVERMAN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 11 (1928) S. 278. — Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 298; HUBBARD: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 28 (1929) S. 278. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 566; SMALLOW: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 29 (1930) S. 339. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 976; BUDNIKOFF: Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 102.

[601] KRATZERT: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 211. — [602] NÄESER: Stahl u. Eisen Bd. 49 (1929) S. 464; s. a. LOWRY u. WAEVER: Glastechn. Ber. Bd. 18 (1940) S. 168. — [603] MAURACH in DRALLE-KEPPELER S. 300—389; FRIEDMANN: Glastechn. Ber. Bd. 10 (1932) S. 593; Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 10 (1929) S. 545; MIETHING: Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 35; LIESEGANG: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 12 (1931) S. 187; Bd. 14 (1933) S. 170; LOEMKE: Stahl u. Eisen Bd. 52 (1932) S. 122. — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 151. — KORITNIG: Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 34, 44; Chemische Apparatur Bd. 24 (1937) S. 237; HASE: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 15 (1934) S. 65; ERNST: ebenda Bd. 16 (1935) S. 473; JEBSEN-MARWEDEL: Glastechn. Ber. Bd. 13 (1935) S. 416; SCHEEL: zit. n. Glastechn. Ber. Bd. 5 (1927) S. 383; SCHMIDT, H.: zit. n. Glastechn. Ber. Bd. 5 (1927) S. 551; MAULE: Glastechn. Ber. Bd. 3 (1925) S. 113 u. a. — [604] DREXLER u. SCHÜTZ: Glastechn. Ber. Bd. 17 (1939) S. 205. — [605] LITINSKY: Messungen großer Gasmengen. Leipzig 1922; Glashütte Bd. 60 (1930) S. 474; JAESCHKE: ebenda Bd. 61 (1931) S. 849ff.; MÖLLER: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 88; KABUS: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 21 (1940) S. 237. — [606] MAURACH: Der Wärmefluß in einer Glasschmelzwanne, S. 90. München und Berlin 1923. — [607] MÜLLENSIEFEN: Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 188. — [608] GREEN: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 24 (1925) S. 240. — s. a. Emailwarenindustrie (1925) S. 216; s. a. PHOENIX: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 48. — s. a. Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 469; s. a. KILLING u. THEISS: Stahl u. Eisen Bd. 49 (1929) S. 65; STEINHOFF: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 11 (1930) S. 1; s. a. ALLEN: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 35 (1936) S. 437. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 388 u. a. — [609] OTREMBIA: Emailwarenindustrie 1927 S. 73. — [610] KARMAUS: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 285. — [611] VIELHABER: Emailwarenindustrie 1926 S. 136. — [612] JAESCHKE: Glashütte Bd. 60 (1930) S. 387. — [613] KRÜGER: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 2ff. — [614] MCKINNEL: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 31 (1932) S. 165. — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 289. — [615] OLIVE: Chem. a. Met. Eng. Bd. 43 (12) (1936) S. 642. — s. a. Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) Nr. 8 u. 22; s. a. VIELHABER: Emailtechnik 1939 S. 48. — [616] KERSTAN, O.: Glashütte Bd. 64 (1934) S. 793. — [617] KERSTAN, O.: Glashütte Bd. 66 (1936) S. 711. — [618] zit. n. Keram. Rdsch. Bd. 44 (1936) S. 159. — [619] MALINOVSKY: J. amer. ceramic Soc. Bd. 6 (1923) S. 972. — Bibl. a. Abstr. S. 204; WIESTER: ebenda S. 973. — Bibl. a. Abstr. S. 335; MENGSHOL: Ceram. Age Bd. 22 (1933) S. 68. — Chem. Zbl. 1933 II S. 2723. — [620] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 237. — [621] KLAR: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 10 (1929) S. 285. — [622] MARTIN u. Mitarbeiter: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 23 (1923) S. 61; Bd. 25 (1925) S. 51, 226, 242; Bd. 26 (1926) S. 45. — [623] ANDREASEN: Koll. chem. Beih. Bd. 27 (1928) S. 349. — Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 19 (1938) S. 23. — [624] ROSIN u. RAMMLER: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 15 (1934) S. 399. — [625] GROSS u. ZIMMERLEY: Stahl u. Eisen Bd. 49 (1929) S. 434; DEAN: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 16 (1937) S. 9. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 546. — [626] HELM: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 13 (1932) S. 196. — [627] VIELHABER: Emailtechnik 1939 S. 53. — [628] s. a. TWELLS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13

- (1930) S. 669. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 721. — Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 12 (1931) S. 290. — [629] Steatit-Magnesia AG.: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 119. — [630] DORST: Sprechsaal Bd. 58 (1925) S. 838. — [631] COOKE: Cer. Ind. Bd. 6 (1926) Heft 2. — s. a. Keram. Rdsch. Bd. 34 (1926) S. 175; s. a. KLAR: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 10 (1929) S. 306. — [632] REDD: zit. n. Glashütte Bd. 68 (1938) S. 331. — [633] NOBLE u. LINDSEY: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 308. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 449. — [634] LINKE: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 307. — [635] BRÜCKNER: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 158. — [636] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 14. — [637] SCHULZ: Keram. Rdsch. Bd. 37 (1929) S. 596; ODELBERG: Trans. engl. ceramic Soc. Bd. 22 (1922) S. 1; Bd. 24 (1924) S. 268. — Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 12 (1931) S. 401. — [638] KRUG u. SCHWANDT: Keram. Rdsch. Bd. 40 (1932) S. 93. — [639] BLOCH u. ROSSETTI: Chem.-Ztg. Bd. 56 (1932) S. 20, 196. — [640] RIEKE u. MAUVE: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 8 (1927) S. 223; COOK: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 566. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 446; WOLFRAM: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 884. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 491. — [641] HARKORT: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 8 (1927) S. 6. — [642] LORENZ: Z. angew. Chem. Bd. 40 (1927) S. 1375. — Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 13 (1932) S. 124; s. a. STAMMREICH: Bd. 14 (1933) S. 84; KÖHN: Keram. Rdsch. Bd. 37 (1929) S. 380; ANDREASEN: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 11 (1930) S. 249. — [643] s. COOK: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 566. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 446; WOLFRAM: ebenda Bd. 13 (1930) S. 884. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 491. — [644] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 315; KARMAUS: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 160. — [645] Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 560. — [646] PORTER u. HOLSCHER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 39. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 254. — [647] MEURES u. ZSCHIMMER: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 84. — [648] KLÄRDING: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 93ff. — [649] DAWIHL: Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 109. — [650] HADWIGER: Glashütte Bd. 64 (1934) S. 616ff. — [651] POSTE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 303. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 570. — [651a] Sprechsaal Bd. 74 (1941) S. 130. — [652] DAWIHL: Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 207. — [653] SHENTON: zit. n. Keram. Rdsch. Bd. 19 (1911) S. 15. — [654] COOK: J. amer. ceramic Soc. Bd. 10 (1927) S. 339. — Sprechsaal Bd. 60 (1927) S. 795. — Bibl. a. Abstr. S. 73. — [655] DANIELSON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 538. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 233. — [656] COOKE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 658. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 992. — [657] DIETZEL u. MEURES: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 57. — [658] McINTYRE u. BEVIS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 19 (1936) S. 184, 249. — Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 165. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 390. — [659] KREMANN: Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, S. 210. Leipzig 1928. — [660] Fluidity and Plasticity. London 1922; s. a. COOKE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 7 (1924) S. 651. — Keram. Rdsch. Bd. 33 (1925) S. 269. — s. a. Bibl. a. Abstr. S. 75. — [661] RIEKE u. TSCHEISCHWILI: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 17 (1936) S. 1. — [662] KOHL: Sprechsaal Bd. 58 (1925) S. 687; HAMMER: ebenda Bd. 67 (1934) S. 653; HARRISON: Techn. Pap. Bur. Stand. Nr. 356; KINZIE u. COMMONS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 894. — Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 466; s. a. BENESCHOVSKY: Keram. Rdsch. Bd. 49 (1941) S. 147. — [663] SCHMID: Farbentz. Bd. 42 (1937) S. 35, 57. — [664] VIELHABER: Emailtechnik 1939 S. 93. — [665] GEIGER-SCHEEL: Handbuch der Physik Bd. VII, S. 107. Berlin: Julius Springer 1927. — [666] WINKELMANN: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 382. — [667] McINTYRE u. IRWIN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 433. — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 67. — [668] NOVAK: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 171; VIELHABER: ebenda S. 316. — [669] CARTER: Cer. Ind. Bd. 21 (1933) S. 184. — Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 800. — [670] McIn-

TYRE u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 16 (1933) S. 315. — Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 684. — [671] SIEGERT: Z. angew. Chem. Bd. 53 (1940) S. 250. — [672] Vgl. OTREMBIA: Keram. Rdsch. Bd. 34 (1926) S. 506; WHITESELL: J. amer. ceramic Soc. Bd. 22 (1939) S. 265. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 65. — [673] SIMON u. VETTER: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 11 (1930) S. 22, 320. — [674] STONE u. AMERO: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1939) S. 200. — Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 564. — [675] RICHTER: Glashütte Bd. 64 (1934) S. 316. — [676] Sprechsaalkalender 1941, Zwischenseite 396/97. — [677] ANDRIEU: Beizerei Bd. 3 (1938) Heft 9. — [678] Keramikerkalender 1941 S. 227. — [679] OBERHOFFER-EILENDER-ESSER: Das technische Eisen, 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1936; DURRER: Erzeugung von Eisen und Stahl. Dresden und Leipzig 136. — Werkstoff-Handbuch, 2. Aufl. Düsseldorf 1937; WEIRICH: Untersuchungsmethoden in der Stahlindustrie. Berlin 1939; LINKE: Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) S. 41; SCHULZE: Keram. Rdsch. Bd. 40 (1932) S. 280; KLEIN: Stahl u. Eisen Bd. 51 (1931) S. 189; KARMAUS: Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 50. — [680] zit. n. DIETZEL: Email und Emailierung, Ergänzungswerk zur 8. Aufl. Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, S. 531. Berlin: Julius Springer 1939. — [681] s. a. PORTER: zit. n. Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 510. — [682] TAUSSIG: Stahl u. Eisen Bd. 54 (1934) S. 84. — [683] STUCKERT: Glashütte Bd. 66 (1936) S. 160. — [684] BARDENHEUER u. THANHEISER: Stahl u. Eisen Bd. 49 (1929) S. 1185. — [685] GLASER: Glashütte Bd. 61 (1931) S. 310ff.; Bd. 62 (1932) S. 40ff. — s. a. Emailwarenindustrie Bd. 13 (1936) S. 357; GREINER: Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 669; SCHUBERT: Blechbearbeitungstechnik. Leipzig 1937; RUHRMANN: Bördeln und Ziehen in der Blechbearbeitungstechnik. Berlin 1926; SELLIN: Die Ziehtchnik in der Blechbearbeitung. Berlin 1939. — [686] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 297; BENOLIEL: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 19 (1940) S. 259. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 103. — [687] GREINER: Glashütte Bd. 62 (1932) S. 8. — [688] KRAZE: Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 183 zit. — [689] v. SCHWARZ u. GOLDMANN: Forschungsarbeiten über Metallkunde etc., Folge 11, S. 1. München 1934. — [690] GREINER: Keram. Rdsch. Bd. 40 (1932) S. 253. — [691] SCHEFFEL: Emailwarenindustrie 1926 S. 190ff. — [692] SCHEFFEL: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) H. 34, 43; LINK: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1931) S. 291. — [693] SIEBERT: Glashütte Bd. 66 (1936) S. 495. — [694] EISENKOLB: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 241. — [695] GRÜNWALD: Stahl u. Eisen Bd. 29 (1909) S. 137. — [696] Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 575. — [697] HOWE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 22 (1939) S. 348. — Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 171. — [698] SACCHI: zit. n. Beizerei Bd. 4 (1939) S. 37. — [699] DOVE: Enamelist Bd. 15 (1938) S. 21. — Chem. Zbl. 1938 II S. 2836. — Die Beizerei Bd. 4 (1939) S. 35; LITINSKY: Sil. Kartei Dez. 1938. — s. a. Iron Age Bd. 134 (1934) S. 24. — [700] FINK u. WILBUR: Iron Age Bd. 134 (1934) S. 24. — Beizerei Bd. 5 (1940) S. 1; ebenda Bd. 3 (1938) S. 23.

