

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 29.

Ueber die Beurtheilung von Email und der Schmelzbarkeit der Silicate.

Von Dr. E. Kochs und Dr. F. Seyfert.

Bislang war das Email für den Chemiker ein Gegenstand, über den er, auch nach einer ausführlichen Analyse, selten ein sicheres Urtheil abgeben konnte. Die prozentische Zusammensetzung eines solchen geschmolzenen und wieder erstarrten Silicates gewährt keinen tieferen Einblick in die Verhältnisse, in denen die einzelnen, oft sehr zahlreichen Bestandtheile mit einander verbunden sind. Der Chemiker ist, wenn er ein Email, das Mängel zeigt, verbessern soll, auf zeitraubende Versuche angewiesen, es bleibt ihm nichts anderes übrig als tastend zu probiren, ob durch geeignet erscheinende Zusätze sich der Fehler der vorgelegten Probe vermindern oder ganz beheben lässt. Diese Unsicherheit in der Beurtheilung derartiger gewerblicher Erzeugnisse zieht sich auch durch die einschlägige Fachlitteratur; man findet zur Herstellung von Email, Glasuren und Glasflüssen bislang allermeist nur Recepte angegeben, ohne dass schlagende Gründe dafür angeführt werden, warum die Bestandtheile in den bezeichneten Verhältnissen zu mischen sind oder warum gewisse Abänderungen vorgenommen werden dürfen.

Nachdem uns wiederholt Proben von Email mit mangelhaften Eigenschaften zur Begutachtung vorgelegen haben und wir dabei zu der Ansicht gekommen sind, dass für den Chemiker erst noch ein Standpunkt gewonnen werden muss, von dem aus nach einer Analyse ohne weiteres ein begründetes Urtheil über Email, wenigstens nach einer Richtung hin, abgegeben werden kann, haben wir es unternommen, mit einer in Folgendem angegebenen Abänderung der Berechnung, den bereits für die Beurtheilung von feuerfesten Materialien gültigen Feuerfestigkeits- oder Schmelzbarkeits-Quotienten in die Technik einzuführen.

Bekanntlich liegt diesem Maassstabe für die Beurtheilung feuerfester Materialien das von Richters aufgefundene Gesetz über die Schmelzbarkeit der Thonarten zu Grunde, das von C. Bischof für die Praxis verwendbar gemacht worden ist. Als Maassstab für die Feuerfestigkeit eines Thones wird er-

mittelt, wieviel Thonerde auf eine gewisse Menge oder auf 1 Theil der Flussmittel und wieviel Kieselsäure auf 1 Theil Thonerde kommt. Berechnet man aus der Analyse eines Thones das Flussmittel-Verhältniss und das Kieselsäure-Verhältniss und dividirt man mit letzterem in den Zahlenwerth des Flussmittel-Verhältnisses, so erhält man einen Quotienten, der den Grad der Schwerschmelzbarkeit erkennen lässt: den Feuerfestigkeits- oder Schmelzbarkeits-Quotienten.

Dieselbe Rolle, die in einem Thone der Gehalt an Aluminiumoxyd spielt, in der Weise, dass von der Menge der Thonerde die Feuerfestigkeit eines thonerdehaltigen Gemisches abhängt, kommt der Thonerde auch noch in Gemischen zu, die keineswegs mehr feuerfest, sondern mehr oder weniger leicht schmelzbar sind. Wird beispielsweise geschmolzenem, leichtflüssigem Glase Thonerde zugeschüttet, so macht sich ein Zähwerden oder Starrwerden des Glasflusses bemerklich, sobald die Thonerde sich darin aufgelöst und chemische Verbindungen gebildet hat. Es liegt also Grund genug vor, die Anwendung des Schmelzbarkeits-Quotienten auch auf andere glasähnliche Flüsse zu versuchen.