[701] MÜLLER u. HARANT: Die Technik, Wien 1936, Sondernummer Heft 5/6 S. 94. — Beizerei Bd. 5 (1940) S. 1. — Stahl u. Eisen Bd. 56 (1936) S. 848. — [702] UNGERSBÖCK: Stahl u. Eisen Bd. 54 (1934) S. 137. — [703] zit. n. Beizerei Bd. 3 (1938) S. 20. — [704] BABLIK: Stahl u. Eisen Bd. 46 (1926) S. 218. — [705] DICKENS: Stahl u. Eisen Bd. 58 (1938) S. 1343; s. a. Bd. 59 (1939) S. 364. — [706] LINDSEY: The Enamelist Bd. 5 (1927) S. 21. — J. amer. ceramic Soc. Bd. 9 (1926) S. 481. — Keram. Rdsch. Bd. 35 (1927) S. 73. — Bibl. a. Abstr. S. 200. — [707] GRÜNWALD: Stahl u. Eisen Bd. 29 (1909) S. 137. — [708] VOGEL: Stahl u. Eisen Bd. 54 (1934) S. 446. — [709] IMHOFF: zit. n. Chem. Zbl. 1934 I S. 281. — [710] KÖRBER: Stahl u. Eisen Bd. 47 (1927) S. 1157. — [711] BAURLOH u. GEHLEN: Arch. Hüttenwesen Bd. 11 (1937/38) S. 253. — [712] Beizerei Bd. 1 (1936) S. 4. —

- [713] BABLIK: Korrosion u. Metallschutz Bd. 4 (1928) S. 181. — [714] PIRAK u. WENZEL: Chem.-Ztg. Bd. 56 (1932) S. 193, 214. — [715] SIEVERTS u. LUEG: Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 126 (1923) S. 193; TAUSSIG: Arch. Eisenhüttenwesen Bd. 3 (1929) S. 253 u. a. — [716] MACHU: Korrosion u. Metallschutz Bd. 14 (1938) S. 324. — [717] MACHU: Korrosion u. Metallschutz Bd. 13 (1937) S. 1, 20. — Beizerei Bd. 2 (1937) S. 40. — [718] BARDENHEUER u. THANHEISER: Stahl u. Eisen Bd. 49 (1929) S. 1185; Bd. 57 (1937) S. 593. — s. a. Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 124. — [719] WAHLE: Z. angew. Chem. Bd. 49 (1936) S. 220. — [720] BABLIK: Grundlagen des Verzinkens. Berlin: Julius Springer 1930. — [721] EYER: Email-Wissenschaft, II. Teil, Sonderdruck 1935, S. 5. — [722] zit. n. Beizerei Bd. 4 (1939) S. 9. — [723] Vgl. TREADWELL: Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., II. Bd. Leipzig und Wien 1927. — [724] HEINRICH: Stahl u. Eisen Bd. 57 (1937) S. 758; Bd. 58 (1938) S. 617; Bd. 59 (1939) S. 370; AGDE: Stahl u. Eisen Bd. 57 (1937) S. 789; SULFRIAN: ebenda S. 813; SIERP u. FRÄNSEMEIER: ebenda S. 815; DROOFF: ebenda S. 838; SIERP: ebenda Bd. 58 (1938) S. 491; VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) S. 83. — [725] PRÜSS: Stahl u. Eisen Bd. 57 (1937) S. 762. — [726] PRITZKOW in HERZOG: Lehrbuch d. Chem. Technol. org. Verbindgg., S. 952. Heidelberg 1927. — [727] zit. n. Stahl u. Eisen Bd. 58 (1938) S. 1070; Bd. 59 (1939) S. 523. — [728] SCHEFFEL: Keram. Rdsch. Bd. 35 (1927) S. 207. — [729] EYER: Anlage und Einrichtung eines Emaillierwerkes. Berlin 1925; LINDEMANN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 631. — Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 9; ALDINGER: Keram. Rdsch. Bd. 41 (1933) S. 598; KREBS: Beizerei Bd. 2 (1937) S. 14; Glashütte Bd. 68 (1938) S. 544. — [730] MÜLLER, R.: Beizerei Bd. 3 (1938) S. 5; VIELHABER: ebenda Bd. 4 (1939) S. 33. — [731] zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 355. — s. a. Stahl u. Eisen Bd. 57 (1937) S. 716. — [732] KNICEK: Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 125; FREITAG: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 298. — Glashütte Bd. 60 (1930) S. 603. — [733] KÖGEL: Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 297. — [734] KLESPPER: Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 147. — [735] VOGEL: Beizerei Bd. 1 (1936) S. 2; MÜLLER, S.: ebenda Bd. 2 (1937) S. 45; JAESCHKE: Glashütte Bd. 63 (1933) S. 132; ROCHA: Chem. Fabr. Bd. 13 (1940) S. 379; SCHERER: ebenda S. 373. — [736] BRÖDNER: Masch.-Bau-Betr. Bd. 17 (1938) S. 79; s. a. Glashütte Bd. 67 (1937) S. 684. — [737] SKROCH: Stahl u. Eisen Bd. 55 (1935) S. 1569. — [738] SCHNEIDER: Stahl u. Eisen Bd. 53 (1933) S. 1222. — [739] EYER: Emailwissenschaft II. Teil S. 11ff. — [740] WESTINGHOUSE-Emaillierwerke: Cer. Ind. Bd. 26 (1936) S. 347. — Glashütte Bd. 67 (1937) S. 512. — [741] LINKE: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 345. — [742] HEIMBERGER: Stahl u. Eisen Bd. 57 (1937) S. 839. — Beizerei Bd. 3 (1938) S. 9. — [743] Keram. Rdsch. Bd. 37 (1929) S. 309; s. a. LINKE: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 345. — [744] Beizerei Bd. 2 (1937) S. 25. — [745] SHANDS u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 323. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 647. — Beizerei Bd. 5 (1940) Nr. 3. — [746] HANSEN u. IRWIN: Enamelist Bd. 12 (1935) S. 11. — Beizerei Bd. 1 (1936) S. 22; Bd. 3 (1938) S. 13. — [747] s. a. VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 353. — [748] Keram. Rdsch. Bd. 38 (1930) S. 38, 377. — [749] PORST u. WOLFRAM: J. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1934) S. 297. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 136. — [750] Keram. Rdsch. Bd. 38 (1930) S. 38. — [751] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 60. — [752] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 160. — [753] HADWIGER: Glashütte Bd. 67 (1937) S. 751; Bd. 68 (1938) S. 22. — [754] LEWERTH u. DIETZEL: Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 209; Bd. 74 (1941) S. 4ff. — [755] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 160. — [756] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 169. — s. a. Enamelist Bd. 12 (1935) S. 13. — Silikatkartei Nr. 1931. — [757] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) S. 274ff. — [758] BUZZARD: Enamelist Bd. 12 (1935) S. 21. — Emailwaren-

- industrie Bd. 13 (1936) S. 369; GRADY: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 728. — [759] MARTIN: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 194. — s. a. ebenda S. 33. — [760] WILHELM: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 273. — [761] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 1; Bd. 17 (1940) S. 14. — [762] Cer. Ind. 1937 S. 340; zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 193. — [763] SCHNEIDER: Keram. Rdsch. Bd. 37 (1929) S. 859. — [764] GREINER: Glashütte Bd. 60 (1930) S. 758. — [765] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 235. — [766] MARTIN: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 17 (1938) S. 255. — Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 191. — Silikatkartei 1938 Nr. 5629. — [767] zit. n. Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 146. — [768] Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 539. — [769] Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) S. 114. — [770] TROOP u. WHEELER: Trans. Cer. Soc. Bd. 26 (1926/27) S. 261. — Glastechn. Ber. Bd. 7 (1929) S. 111. — [771] RIEKE u. GIETH: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 12 (1931) S. 556. — [772] siehe SALMANG: Keramik. Berlin: Julius Springer 1933. — [773] LYKOW: Koll. Z. Bd. 69 (1934) S. 226; Bd. 71 (1935) S. 103. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 249. — [774] DIETZEL u. MEURES: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 57 Nr. 9/10. — [775] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 111. — [776] KUBE: Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 169. — [777] SCHIENER: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 43. — [778] HALLSWORTH: Foundry Trade Journ. Bd. 55 (1936) S. 279. — Silikatkartei Nr. 4334. — [779] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 13 (1936) S. 36. — [780] HOLSCHER: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1935) S. 369. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 710; VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 199. — s. a. Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 270. — [781] Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 371, 490. — [782] SCHLÜCHTERER u. GROTH: Emailwarenindustrie 1924 S. 187; GEISINGER u. BERLINGHOF: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 126. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 667; GELLER u. CREAMER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1931) S. 624. — Chem. Zbl. 1931 II S. 2649; ANDREWS u. HERTZEL: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 522. — Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 466; EBRIGHT u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 18 (1935) S. 296. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 448. — s. a. Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 326, 345; SPENCER-STRONG: J. amer. ceramic Soc. Bd. 22 (1939) S. 255. — Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 92; Bd. 17 (1940) S. 58. — [783] Em. Of. Aussch. d. a. c. S.: J. amer. ceramic Soc. Bd. 8 (1925) Heft 4. — Emailwarenindustrie 1926 S. 33; Bd. 7 (1930) S. 147. — [784] Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 164 (Frage 25). — Keram. Rdsch. Bd. 38 (1930) S. 690; Glashütte Bd. 60 (1930) S. 760. — [785] KANZ: Mitt. Forsch. Inst. Ver. Stahlwerke Dortmund Bd. 2 (1930) S. 1. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 248. — [786] MIEHR u. IMMKE: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 85, 107. — [787] OTREMBIA: Emailwarenindustrie Bd. 3 (1926) S. 170; s. a. v. NORDHEIM: Keram. Rdsch. Bd. 40 (1932) S. 137; VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 100; s. a. JAESCHKE: Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 498. — [788] VÖLKEL: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 277. — [789] EYER: Emailtechnische Monatsblätter Bd. 4 (1928) S. 183. — [790] s. a. MACHWIRTH: Glashütte Bd. 68 (1938) S. 797; Bd. 69 (1939) S. 341; s. a. ALDINGER: ebenda S. 449. — [791] Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 179, 199. — [792] DUTTON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) P II S. 44. — Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 490; BEVERLEY: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 75; THIEL: Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 210. — [793] LIESEGANG: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 13 (1932) S. 1. — [794] LAUFF: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 377. — [795] SCHEEL: Z. VDI. Bd. 67 (1923) S. 89. — [796] Sprechsaal Bd. 58 (1925) S. 160. — [797] CLARK J. amer. ceramic Soc. Bd. 8 (1925) S. 623. — Emailwarenindustrie 1925 S. 269. — [798] NATHUSIUS: J. amer. ceramic Soc. Bd. 6 (1923) S. 794. — Stahl u. Eisen Bd. 45 (1925) S. 2113. — Keram. Rdsch. Bd. 35 (1927) S. 124. — Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 235ff.; ILLIES: ebenda Bd. 7 (1930) S. 3; CASTNER:

ebenda Bd. 12 (1935) S. 241; RUSSE, E. F.: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 247; GATZKE: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 15 (1934) S. 70; RITTGEN: ebenda Bd. 19 (1938) S. 113; HERBST: Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 33; MOENNICH: ebenda Bd. 13 (1936) S. 74; s. a. Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 563; MASAKIEWITZ: Elektrowärme Bd. 8 (1938) S. 198. — Glastechn. Ber. Bd. 17 (1939) S. 120; SAMSON: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 96. — [799] LAUSTER: Z. VDI. Bd. 77 (1933) S. 696. — [800] WERNER: Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 537; KRATZERT u. KAEMPFE: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 16 (1935) S. 296; BACKHAUS: ebenda Bd. 19 (1938) S. 461.

[801] MEYSENBERG: Elektrowärme 1935 S. 246. — Silikatkartei Nr. 3744. — [802] GATZKE: Ber. dtsh. keram. Ges. Bd. 17 (1936) S. 297. — [803] KERSTAN, O.: Glashütte Bd. 62 (1932) S. 396. — [804] PETERSEN: Chem. App. Bd. 24 (1937) S. 235. — [805] Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 47. — [806] FRY: Kruppsche Monatshefte Bd. 7 (1926) S. 165. — [807] KARMAUS: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 131. — [808] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 17. — [809] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) S. 81, 130. — [810] KLÄRDING: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 93ff. — [811] Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 67. — [812] HADWIGER: Glashütte Bd. 66 (1936) S. 164. — [813] Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 230. — [814] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 271. — [815] DIETZEL u. MEURES: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 339. — [816] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 177. — [817] RUSHER: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1935) S. 365. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 710; HOLSCHER: J. amer. ceramic Soc. Bd. 19 (1936) S. 298. — Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 438; BASTOW u. WHILLOCK: J. Soc. chem. Ind. Bd. 56 (1937) S. 403. — Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 343. — [818] ASAROW u. CHARSCHENKOWA: zit. n. Chem. Zbl. 1940 II S. 2666. — [819] SHARTSIS u. HARRISON: J. Res. Nat. Bur. of Standards Bd. 25 (1940) Nr. 1. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 63. — [820] ANGELUCCI: Giorn. Chem. ind. ed appl. Bd. 6 (1924) S. 167. — Chem. Zbl. 1924 II S. 1508. — [821] DAWIHL: Keram. Rdsch. Bd. 41 (1935) S. 406; EDNER: Glashütte Bd. 66 (1936) S. 333. — [822] STUCKERT: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 453. — [823] DUFFEK: Prosp. d. Phys. Werkst. AG. Göttingen. — [824] GREINER: Glashütte Bd. 61 (1931) S. 852. — [825] TÜRK: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 167; VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 1; ZIENER: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 61; ALDINGER: Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 217. — [826] STAPLEFORD: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 16 (1937) S. 188; HILL: Industr. Finishing Bd. 10 (1934) S. 30; Bd. 12 (1936) S. 9, 12; HIETT: ebenda Bd. 13 (1936) S. 16. — Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 326; Bd. 72 (1939) S. 115, 116; KOHL: Glastechn. Ber. Bd. 17 (1939) S. 171. — [827] FLECK: Sprechsaal Bd. 61 (1928) S. 687; Photokeramik, und Das Ges.-Gebiet d. Lichtdrucks, Die Emailphotographie. — [828] zit. n. VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 13 (1936) S. 242. — [829] KALPERS: Glashütte Bd. 61 (1931) S. 625, 652. — [830] KOHL: Glastechn. Ber. Bd. 14 (1936) S. 129. — [831] Glashütte Bd. 61 (1931) S. 620. — [832] CHEMNITUS: J. prakt. Chem. Bd. 117 (1927) S. 245; CHEMNITUS u. NARR: Chem.-Ztg. Bd. 53 (1929) S. 573ff. — [833] IRWIN: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 192. — [834] Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 158; Bd. 15 (1938) S. 119. — [835] BURNETT: zit. n. Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 895; Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 237. — [836] Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 322. — [837] Glashütte Bd. 68 (1938) S. 245, 331. — [838] Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 322. — [839] SCHULZE: Keram. Rdsch. Bd. 37 (1929) S. 181. — Glashütte Bd. 62 (1929) S. 743; WIESSNER: Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 499. — [840] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) Heft 47. — [841] SASSE: Emailwarenindustrie Bd. 13 (1936) S. 177, 185. — [842] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) S. 59. — [843] MEURER: Sprechsaal Bd. 54 (1921) S. 139. — [844] SCHOOP: Glas-

techn. Ber. Bd. 17 (1939) S. 217. — [845] RENIER: Glashütte Bd. 64 (1934) S. 777, 794. — [846] s. KARMAUS: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 17. — [846a] Keram. Rdsch. Bd. 40 (1932) S. 530; Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 653; Glashütte Bd. 61 (1931) S. 191; s. a. KREBS: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 57. — [847] OTREMBA: Keram. Rdsch. Bd. 33 (1925) S. 409. — [848] Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 365. — [849] VIELHABER: Keram. Rdsch. Bd. 37 (1929) S. 626; s. a. S. 513; LINKE: Emailwarenindustrie Bd. 6 (1929) S. 183; ALDINGER: Glashütte Bd. 68 (1938) S. 242. — s. a. Ker. Rdsch. Bd. 49 (1941) Nr. 4. — [850] TÜRK: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 228. — [851] GEILMANN: Glastechn. Ber. Bd. 9 (1931) S. 274; DAWIHL: Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 607; ALIMARIN: Z. analyt. Chem. Bd. 81 (1930) S. 8; HOFFMANN u. LUNDELL: zit. n. Glastechn. Ber. Bd. 8 (1930) S. 293. — [852] DIMBLEBY: J. Soc. Glass. Techn. Bd. 14 (1930) S. 51. — Glastechn. Ber. Bd. 8 (1930) S. 425; GRIGORIEFF: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 388. — [853] DIETZEL: Glastechn. Ber. Bd. 15 (1937) S. 141. — [854] RITTER: Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 506. — [855] KÄSTNER: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 685. — [856] KREIDE: Ber. dtsch. keram. Ges. Bd. 13 (1932) S. 525; Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 73; LINSBAUER: Glashütte Bd. 67 (1937) S. 387; Bd. 68 (1938) S. 489, 506. — [857] GREINER: Emailwarenindustrie Bd. 8 (1927) S. 195. — [858] BECKER, PLAUT u. RUNGE: Anwendung der mathematischen Statistik auf die Probleme der Massenfabrikation. Berlin: Julius Springer 1927; s. a. PLAUT: Fabrikationskontrolle auf Grund statistischer Methoden, VDI.-Verlag. — Glastechn. Ber. Bd. 11 (1933) S. 332; s. a. DAEVES: Stahl u. Eisen Bd. 32 (1932) S. 725. — Glastechn. Ber. Bd. 11 (1933) S. 353. — [859] HADWIGER: Glashütte Bd. 66 (1936) S. 841; s. a. VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 426; s. a. ROSENBERG: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 14 (1937) S. 356. — [860] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) Heft 51; Bd. 12 (1935) Heft 52; Bd. 14 (1937) Heft 31; Bd. 15 (1938) Heft 49; OBST: Emailwarenindustrie Bd. 12 (1935) Heft 29 S. 233; Bd. 14 (1937) Heft 19/20 S. 143; KIRST: Glashütte Bd. 67 (1937) S. 592; KARMAUS: Sprechsaal Bd. 70 (1937) S. 198; WERNER: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 511; ALDINGER: Glashütte Bd. 69 (1939) S. 245; Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 374. — [861] s. a. Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 594. — [862] S. STUCKERT: Forschg.ber. über Metallkunde usw. Folge 11 (1934) S. 37. — [863] LEON u. SLATTENSCHECK: Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 31, 47. — [864] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 494, 516. — [865] Glashütte Bd. 63 (1933) S. 271. — [866] STUCKERT: Forschg.ber. über Metallkunde usw. Folge 11 (1934) S. 25. — [867] KERSTAN: Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 125. — [868] Keram. Rdsch. Bd. 47 (1939) S. 472. — [869] SWEQ: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 122. — [870] BIDDOLPH: Enamelist Bd. 16 (1939) Nr. 10. — Emailwarenindustrie Bd. 16 (1939) S. 251. — [871] HADWIGER: Glashütte Bd. 65 (1935) S. 95; VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 322. — [872] COOK: Bull. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1933) S. 393. — Sprechsaal Bd. 69 (1936) S. 710. — [873] s. Silikat-kartei Nr. 6246—48. — [874] KERSTAN, W.: Sprechsaal Bd. 71 (1938) Heft 27—30. — [875] HOFF u. KLÄRDING: Stahl u. Eisen Bd. 58 (1938) S. 914. — [876] SASSE: Emailwarenindustrie 1925 S. 268. — [877] BOCKSHAMMER: Sprechsaal Bd. 72 (1939) S. 595. — [878] SASSE: Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 47. — [879] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 317; DIETZEL: ebenda Bd. 11 (1934) N. 1, 7, 12. — [880] SROVY u. CZOLGOS: zit. n. Sprechsaal Bd. 73 (1940) S. 3. — [881] RICKMANN, E.: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 251. — [882] DANIELSON: Proc. Porc. En. Inst. — Emailwarenindustrie Bd. 17 (1940) S. 122. — [883] zit. n. COWAN: Foundry Trade J. Bd. 58 (1938) S. 126 Heft 1120. — Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 104; s. a. SPENZER-STRONG: J. amer. ceramic Soc. Bd. 21 (1938) S. 60. — Keram. Rdsch. Bd. 46 (1938) S. 476. — [884] s. a. OTREMBA: Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 722. — [885] RÖHL: zit. n. OBERHOFFER

(s. Fußnote 679) S. 113. — [886] Vgl. Gießerei-Ztg. 1914—1922. — Emailwarenindustrie 1925 S. 176. — [887] MÜLLER, A.: Gießerei-Ztg. Bd. 16 (1929) S. 158, 247. — [888] HÖNSCH: Gießerei-Ztg. Bd. 16 (1929) S. 1145. — [889] KRÄUTLE: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 109. — [890] SCHULZE: Glashütte Bd. 64 (1934) S. 330, 387. — [891] KENT: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 213. — [892] zit. n. OBERHOFFER: (s. Fußnote 679) S. 597. — [893] zit. n. OBERHOFFER: (s. Fußnote 679) S. 595. — [894] KERSTAN, W.: Emailwarenindustrie Bd. 8 (1931) S. 375ff. — [895] s. a. ILLIES: zit. n. Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 115, 124. — [896] WOLFRAM u. BOGENSCHÜTZ: zit. n. Glashütte Bd. 61 (1931) S. 950. — [897] MALINOVSKY: J. amer. ceramic Soc. Bd. 12 (1929) S. 180. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 682. — [898] KERSTAN, W. u. O.: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 9ff. — [899] KRAZE u. LINDT: Sprechsaal Bd. 64 (1931) S. 1. — [900] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 494, 516.