Nun ist die Berechnung der Feuerfestigkeits-Quotienten, wie sie C. Bischof für 7 Klassen feuerfester Thone aufgestellt hat, keineswegs so einfach, wie es nach der oben gegebenen kurzen Erläuterung den Anschein hat. Zunächst ist für die Zusammensetzung eines jeden Thones eine chemische Formel aufgestellt worden, und zwar auf Grund der Sauerstoffmengen, die der Thonerde, der Kieselsäure und den Flussmitteln zukommen. Dabei findet die ältere chemische Theorie mit ihrer Schreibweise Anwendung. Diese Berechnungsweise, wonach das Verhältniss zwischen dem Sauerstoffgehalte der Basen und demjenigen der Kieselsäure ermittelt wird, ist bekanntlich im Hüttenfache üblich, wo die Schmelzbarkeit der Beschickung eines Ofens mit der Silicirungsstufe oder dem Silicirungsgrade der Materialien in Beziehung gesetzt wird. Hier darf als bekannt vorausgesetzt werden, wie schwierig es ist, für die Zusammensetzung eines Silicates, wie es in einem Email oder in einem Glasflusse

geboten wird, eine chemische Formel zu gewinnen und wie sehr man sich bemüht hat, um beispielsweise für die Zusammensetzung verschiedener Gläser chemische Formeln aufstellen zu können, aus denen sich die Eigenarten eines Glases erklären oder vorhersagen liessen. Die Schwierigkeiten, hier zu chemischen Formeln zu gelangen und durch diese zu einer Erklärung der Thatsachen, sind so unüberwindlich geblieben, dass die einschlägige Fachliteratur die oben berührte schwache Seite behalten hat.

gleichs halber die Quotienten, die C. Bischof für sieben Klassen feuerfester Thone aufgestellt hat, nach der neuen Weise berechnen. Zuvor ist zu berücksichtigen, dass die von Bischof aufgeföhrten Analysen der Normalthone ausser den feuerfesten Bestandtheilen noch einen Glühverlust enthalten, der von 8,66 Proc. bis auf 17,78 Proc. steigt. Wird der nicht feuerfeste Bestandtheil der Normalthone ausgeschieden, so berechnet sich folgende, feuerfeste Zusammensetzung der Normalthone:

	Klasse I	Klasse II	Klasse III	Klasse IV	Klasse V	Klasse VI	Klasse VII
	in Proc.						
Thonerde	44,598	44,689	39,650	40,867	39,325	31,074	30,783
Kieselsäure, einschliesslich Sand .	53,857	52,968	56,589	54,193	53,102	64,426	64,003
Magnesia	0,23	0,44	0,47	0,38	1,24	0,60	0,82
Kalk	0,23	0,09	0,77	0,45	0,18	1,08	0,79
Eisenoxyd	0,57	1,04	2,05	2,92	2,58	2,23	2,07
Kali	0,52	0,77	0,47	1,19	3,57	0,59	1,53

Um auch der Unbequemlichkeit zu entgehen, auf eine nicht mehr geläufige, chemische Schreibweise zurückgreifen zu müssen, haben wir daher versucht, für die Berechnung des Schmelzbarkeitsquotienten eines Silicates, zunächst eines solchen, wie es das Email ist, eine leicht zugängliche Grundlage zu schaffen. Zu dem Zwecke haben wir die Berechnung des Flussmittelverhältnisses und des Kieselsäureverhältnisses dahin abgeändert, dass die Menge eines jeden einzelnen Bestandtheiles, das ist seine mittels Analyse erhaltene Procentzahl, durch das Molekulargewicht desselben Bestandtheils oder derselben chemischen Verbindung dividirt wird und dass dann mit Hülfe aller so gewonnenen Zahlengrössen jene Verhältnisse berechnet werden. Die Bestandtheile werden nicht erst zu Salzen gruppiert, um eine chemische Formel aufstellen zu können, sondern es wird nur gerechnet, und zwar mit Molekülen oder Molekelmengen der Bestandtheile, sie mögen als Verbindungen oder als Elemente bestimmt worden sein. Das Flussmittelverhältniss besagt dann: Auf 1 Molekel der Flussmittel kommt eine gewisse Anzahl Molekülen Thonerde. Das Kieselsäureverhältniss drückt aus: Auf 1 Molekel Thonerde kommen so und so viele Moleküle Kieselsäure. Dividirt man nun die Zahl, die das Flussmittelverhältniss ausdrückt, durch diejenige Zahl, die sich für das Kieselsäureverhältniss ergeben hat, so erhält man den Schmelzbarkeitsquotienten, weitaus leichter und richtiger demnach, als auf dem Umwege durch chemische Formeln, die zudem meistens sehr zweifelhafter Natur sind. Die den Quotienten ausdrückende Zahlengrösse ist eine Verhältnisszahl. In Folge dessen dürfen wir hier des Ver-

Hieraus ergeben sich nun Quotienten, die etwas niedriger als Bischof's Quotienten ausfallen, aber keineswegs wird die Reihenfolge geändert.