[901] STALEY: Trans. amer. ceramic Soc. Bd. 14 (1912) S. 516. — Sprechsaal Bd. 46 (1913) Nr. 13/14. — Bibl. a. Abstr. S. 299. — [902] SCHULZE: Keram. Rdsch. Bd. 39 (1931) S. 375. — s. a. Glashütte Bd. 62 (1932) S. 92ff. — [903] SCHULZE: Keram. Rdsch. Bd. 37 (1929) S. 477; s. a. KARMAUS: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 17. — [904] HARRISON u. Mitarbeiter: J. amer. ceramic Soc. Bd. 11 (1928) S. 595; Bd. 13 (1930) S. 16. — Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 548; Bd. 63 (1930) S. 490. — [905] zit. n. Sprechsaal Bd. 62 (1929) S. 449. — [906] WHITAKER: Foundry Trade J. Bd. 59 (1938) Nr. 1142. — Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 192. — Silikatkartei Nr. 6550. — [907] Gießerei-Praxis Bd. 60 (1939) S. 351. — Beizerei Bd. 4 (1939) S. 31. — [908] KAEMPFER: Stahl u. Eisen Bd. 43 (1923) S. 425. — [909] STEHMANN: J. amer. ceramic Soc. Bd. 11 (1928) S. 227. — Sprechsaal Bd. 63 (1930) S. 160. — [910] WERNER: Sprechsaal Bd. 71 (1938) S. 511. — [911] VIELHABER: Emaillieren von Guß- und Blechgegenständen, 1919. — [912] VIELHABER: Das Emaillieren gußeiserner Badewannen. Duisburg 1931; SCHULZE: Glashütte Bd. 64 (1934) S. 576ff. — s. a. Keram. Rdsch. Bd. 38 (1940) Heft 9ff. — [913] KERSTAN, O.: Glashütte Bd. 63 (1933) S. 653, 665; s. a. S. 696. — [914] Glashütte Bd. 66 (1936) S. 137. — [915] MANSON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 21 (1938) S. 316. — Chem. Zbl. 1938 II S. 3441. — [916] SCHAAL: J. amer. ceramic Soc. Bd. 21 (1938) S. 24. — Emailwarenindustrie Bd. 15 (1938) S. 17. — [917] zit. n. KARMAUS: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 173ff. — [918] KERSTAN, O.: Glashütte Bd. 61 (1931) S. 932. — [919] KERSTAN, H.: Glashütte Bd. 67 (1937) S. 209. — [920] Glashütte Bd. 61 (1931) S. 832. — [921] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 12; KARMAUS: Sprechsaal Bd. 67 (1934) S. 79; KIRST: Glashütte Bd. 67 (1937) S. 153. — [922] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 68 (1935) S. 81. — [923] LANGE: zit. n. Chem. Zbl. 1941 I S. 563. — [924] KARMAUS: Sprechsaal Bd. 65 (1932) S. 352; Bd. 68 (1935) S. 241. — [925] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 113; Bd. 13 (1936) S. 403. — [926] SIEBERT: Glashütte Bd. 65 (1935) S. 52ff. — [927] KERSTAN, W. u. O.: Emailwarenindustrie Bd. 9 (1932) S. 1ff. — [928] Sprechsaal Bd. 74 (1941) S. 30. — [929] KRYNITZKY u. HARRISON: J. amer. ceramic Soc. Bd. 13 (1930) S. 16. — Emailwarenindustrie Bd. 7 (1930) S. 58. — [930] POSTE: J. amer. ceramic Soc. Bd. 15 (1932) S. 201. — Glashütte Bd. 63 (1933) S. 41, 59. — [931] VIELHABER: Emailwarenindustrie Bd. 11 (1934) S. 394. — [932] Keram. Rdsch. Bd. 42 (1934) S. 188; s. a. STEINBRUCKER: Sprechsaal Bd. 66 (1933) S. 53. — [933] CHALMES: Synthetic und Appl. Finishes, London Bd. 3 (1933) S. 153. — Emailwarenindustrie Bd. 10 (1933) S. 136. — [934] HERZEL: Sprechsaal Bd. 53 (1920) S. 376. — [935] FRITZ: Glashütte Bd. 68 (1938) S. 858. — [936] DRP. 503277/75b. — [937] s. a. Emailwarenindustrie Bd. 2 (1925) S. 32ff. — [938] DRP. 319207/48c.

Namenverzeichnis.

- Agde, G. 59, 96, 108, 109, 146.
 Alexander, H. W. 110.
 Amero, J. J. 193.
 Ammon, M. G. 81.
 Andreassen, H. A. M. 184, 187.
 Andrews, A. J. 4, 17, 20, 47, 78, 85, 86, 109 bis 111, 116.
 Andrieu, O. 194.
 Angelucci, O. R. 233.
 Asarow, K. 232.
 Athey, L. C. 55, 56, 60.
 Auerbach 22.
 Azarkow, K. P. 82.

Bablik, H. 202—206, 209.
 Badger, A. E. 50.
 Baillie, W. L. 16.
 Bakhuis-Roozeboom, H. W. 6.
 Bardenheuer, P. 197, 206.
 Bauer, F. 92.
 Baukloh, W. 204.
 Baumann, O. 170.
 Beck, K. 113, 114.
 Bell, J. C. 28.
 Beneschovsky, F. 94.
 Benneth, G. B. 86.
 Berger, E. 13, 14, 73.
 Beyerlein, K. 25, 84, 85.
 Bigelow, M. H. 125.
 Bingham, E. C. 191, 192.
 Biscoe, J. 13.
 Bock, B. 107, 112.
 Bockshammer, H. 244.
 Boeke, H. E. 10.
 Booze, M. C. 98.
 Bowen, N. L. 8, 10.
 Brink, J. 25, 48, 143, 145.
 Bryant, G. L. 56.
 Büssem, W. 61, 117.
 Bull, P. 4.
 Bureau of Standards 36, 137, 251.
 Burger, W. I.
- Carter, W. K. 192.
 Chalmes, L. 266.
 Charschenkowa, N. 232.
 Chemisches Laboratorium für Tonindustrie 76.
 Chevenard 38, 39.
 Clark, G. L. 110.
 Clark, Th. u. Ch. 3.
 Clarke, S. G. 19.
 Clausius 52.
 Cloëtta, M. 112.
 Cobb, J. W. 167.
 Coe, J. A. 140.
 Coffeen, W. W. 17, 111.
 Condra, C. 126.
 Cook, H. L. 60, 189, 191, 212, 244.
 Cooke, R. D. 133, 189, 217, 219.
 Cooper 11.
 Czernin 137.

Danielson, R. R. 20, 21, 60, 120, 158, 162, 189, 246.
 D'Ans, J. 8, 111.
 Dawihl, W. 17, 28, 29, 32, 106, 119, 188.
 Deurvorst, F. 30, 31.
 Dickens, P. 202.
 Diehl, H. 75, 78, 81.
 Dieterle, E. W. 47.
 Dietzel, A. 4, 5, 38, 47, 48, 60, 78, 81, 92, 118, 133—136, 140, 141, 148, 154, 157, 163, 177, 190, 195, 212, 215, 229, 231.
 Donath, N. 84.
 Dorst, M. 185.
 Duffek, V. 234.
 Dutton, C. A. 78.

 Eckert, F. 14, 166.
 Eisenkolb, F. 199.
 Eisenlohr, H. 75, 78, 81.
 Eitel, W. 5, 10, 97.
 Elchardus, E. 33.
- Emmerling, O. 112, 119.
 Endell, K. 32, 33, 40, 99.
 English, S. 16, 36, 37.
 Eötvös, R. von 13.
 Erbe, Chr. 3.
 Eyer, Ph. 206, 209, 221.

 Fedotieff, P. T. 67, 105.
 Fetterolf, J. D. 19, 95.
 Fingas, E. 93.
 Fizeau 38, 39.
 Flury, F. 112, 113, 116.
 Franke 23.
 Frehafer, M. K. 120.
 Fresnel, A. 53.
 Fritz, H. 267.
 Frölich, R. 4.
 Fry, A. 227.

Gates, R. W. 111.
 Gatzke, P. 226.
 Gautsch, M. C. 40.
 Gefcken, W. 73.
 Gehlen, G. 204.
 Gehlhoff, G. 16—19, 23, 34, 37.
 Gerth, G. 98.
 Gibbs, W. 6.
 Gieth, W. 215.
 Goldbeck, W. 4.
 Goldmann, F. 198.
 Greiner, W. 240.
 Grieshammer, E. 124.
 Großmann, V. 13.
 Grote, Th. von 102.
 Grünwald, J. 87, 133, 203.
 Gurevič, M. 53.

Haber, F. 59.
 Hadwiger, H. 119, 138, 188, 212, 230, 242.
 Hall, F. P. 17—19.
 Hallsworth, S. 216.
 Harant, L. 201.
 Harrison, W. N. 20, 24, 32, 33, 54, 56, 137, 232, 233, 251, 263.
 Haupt, H. 113, 116.

- Havas, B. 15, 36, 38, 46, 105, 107, 111, 130, 132, 133.
Hedvall, J. A. 167, 168.
Heimberger, W. 209.
Heimes, F. 13, 132, 135, 159, 161.
Heimsoeth, R. 22, 23, 101, 159, 161.
Heinrichs, H. 124.
Hellbrügge, H. 33.
Helm, G. 166, 184.
Hermann 106.
Herzel, M. 267.
Heyer 3.
Hickling, S. S. 3.
Hönsch, W. 247.
Hoff, H. 244.
Hoffmann, J. J. 106.
Holgersson, S. 122.
Holler, F. 49.
Holscher, H. H. 25.
Hostetter, J. C. 126.
Hovestadt, H. 40.
Howarth, J. F. 168.
Hüttig, G. 167.
Hunt, J. F. 132.
Iljinski, F. 105.
Immke, H. 220.
Ippach, H. 71.
Jaeckel, G. 66.
Jäger, F. M. 8.
Jaeschke, A. 173, 175, 182.
Jander, W. 167.
Jebens-Marwedel, H. 90, 166—168.
Judd, D. B. 54, 56.
Justi, J. H. G. von 2, 3.
Kaempfer, W. 252.
Kästner, F. 240.
Kanz, A. 220.
Karmaus, H. J. 17, 28, 51, 74, 76, 82, 117, 138, 143—145, 150—152, 154, 156, 157, 181, 188, 212, 224, 243, 250, 257, 260, 261.
Kautz, K. 138.
Kent 248.
Keppeler, G. 7, 8, 71, 73, 78, 82, 155.
Kerstan, A. 74.
Kerstan, O. 143, 144, 183, 226, 249, 256.
Kerstan, W. 71, 76, 78, 108, 143, 144, 156, 243, 244, 249.
Kieffer, E. 24.
King, R. M. 116, 132.
Kinzie, C. J. 21, 24, 25, 32, 34, 41, 42, 78, 137.
Kirchhoff, G. R. 52.
Kirst, H. 153, 155.
Kitaigorodsky, J. 16.
Klärding, J. 188, 218, 244.
Klar, H. 184, 185.
Klein, A. A. 98.
Knapp, O. 109.
Kochs, A. 30.
Königer, A. 23.
Körber, W. 203, 206.
Kohl, H. 42, 55, 69, 110, 111, 117—119, 121, 129, 235.
Konowalow, D. 9.
Koritnig, T. H. 173.
Kräutle, A. 247.
Kratzert, J. 174, 178.
Krause, H. F. 59, 96, 108, 109, 146.
Krause, O. 122.
Kraze, F. 198, 249.
Kreidl, J. 61, 119.
Kröger, C. 93.
Krüger 69.
Krüger, O. 75, 140.
Krug, H. 187.
Krynitzky, A. J. 263.
Kube, H. 216.
Kubelka, P. 54.
Lampman, C. M. 32.
Landrum, R. D. 41, 60, 74.
Lang, H. 105.
Lange, B. 63, 64, 80.
Langermann, A. 48.
Lauff, H. 223.
Le Chatelier, H. 49, 178.
Lehmann, W. M. 112.
Leman, A. 38.
Lemme, W. 25, 26, 48, 143, 145.
Leon, A. 243.
Leonhardt, E. 30, 33.
Lewerth, J. 134, 140, 190, 212.
Liesegang, W. 223.
Lindemann, W. V. 21.
Lindsey, G. S. 186, 203.
Lindt, V. 249.
Linke, W. 143, 186.
Löffler, J. 8, 111, 117.
Lomax, A. 110.
Lorenz, R. 187.
Lu-Kai-Ching 161.
Lundell, G. E. F. 106.
Lykow, A. W. 215.
Lyon, K. C. 23, 71.
Machu, W. 205.
Malinovszky, A. 72, 170, 249.
Manson, M. E. 100, 256, 263.
Marshall, G. 170.
Martin, G. 184.
Martin, W. G. 214.
Maurach, H. 27, 180.
Mayer, M. 15, 36, 38, 46, 105, 107, 111, 130, 132, 133.
McIntyre, G. H. 54, 55, 192.
Mellor, J. W. 49, 114, 122, 184.
Mernagh, L. R. 19.
Merrit, G. E. 39.
Meurer, N. 237.
Meures, K. 38, 47, 60, 133, 134, 188, 190, 195, 215, 229, 231.
Meyn, R. 48.
Meysenburg, H. 226.
Mialki, W. 11, 105, 108, 109, 146.
Michaelson, J. L. 55, 56, 60.
Miehr, W. 175, 220.
Miller, J. B. 137.
Möhl, H. 229.
Moore, D. G. 33.
Morey, G. W. 8, 10.
Müllensiefen, W. 108.
Müller, A. 247.
Müller, R. 201.
Munk, F. 54.
Nekritsch, M. 161.
Nernst, W. 13.
Noble, W. N. 186.
Norton, F. H. 40.
Oberhoffer, P. 247.
Oelsen, E. 167.
Orton, E. J. 21.
Ostwald, W. 69, 129.
Otremba, A. 105, 108, 181, 238.
Paetsch, N. 122.
Parmelee, C. W. 18, 19, 23, 32, 71, 73.
Pascal, W. 105.
Paschke, M. 138.
Peddle, C. J. 51.
Pfaff, A. 84.

- Pfaundler 35.
 Philipsborn, H. von 10.
 Pick, H. 112.
 Pirak, H. 204.
 Piowarsky, E. 248.
 Pleischl, A. M. 3.
 Plunkett, J. A. 21, 78.
 Popp, G. 113, 116.
 Porter, F. R. 56.
 Poste, E. P. 74, 188, 263.
 Preston, E. F. W. 11.
 Pulfrich, H. 39, 63.
 Pulfrich, M. 69, 129.
Rammler, R. 184.
 Randall, J. T. 11.
 Rasenack, P. 116.
 Lord Rayleigh (J. W. Strutt) 53.
 Regnault, V. 26.
 Reinecker, H. P. 162.
 Rencker, G. 32.
 Renier 238.
 Rickmann, E. 55, 76, 79, 109, 160, 234, 245.
 Rickmann, R. 117.
 Rieke, R. 19, 32, 122, 191, 215.
 Rinman 2, 3.
 Rinsum, W. van 174.
 Roberts, H. J. 126.
 Röhl, G. 247.
 Rooksby, R. H. 11, 125.
 Rosenberg, J. E. 48.
 Rosin, P. 184.
 Ruß, A. 27.
 Ryde, J. W. 109.
 Saglio, M. 100.
 Salmang, H. 25, 36, 48, 49, 143, 145, 177.
 Sasse, H. 236, 244.
 Savchenko, V. J. 82.
 Schaarschuh, H. 135, 136.
 Schack, A. 173, 175.
 Schäfer 29.
 Schauer, Th. 74, 75.
 Scheel, W. 225.
 Scheffel, W. 26.
 Schiener, N. 216.
 Schmid, F. 191.
 Schmidt, G. 32, 77.
 Schmidt, W. A. 113, 114.
 Schneider, E. 209, 213.
 Schoop, M. W. 237.
 Schott, O. 15—19, 36, 38, 40, 130, 248.
 Schulze, E. 173.
 Schulze, H. 240, 247, 250.
 Schwandt, R. 187.
 Schwarz, M. von 25, 194, 196, 198.
 Schwiete, H. E. 27.
 Seger, H. 31, 84, 100, 122.
 Seyfert, F. 30.
 Shartsis, L. 24, 232, 233.
 Shaw, B. T. H. 18, 32, 73.
 Shaw, J. B. 74, 84, 98, 147.
 Shelton, S. T. M. 20, 33.
 Shenton, R. 189.
 Siebert, A. 260, 261.
 Siedentopf, H. 62.
 Siegert, H. 193.
 Silverman, A. 125.
 Simon, F. 13.
 Simpson, H. E. 132.
 Singer, F. 41.
 Slattenscheck, A. 243.
 Smith, K. E. 162.
 Sorby 60.
 Spencer-Strong, G. H. 82, 219.
 Spindel 10.
 Staley, H. F. 30, 31, 60, 97, 115, 250.
 Stark, R. E. 70.
 Steger, W. 19, 48, 49.
 Stegmaier, W. 92.
 Stehmann, E. H. 252.
 Stein 119.
 Steinhoff, E. 180.
 Stephens, K. E. 33.
 Stone, L. 193.
 Stott 40.
 Stuckert, L. 15, 21, 25, 26, 42, 53, 56, 57, 63, 76, 78, 85, 103, 104, 107, 110, 111, 117 bis 119, 124, 125, 127, 157, 196, 229, 233, 243.
 Stufft 82.
 Sweely, B. T. 20.
 Sweo, B. J. 32, 54, 56.
 Tabata, K. 57.
 Tammann, G. 6, 10, 11, 13, 58, 167.
 Tanne, C. 32.
 Taussig, K. 196.
 Tedesco, A. 59, 71.
 Tetrick, J. D. 57.
 Thaler, G. T. 137.
 Thanheiser, G. 197, 206.
 Thiel, C. 122.
 Thilenius, R. 42, 47.
 Thomas, M. 16—19, 23, 34, 37.
 Thomas-Welzow, M. 73.
 Thompson, C. L. 98.
 Thürmer, A. 108.
 Tietze, P. jun. 72.
 Tillotson, E. W. 16.
 Tostmann 112, 113.
 Troop, F. S. 215.
 Tscheischwili, L. 191.
 Turner, W. E. S. 13, 16, 19, 36, 37, 66, 168, 177.
 Twells, R. 185.
 Valentiner, S. 137.
 Vartanian, J. 168.
 Verein deutscher Email-Fachleute (VDEFa.) 70, 79, 80, 175.
 Vielhaber, L. 23, 25, 30, 60, 87, 91, 99, 105, 107, 108, 138, 143, 154 bis 156, 182, 184, 212, 213, 221, 236, 248, 254, 255, 260, 264.
 Völkel, W. 221, 223.
 Vogel, O. 2, 138.
 Vogelgesang, M. 3.
 Vondraček, R. 84, 147, 162.
 Wadleygh, W. H. 20.
 Wagner, B. F. 78.
 Wagner, H. 27.
 Wahle, O. 206, 207.
 Warren, B. 13.
 Washburn, E. W. 60.
 Weerdt, H. E. de 166.
 Weinig, R. 22, 23, 37.
 Wens, C. 32, 99.
 Wenzel, W. 204.
 Werner, A. 38.
 Werner, E. 252.
 Westinghouse Em.-Werke 209.
 Wettig, E. 24.
 Wheeler, E. 215.
 Whitaker, H. 252.
 White, J. F. 50.
 Winkelmann, W. 15—19, 26, 27, 36, 38, 40, 130, 248.
 Wöhler, L. 126.
 Wolf, J. 122.
 Yates, E. D. 109.
 Zachariasen, W. H. 13.
 Zschacke, F. H. 102, 109, 168.
 Zschimmer, E. 30, 33, 37, 40, 41, 51, 66, 82, 109, 133, 155, 188.
 Zsigmondy, R. 62, 65, 67.

Sachverzeichnis.

- Abbrand beim Schmelzen 169.
Abfallbeize, Verwertung 207.
Abfallemail, Verwertung 241.
Abfallprodukte 241.
Abgase, Analyse 179.
Abhitzekessel 175.
Abnutzbarkeit des Emails 23.
Absetzanalyse des Schlickers 187.
Absorption, auswählende 64ff.
Abspringen der Emails 47, 198, 245, 257.
Abwärmeverwertung 175.
Addenten nach Zschimmer 40.
A-jour-emaillieren 269.
Albit, s. Natronfeldspat.
Aluminiumfluorid in Emails 107.
Aluminiumoxyd in Emails 95.
Analysenmethoden 240.
Andreasenscher Pipettenapparat 187.
Anlauffarben 62.
Anorthit, s. Kalkfeldspat.
Antimoniate in Emails 116ff.
Antimonoxyde in Emails 112ff.
Antimontrichlorid als Haftbildner 138.
Antimontrioxyd 59, 115.
Arbeitsdiagramm für Blechemaillierwerke 239.
Armco-Eisen 194.
Arsenoxyde 118.
Atome, Platzwechsel 12.
Auerbach-Härte, s. Härte.
Auftrag von Emailslicker 211.
Auftragdicke, Messung 232.
Auftraggewicht, Bestimmung 212.
Auftragzangen 211.
Aufwulstungen in Gußemails 264.
Ausbeulen der Rohware 210.
Ausdehnung, Messung 38ff.
Ausdehnungsfaktoren 36.
Ausdehnungsfläche 37.
Ausdehnungskoeffizient, mittlerer, wahrer 35.
Auslaugbarkeit, Bestimmung 75ff.
— bleihaltiger Emails 82.
— der Emails durch Wasser 70.
— durch Alkali 73.
— durch verdünnte Säuren 74.
— mathematische Behandlung 73, 77.
Auslaugung, Normverfahren 79.
Ausschuß, Entemaillierung 242.
Ausspritzer, s. Fischschuppen.
Badewanne, Gewicht 250.
Bariumfluorid 107.
Bariumoxyd in Emails 94.
Bauxit als Rohstoff 99.
Beizblasen 206.
Beizbrüchigkeit 203, 206.
Beize, Anlage 207ff.
Beizeinsätze 208.
Beizen von Nichteisenmetallen 267.
Beizgefäße 208.
Beizgeschwindigkeit 202.
Beizlösung, Kontrolle 206.
Beizmaschinen 208.
Beizpillen 207.
Beizräume 207.
Beizsäuren 201.
Beizverfahren, elektrolytische 201.
Beizverzögerer 204ff.
— Theorie 205.
Beizzusätze, s. Beizverzögerer.
Bentonite 99, 148.
Berylliumfluorid 94.
Berylliumoxyd in Emails 107.
Betriebskontrolle in Emaillierwerken 240.
Biegefestigkeit der Emails 20.
Bimsstein als Rohstoff 99.
Binghamsches Gesetz 191.
Blasen in Stahlblechemails 196, 243.
Blasen in Gußemails 263.
Bleche, s. Stahlblech.
Blechfehler, Verhalten in der Beize 204.
Bleiflüsse, transparente 163, 269.
Bleiglasregeln 82, 83.
Bleioxyd in Emails 95.
Bleiphosphormolybdat 120.
Bleiphosphorvanadat 120.
Bleiphosphorwolframat 120.
Bloch-Rossetti-Mühle 187.
Bodenpuder bei Badewannen 154, 257.
Boraustauschstoffe 101, 159.
Borax als Rohstoff 100.
— als Stellmittel 193.

- Borfreie Emails 159.
 — — Azidität 118.
 — — Mahlfeinheit 189.
 Borsäure in Emails 91ff.
 Braunfarbkörper 125.
 Braunstein 102.
 Brechungsexponent der Emails 50.
 Brechungsvermögen, spezifisches 51.
 Brenngase, Analyse 179.
 Brennintervall, Abhängigkeit von der Mahlfeinheit 141.
 Brennöfen, elektrische 225ff.
 — muffellose 224.
 — Überwachung 221.
 — Wärmebilanz 221.
 — Wirkungsgrad, pyrometrischer 220.
 Brennstoffe 172ff.
 Brennwerkzeuge 228.
 Brinellhärte, s. Härte.
 Buntfarben 69, 121ff.
 Buntmarmor 214.
- Carbofraxmuffel 177.**
 Cerdioxyd 21, 55, 59, 78, 117, 258.
 Chiliolith 106.
 Chromblaugrün, s. Neublau.
 Chromoxyd 129.
 — Färbung durch 66.
 Chromrot 126.
 Corhartsteine 178.
 Cristobalit, Umwandlung 178.
- Dauerroste bei der Gußemaillierung 259.**
 Deckemail für Stahlblech 146ff.
 — — — und Gußeisen 15.
 — Hysteresiserscheinung 57, 229.
 — Mahlfeinheit 189.
 — Schmelzbarkeit 130.
 — Versätze 147, 151, 153, 155.
 Dekorblasen 235.
 Dekore, Haftung 235.
 Dekoremails, s. Schmelzfarben.
 Dekorieren 234.
 Dichte der Emails 16.
 — gashaltiger Emails 28.
 Dickenmessung an der Emailschiicht 232.
 Dilatometer 38ff.
 Doppelrostverfahren 221, 227.
 Druckfestigkeit der Emails 18.
 Druckmessung an Emailieröfen 179.
 Durchgangs-(tunnel-)öfen 222.
 Dynamidonsteine 178.
- Eigenschaften, additive 15ff.**
 Einbrennen, Dauer 229.
 — der Emails 218ff.
 — Mechanismus 228.
- Einbrenntemperatur 230.
 Einsatzgeräte für Muffelöfen 224, 228.
 Eisenemail, Geschichte 2ff.
 — volkswirtschaftliche Bedeutung 4.
 Eisenhydrid 203, 235.
 Eisenoxyd als Farbkörper 126.
 — Färbung durch 66.
 Eisensulfid als Farbkörper 124.
 Elastizität der Emails 18ff.
 — von Grundemail 139.
 Elektrolyte, Wirkung auf Email-schlicker 192.
 Email, Abspringen 47, 198, 245, 257.
 — als wissenschaftlicher Begriff 5.
 — auf anderen Metallen 15, 161, 264ff.
 — auf Dublee 267.
 — auf Gold 265.
 — auf Gußeisen 15, 142ff., 253.
 — auf Kupfer und -legierungen 266.
 — auf Nichteisenmetallen 161, 264.
 — auf Platin 265.
 — auf Silber 266.
 — auf Stahlblech 15, 132ff., 211.
 — auf Zifferblätter usw. 237.
 — Aufbau 130ff.
 — — aus Eutektika 131ff., 160.
 — Auftrag 211.
 — Benetzbarkeit 137, 160.
 — borfreies 159.
 — Chronologie 3.
 — Darstellung 87ff.
 — Definition 5.
 — chemische Eigenschaften 70ff.
 — elektrische Eigenschaften 49.
 — mechanische Eigenschaften 16ff.
 — optische Eigenschaften 50ff.
 — thermische Eigenschaften 26ff.
 — Einbrennen 218.
 — Einteilung 14.
 — — nach der Säurebeständigkeit 74.
 — für besondere Zwecke 235.
 — gewolktes 214.
 — in der Architektur 235.
 — Mahlen 183.
 — mattes 245, 262.
 — Namen 1.
 — Rohstoffe 87ff.
 — säurefestes und hochsäurefestes 156ff., 258.
 — Schmelzen 167ff.
 — Schmelztemperaturen 130.
 — sonstiges 158.
 — Spannungen und Widerstand 42ff.
 — spezifisches Gewicht 16.
 — spezifische Wärme 26.
 — Stellung in der Silikatindustrie 6.
 — Systematik 83.
 — Transformationstemperatur 231.
 — übermaltes 2.

- Email, ungeschmolzenes 138.
 — Viskosität 32ff.
 — Wärmeausdehnung 34ff.
 — Wärmefestigkeit 40ff.
 émail champlevé, s. Grubenschmelz.
 — cloisonné, s. Zellschmelz.
 — paint, s. Email, übermaltes.
 — translucide, s. Tiefschnittschmelz.
 Emailarbeiten, moderne 264.
 Emailauftrag, Trocknen 214.
 Emailblasen 243.
 Emailerteilung 130.
 Emailfehler 243ff.
 Emailgeschirre, Rändern 218.
 Emailgranalien, Trocknen 183.
 Emaillack 5.
 Emaillieren, besondere Arten 235.
 Emaillieröfen 219ff.
 Emaillierte Gegenstände, Dekorieren 234.
 — — Kühlen 231.
 — — Richten 230.
 Emaillierung mit säurefestem Email 258.
 — von Herden 237.
 — von Röhren 238.
 — von Schildern 236.
 — von Tanks 237.
 Emaillierwerk, Betriebskontrolle 240.
 — Entlohnung 240.
 — Normung der Erzeugnisse 239.
 — Organisation 238.
 — Rentabilität 240.
 — Wärmewirtschaft 172ff.
 Emailrückgewinnung beim Spritzverfahren 213.
 Emailschlempen, s. Emailslicker.
 Emailslicker, Aufbewahrung und Alterung 189.
 — Auslaugung 189, 190.
 — Einwirkung von Elektrolyten 191.
 — Kornverteilung 188.
 — Pemcorückstand 188.
 — Siebanalyse 188, 189.
 — Vakuumentlüftung 193.
 — Viskosität 191.
 Emailschröte, Verwertung 242.
 Emailspritzverfahren 212ff.
 Emailwaren, Kalkulation 240.
 Entemaillieren 242.
 — bei Schmuckemails 269.
 Entfärbung, additive und subtraktive 66.
 — chemische und physikalische 67.
 Entfetten der Rohware 199.
 Entschwefelungsschlacken als Grundemail 139.
 Eötvössches Gesetz 13.
 Erweichungsintervall bei Glas und Email 12, 131, 140.
 Eutektika als Bausteine für Emails 132, 160.
 Eutektikum 7.
 Explosionen beim Granulieren 170.
 Farbemail für Gußeisen 150.
 — für Stahlblech 147ff.
 Farbkörper 89, 119ff.
 Farbmessungen nach Ostwald 69.
 Farbstrahlungs-pyrometer 178.
 Farbtöne der Farbkörper und Emails 69, 129.
 Fehler beim Einbrennen 219.
 — beim Spritzen 213.
 — im Stahlblech und Gußeisen 196, 248ff.
 Feldspat 96ff.
 — Flotation 98.
 — Quarzgehalt 98.
 Feracid-Beizverfahren 209.
 Fettlösemittel 199.
 Feuchtigkeit, Wirkung beim Schmelzen 168.
 Feuerfestes Material, Angriff durch die Schmelze 177.
 Feuerfestigkeitsfaktoren 30.
 Feuerrot, s. Kadmiumrot.
 Ficksches Gesetz 11, 73.
 Fischaugen im Gußemail 264.
 Fischschuppen 197, 206, 223, 235, 244.
 Fleckmarmor 214.
 Fließbarkeit 32.
 Flint als Rohstoff 91.
 Fluorabbrand 107.
 Fluorfänger 109.
 Fluoride, Lichtbrechung 60.
 — Teilchengröße 109.
 — Wesen der Trübung 109.
 Flüsse, transparente 149.
 Flußmittel 87.
 Flußspat als Rohstoff (s. auch Kalziumfluorid) 105.
 — in Grundemails 139.
 Fondant 266.
 Fresnellsches Gesetz 51, 53.
 Frittegrund für Gußeisen 142ff.
 Gasdurchlässigkeit feuerfester Stoffe 175, 220.
 Gastrübungsmittel 119.
 — in Puderemails 120.
 Gesamtstrahlungs-pyrometer 178.
 Geysirit als Rohstoff 91.
 Gießfehler bei Gußeisen 249.
 Gießprozeß 248.
 Gladstone-Dalescher Ansatz 51.
 Gläser, Auslaugbarkeit 70ff.
 — Erweichungsintervall 12.
 — Lichtabsorptionskurven 67.

- Gläser, Transformationsgebiet 12.
 — Viskosität 12.
 Glanzgold 235.
 Glanzmesser nach Lange 63.
 Glanzpassieren 268.
 Glas, Additivität der Eigenschaften 15.
 — als Kolloid 13.
 — als unterkühlte Lösung 11.
 — Aufbau aus Einzelgläser 14.
 — Energieinhalt 12.
 Glasmehl, als Emailbestandteil 100, 146.
 Glaszustand, Wesen 10ff.
 Gleichgewichte, heterogene 6ff.
 Gold als Emailgrundlage 265.
 Goldemail 62.
 Goldpurpurfarben 127.
 Granitemail 158.
 Graufarbkörper 124.
 Graureihe nach Ostwald 68.
 Grubenschmelz 1.
 Grundemail, Benetzungsfähigkeit 137, 160.
 — borfreies 160.
 — Brennintervall 140.
 — Brennstufen 134.
 — für Gußeisen 15, 142ff.
 — für Stahlblech 15, 132.
 — gemischtes 140.
 — Haftproblem 133ff.
 — Mahlfineinheit 188.
 — Oberflächenspannung 137.
 Grundemailversätze 142.
 Guillochieren 267.
 Gußeisen, emailierfähiges 248.
 — Formgebung 248.
 — Gefüge 247.
 — Reinigung 251.
 — Zusammensetzung 246.
 Gußeisenemailierung 253.
 Gußeinemailierung 246.
 — Fehler 262.
 — Kühlen der Emails 259.
 Gußhaut 251.

 Haarlinien 244.
 Haarrisse 243.
 — in Gußemails 263.
 Haften des Grundemails 133ff.
 Haftkraft, Messung 137.
 Haftoxyde 103ff.
 — Einteilung 135.
 — seltene 138.
 Haftung der Emails auf Nichteisenmetallen 163.
 Hagen-Poiseuillesches Gesetz 191.
 Härte der Emails 21.
 Heizwiderstände 225.
 Herdemailierung 237.
 Hilfsstoffe 89.
 Hilfswerkzeuge beim Brennen 228.

 Hochofenschlacke als Grundemail 139.
 Hookessches Gesetz 43.

 Industriemails, säurefeste 156.
 Inoxydieren 238.
 Irisieren von Gußemail 262.
 Isolierung der Öfen 180.

 Kadmiumgelb 124.
 Kadmiumrot 125.
 Kalifeldspat 96.
 Kalikryolith 107.
 Kaliumoxyd in Emails 93.
 Kaliumsilikofluorid 107.
 Kalkfeldspat 96.
 Kalkulation in Emailierwerken 240.
 Kalziumborat als Rohstoff 100.
 Kalziumfluorid, Brechungsexponent 60.
 Kalziumoxyd in Emails 93.
 Kanaltrockner 183, 210.
 Kaolin als Rohstoff 98.
 Karborundum 176, 259.
 Kegelfallpunkt 30ff.
 Keppelersche Regel 71, 78.
 Kieselsäure, Dielektrizitätskonstante 13.
 — in Emails 89ff.
 Knochenasche als Rohstoff 104.
 Knopfprobe 31.
 Kobaltfarben 127.
 Kobaltoxyd, Färbung durch 65.
 Kobaltoxydul, Handelsmarken 103.
 Kobaltrot 128.
 Kobaltviolett, s. Kobaltrot.
 Köhnsche Pipette 187.
 Kombinationstrübung 58.
 Krater in Gußemails 263.
 Kristallemails 266, 267.
 Kristallisationskerne, Bildung 11.
 — Wachstum 11.
 Kristallisationsvorgang, Kinetik 10ff.
 Kryolith 106.
 Kühlvorgang bei Emails 231.
 Kunstemail 161, 264.
 Kupfer als Emailgrundlage 266.
 Kupferköpfe 211, 230, 244.
 Kupferlegierungen als Emailiergrundlage 266.
 Kupferoxyd, Färbung durch 66.

 Laboratorium in Emailierwerken 239.
 Ladenburg-Stokessches Gesetz 187, 192.
 Lambert-Beersches Gesetz 53.
 Leidenfrostsches Phänomen 171.
 Leitungswiderstand der Emails 49.
 Lepidolith als Rohstoff 99.
 Leuchtemail 159.
 Leukopan 117.
 Leuzit 9.
 Lichteneckersche Mischungsregel 51.

Lithiumoxyd im Email 93.
Liquiduskurve 9.
Lorenz-Lorentzsche Formel 51.
Lösungen, übersättigte, Theorie 10, 57.
Lunker 196, 249.

Maggirot 62.
Magnesiumoxyd in Emails 94, 147.
Magnesiumverbindungen als Stellmittel 193.

Mahlen der Emails 183.
Mahlfeinheit 187.
Majolika, falsche 152.
Majolikaemail 155.
— bleifreies 156.
— chemische Angreifbarkeit 71, 155.
Majolikaemailierung 260.
— falsche 262.
Manganoxyd, Färbung durch 66.
Mangansulfid im Guß 247, 264.
Marmoremail (s. auch Buntmarmor, Netzmarmor, Fleckmarmor) 214.

Materialien, feuerfeste 172ff.
Mattemail 158.
Medianenrechnung nach Zschimmer 40.
Mehrstoffsysteme, Schmelzintervall 7ff.
Meltopax, s. Zirkonoxyd.
microhill 251.
Mikroklin, s. Kalifeldspat.
Mischmaschinen 166.
Mischungsstücke 9.
Mischungsregel 14, 51.
Mobilometer 192.
Monelmetall 183, 208, 227.
Muffelkitt 220.
Muffelofen 218, 255.
— Überwachung 221.
— Wirkungsgrad 221.
Mühlen, Arten 184.
— Ausfütterung 184.
Mullitsteine 178.

Nadelstiche in Gußemails 263.
Nagelrisse, s. Fischschuppen.
Näserpyrometer 178.
Naßpuderverfahren 257.
Naßverfahren beim Gußeisen 253.
Natriumaluminat als Stellmittel 193.
Natriumaluminiumfluorid (s. auch Kryolith) 106.
Natriumantimoniat, wasserhaltiges 117.
Natriumberylliumfluorid 107.
Natriumfluorid, Brechungsexponent 60.
Natriummetaantimoniat 116.
Natriumoxyd in Emails 92.
Natriumsilikofluorid 107.
Natriumsilikotitanat 101, 161.
Natronfeldspat 96.
Neapelgelb 124.

Netzfähigkeit des Emails 33, 137, 160.
Netzmarmor 214.
Netzmittel in Grundemails 160.
Neublau 128.
Neutralisation der Rohware 210.
Nickeloxyd, Färbung durch 66.
Nickeloxydul, Handelsmarken 104.
Nickelplattierung 210.
Nickelsalz, Doppelsalz 210.
— einfaches 210.
Nickelsulfid in Grundemails 104.
Normalweißplatte 64.

Ofenatmosphäre, Fehler durch die 219.
Orthoklas, s. Kalifeldspat.
Opaline, s. Cerdioxyd.
Opan 117.
Opax 111.
Ostwaldsche Farbenlehre 68ff.
Ostwaldscher Halbschattenapparat 62.
Oxydationsmittel 101ff.

Pandermit als Rohstoff 100.
Paßfilter 69.
Pechstein als Rohstoff 99.
Pegmatite 97.
Pemco-Rückstand 187, 188.
Permutanten nach Zschimmer 40.
Perthite 96.
Phonolyth als Rohstoff 100.
Phosphate als Trübungsmittel 104.
Phosphideutektikum 247.
 p_H -Wert 190, 200.
Pinkfarbkörper 127.
Plagioklase 96.
Platin als Emailgrundlage 265.
Poissonsche Konstante 43.
Porigkeit der Emails, Bestimmung 233.
Pottasche als Rohstoff 93.
Puderemail für Gußeisen 153.
— — — Schmelztemperatur 130, 254.
— für Stahlblech 152.
— Verbrauch 256.
— Versätze 153, 155.
Puderhämmer 255.
Pudertische 255.
Pyrometer, thermoelektrische 178.

Quarz als Rohstoff 89ff.
Quarzitsteine 176.

Ränderemail 149, 218.
Randpuder 154, 257.
Rasch-Hinrichsensches Gesetz 50.
Rauchrohrkessel 175.
Rayleighsche Trübungsformel 53.
Reflexionsmesser nach Lange 64.
Refraxmuffel 177.

- Regeneratoren, s. Wärmespeicher.
 Reinigung der Rohware 199, 200.
 Reinigungsbäder für Rohware 200.
 Rekuperatoren, s. Wärmeaustauscher.
 Richten der emaillierten Gegenstände 232.
 Richtwerkzeuge 231.
 Rinmans Grün 128.
 Rittingersches Gesetz 184.
 Ritzhärte der Emails 22.
 Rockwell-Härte, s. Härte.
 Rohremaillierung 238.
 Rohstoffe, Abwägen und Mischen 164ff.
 — feuerfeste 87.
 — Lagerung 163.
 Rohware, Reinigen und Beizen 199ff.
 Rostflecken 217, 253.
 Rostkonstruktionen 227.
 Rotbraunfarbkörper 126.

 Safflor, s. Zaffer.
 Salpeterarten als Rohstoffe 102.
 Sand, Aufschlußgeschwindigkeit 168.
 Sandstrahlgebläse 242.
 — Leistung und Kosten 252.
 Sandstrahlreinigung, Arten 251, 252.
 Sankey-Diagramm, s. Wärmestrombild.
 Säureangriff bei Emailbeurteilung 75.
 Säurebeizung 201.
 Säurekitt 208.
 Säuremesser nach Eyer 206.
 Schamottegut 176.
 Schichtstärken verschiedener Emails 232.
 Schilderemail, Wetterfestigkeit 81.
 Schilderemaillierung 236.
 Schilderpuder 152.
 Schlämmanalyse 187.
 Schlammapparate 187.
 Schlagfestigkeit der Emails 24ff.
 Schlaghärteprüfer 25.
 Schlicker, Ansteifung 192.
 — Auftragfähigkeit 211ff.
 Schmelzbarkeit, Bestimmung 31ff.
 — der Emails 29ff.
 Schmelzfarben 150.
 Schmelzgrund für Gußeisen 143.
 Schmelzintervall 8, 12.
 Schmelzöfen 181.
 Schmelzöfen, Isolierung 181.
 Schmelzpunkt, inkongruent und kongruent 8.
 Schmelztemperatur der Emails 130.
 Schmelzvorgang bei Emails 168ff.
 Schmuckemail 161, 264.
 Schmutzpunkte in Emails 245.
 Schulze-Hardysche Regel 191.
 Schwammigkeit des Gußeisens 249.
 Schwarzgehalt 68, 69.
 Schwarzkörper 123.
 Schwefeleisen im Guß 247, 264.
 Schwefelprobe, Baummannsche 248.
 Schweißfehler 198.
 Seigerungen in Gußeisen und Stahl 196, 204.
 Siebanalyse 187.
 Signalrot, s. Kadmiumrot.
 Silber als Emailgrundlage 266.
 Sillimanitsteine 178.
 Smalte 128.
 Snelliussches Gesetz 50.
 Soda als Rohstoff 92.
 Soliduskurve 9.
 Sonnenblumen 246.
 Spannungen in Emails, Nachweis 48.
 Sparbeizen, s. Beizverzögerer.
 Sperrfilter 69.
 Spezifisches Gewicht, s. Dichte.
 Spezifische Wärme 26.
 Spinelle 122, 123, 128.
 Spritzen von Tanks 214.
 Spritzverfahren nach Meurer und Schoop 237.
 Stahlbleche 193ff.
 Stahlblechemaillierung 193.
 Stahlblech, Fehler im — 196.
 — Fertigungsschema 195.
 — Formgebung 197.
 — Gefüge 194ff.
 — Säureglühen 199.
 — Schweißung 198.
 — Ziehen 198.
 — Zwischenglühen 198.
 Stähle, hitzebeständige 227.
 — säurefeste 208.
 Stahlschrott als Reinigungsmittel 252.
 Stefan-Boltzmannsches Gesetz 173.
 Stellen des Schlickers 192.
 Stellmittel 192.
 Stoffe, glasbildende 89ff.
 — Systeme von 6ff.
 Strontiumoxyd in Emails 94.
 Sulfate im Schmelzvorgang 170.
 Systematik der Emails 84ff.

 Tankemaillierung 237.
 Tauchpuderemaillierung 257.
 Teilchengröße, Einfluß 52.
 Teilstrahlungs-pyrometer 178.
 Temperaturleitzahl 174.
 Temperaturmessung an Emaillofen 178.
 Terrakottageschirr 234.
 Terrar, s. Zirkonoxyd.
 Thenardsblau 128.
 Thermocolorfarben 179.
 Tiefschnittschmelz 2.
 Titandioxyd 59, 78, 118.

Titandioxyd in Farbemails 148.
 Ton als Rohstoff 99.
 — von Vallendar 99.
 Trachit als Rohstoff 99.
 Transparentrot 267.
 Traß als Rohstoff 99.
 Tridymitumwandlung 178.
 Trockenemaillier- (Puder-) Verfahren
 beim Gußeisen 254.
 Trockenmahlen 184, 186.
 Trockenvorgang, Unregelmäßigkeit 215.
 — Wirtschaftlichkeit 217.
 Trocknen des Emailauftrages 214ff.
 — der Rohware 210.
 Trocknung, fehlerhafte 215, 217.
 Trübung, Arten 56ff.
 — der Emails 51.
 — durch Antimonoxyde 112ff.
 — durch Fluoride 57.
 — durch Gasbläschen, Erklärung 60.
 — Einfluß der Korngröße 56.
 — — der Schichtdicke 55.
 — farbige 61ff.
 — Höhe 64.
 — Hysteresis 57, 230.
 — in verschiedenen Spektralbezirken
 120.
 — Kinetik 57.
 — Messung 62.
 Trübungsformeln nach Gurevič, Ku-
 belka-Munk, Rayleigh u. a. 53 ff.
 Trübungsmittel 87, 89, 104.
 — Brechungsexponent 59.
 — Devisenaufwand 121.
 — im engeren Sinn 109ff.
 Tunnelöfen 221ff.
 — Produktion 223, 225.
 — Wirkungsgrad 223, 226.

 Ultrasil 99, 148.
 Umkehr- (Tunnel-) Öfen 222.

 V 26, s. Natriumsilicotitanat.
 Vanadiumpink 127.
 Verdampfung der Oxyde bei der Email-
 schmelze 177.
 Vickers-Härte, s. Härte.
 Viskosimeter 191, 192.
 Viskosität, Bestimmungsmethoden 33,
 191.

Viskosität, Einfluß der Oxyde 33.
 — Größe 12, 33.
 Vollfarbe nach Ostwald 69.
 Vortrübungsmitel 57, 104.

 Waagen 165.
 Wärme, spezifische, der Emails 26.
 Wärmeausdehnung 34.
 Wärmeaustauscher 175ff.
 Wärmefestigkeit, Bestimmung 41.
 Wärmeleitfähigkeit 174.
 Wärmeleitung der Emails 27.
 Wärmerückgewinnung 174ff.
 Wärmespeicher 175ff.
 Wärmestrahlung 173.
 Wärmestrombild der Schmelzanlage 180.
 Wärmeübergang 173.
 Waschen der Rohware nach der Beize
 210.
 Wasserdampf, Fehler durch 219, 244.
 Wasserglas als Rohstoff 100.
 — als Stellmittel 192.
 Wassergrund 246.
 Wasserrohrkessel 175.
 Weber-Fechnersches Empfindungs-
 gesetz 62, 63.
 Weißemail für Gußeisen 150.
 Weißgehalt 55, 62, 69, 129.
 Weißtrübung, Entstehen 51, 52.
 Wichtezahl, s. Dichte.
 Widerstandskoeffizient, thermischer 40.
 Widerstandsthermometer 178.
 Wiederaufkochen bei Grundemails 139.
 Wiegner-Lorenzsches Fallrohr 187.
 Wirkungsfaktoren 15ff.
 Wüstit 202.

 Yield-value 191.

 Zaffer 103.
 Zeiss-Pulfrich-Photometer 62.
 Zellenschmelz 1.
 Zinkfluorid 107.
 Zinkoxyd in Emails 95.
 Zinksulfid 120, 159.
 Zinnoxid 21, 42, 55, 59, 78, 109.
 Zirkonoxyd 59, 111.
 Zugfestigkeit 17.
 Zunder 199, 202, 245.
 Zusätze zu Grundemails 144.

Verlag von Julius Springer / Berlin

Kunststoff-Technik und **Kunststoff-Anwendung**

Fortsetzung der Zeitschriften: Kunstharze und andere plastische Massen, Kunststoff-Verarbeitung, Wiener Kunststoff-Rundschau. — Organ der Fachgruppe Schnitz- und Formerstoffe, des Verbandes der Hersteller von Gebrauchsartikeln aus Kunstharzen und der Technischen Vereinigung der Hersteller typisierter Preßmassen und Preßstoffe E. V.

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten
herausgegeben von

Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs VDCH. VDI, Berlin

Erscheint monatlich einmal. Vierteljährlich RM 3.75; Einzelheft RM 1.50

Chemische Apparatur

Zeitschrift für die Belange des Chemie-Ingenieurs
(Apparate-, Betriebs-, Werkstoff- und Korrosions-Fragen)

Herausgeber:

Dr.-Ing. J. D'Ans, Berlin

Erscheint monatlich zweimal. Vierteljährlich RM 4.50; Einzelheft RM —.90

Österreichische Chemiker-Zeitung

Geleitet von

E. Baroni

Erscheint monatlich einmal in Doppelheften.
Vierteljährlich RM 3.—; Doppelheft RM 1.50
(Verlag von Julius Springer - Wien)

Zentralblatt für Werkstofforschung

Herausgegeben von

Prof. Dr.-Ing. E. Siebel

Präsident des Staatl. Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem

Erscheint etwa in monatlichen Heften, die zu Bänden von etwa 480 Seiten
vereinigt werden. Jährlich erscheint etwa ein Band.

Jeder Band RM 48.—

Z u b e z i e h e n d u r c h j e d e B u c h h a n d l u n g

Glastechnische Fabrikationsfehler. Von Dr. phil. **Hans Jeben-Marwedel**, Gelsenkirchen. Herausgegeben mit Unterstützung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft E. V. Mit 441 Abbildungen und einer mehrfarbigen Tafel. X, 295 Seiten. 1936. RM 45.—; gebunden RM 48.60

Eine Technologie, die auf die Eigenschaften des Glases aufbaut, die seiner Fabrikation Schwierigkeiten machen. Sie verbindet die Ergebnisse der Wissenschaft mit den Erfahrungen der Praxis und ist durch besonders reiche Bebilderung leicht faßlich.

Glastechnische Tabellen. Physikalische und chemische Konstanten der Gläser. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten. Mit besonderer Unterstützung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft E. V. herausgegeben von Prof. Dr. **Wilhelm Eitel**, Berlin, Prof. Dr. **Marcello Pirani**, Berlin, und Prof. Dr. **Karl Scheel**, Berlin. Mit zahlreichen Textfiguren. XII, 714 Seiten. 1932.

RM 145.—; gebunden RM 149.80

Behandelt im ersten Teil die glasbildenden Systeme, im zweiten Teil, der eigentlichen Datensammlung, die physikalischen Eigenschaften und die Konstanten der chemischen Widerstandsfähigkeit, während der dritte Teil die Zusammensetzungen der untersuchten Gläser enthält.

Die Rohstoffe der Feinkeramik, ihre Aufbereitung und Verarbeitung zu Massen und Glasuren. Von Dipl.-Ing. Dr. phil. **William Funk**, Betriebsdirektor an der Staatlichen Porzellanmanufaktur zu Meißen. Mit 69 Textabbildungen. IV, 334 Seiten. 1933. Gebunden RM 24.50

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. 1929. (Verlag von Julius Springer-Wien.) Gebunden RM 39.—

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von Prof. Dr. **Walther A. Roth**, Braunschweig, und Prof. Dr. **Karl Scheel**, Berlin. Mit einem Bildnis. In zwei Teilen. XIX, 1695 Seiten. 1923. Gebunden RM 95.40

Erster Ergänzungsband. X, 919 Seiten. 1927. Gebunden RM 102.60

Zweiter Ergänzungsband.

Erster Teil. VIII, 506 Seiten. 1931. Gebunden RM 67.50

Zweiter Teil. XIV, 1201 Seiten. 1931. Gebunden RM 169.—

Dritter Ergänzungsband.

Erster Teil. VIII, 734 Seiten. 1935. Gebunden RM 108.—

Zweiter Teil. VIII, 1080 Seiten. 1935. Gebunden RM 162.—

Dritter Teil. XVI, 1225 Seiten. 1936. Gebunden RM 188.—

(Jeder Band ist einzeln käuflich. Bandteile werden nicht einzeln abgegeben.)