Quotienten

Klasse	nach älterer Berechnungsweise	Mit Hülfe der Molekulargewichte berechnet
I	13,95	11,209
II	9,49	7,765
III	4,21	3,641
IV	3,95	3,064
V	2,37	1,908
VI	1,86	1,601
VII	1,64	1,355

Übrigens kommen für unsere Zwecke diese Quotienten zunächst nicht als Unterscheidungsmerkmale für einzelne Klassen von feuerfestem Thon in Betracht, sondern nur in ihrer Gesamtheit, indem sie sämmtlich beweisen, dass für Materialien, deren Schmelzbarkeit so gering ist, dass sie noch als feuerfest anzusehen sind, sowohl der auf ältere als der auf neue Art berechnete Schmelzbarkeitsquotient erheblich grösser als 1 bleibt. Die Quotienten derjenigen Materialien, auf die es uns weiterhin ankommt, zeigen nicht einen gewissen Grad von Feuerfestigkeit an, sondern vielmehr von Schmelzbarkeit. Diese Quotienten bleiben echte Brüche, sind also stets kleiner als 1.

Allgemein wird in der Technik ein Maassstab benutzt, um hohe Temperaturen abzuschätzen, der unter dem Namen der „Segerkugel“ bekannt ist. Diese machen die Höhe einer Ofen- oder Flammentemperatur dadurch sichtbar, dass Mineralstoffe, die in bestimmten Verhältnissen mit einander gemischt sind, zusammenschmelzen. Diese Pyroskope bestehen aus fein gemahlener Porzellanglasur, welcher steigende Mengen Thonerde und

Kieselsäure beigemischt sind, so dass die pyramiden- oder tetraederförmigen Körper, die fortlaufend nummerirt sind, von Nummer zu Nummer schwerer schmelzen. Seger hat zunächst 45 Nummern hergestellt. Die ersten 30 Kegel zeigen Ofentemperaturen an, wie sie in der Thonwarenindustrie bis zum Garbrand des Porzellans gebraucht werden; die nächsten 10 Nummern sind für die Öfen der Glas- und der Eisenindustrie bestimmt, und die letzten 10 Nummern dienen der Prüfung von Thon auf Feuerfestigkeit. Für diese letzten Nummern, und zwar von Kegel 26 an, hat Seger auch die entsprechende Klasse aus der Reihe der feuerfesten Thone Bischof's bezeichnet. Ferner hat Seger für jede Nummer der Pyroskope die Mischungsverhältnisse, eine die chemische Zusammensetzung veranschaulichende Formel und wo möglich die Schmelztemperatur angegeben.

Nummer 1 ist gemischt aus Quarzsand, Marmor, Eisenoxyd und Feldspath. Von dieser Nummer leiten sich die zehn leicht schmelzbaren Kegel 01 bis 010 ab, indem $\frac{1}{2}$ Äquivalent Kieselsäure durch $\frac{1}{2}$ Äquivalent Borsäure ersetzt wird, so dass der Borsäuregehalt von Nummer zu Nummer um 0,05 Äquivalent steigt, während der Kieselsäuregehalt um die gleiche Anzahl Äquivalente abnimmt. Andererseits leiten sich von Kegel 1 die Nummern 2 bis 34 ab, indem der Masse 1 steigende Mengen von feuerfestem Zettlitzer Thon, der nach Bischof ein Muster der Kaoline ist (Klasse II), und steigende Mengen von Kieselsäure zugesetzt werden, während weiterhin der Zusatz des Flussmittels, Eisenoxyd, unterbleibt. Kegel 35 ist unvermischter Zettlitzer Thon.

Wir haben für die Segerkegel aus der chemischen Formel die procentische Zusammensetzung berechnet, daraus das Kieselsäure- und das Flussmittelverhältniss und den Schmelzbarkeitsquotienten, wie aus der nebenstehenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, dass der Schmelzbarkeitsquotient mit dem Thonerdegehalte steigt und fällt. Das bestätigt besonders eine Unregelmässigkeit in der Reihe wie No. 4. Hier beginnen die Kegel ohne Zusatz von Eisenoxyd, und der Thonerdegehalt schnellt höher hinauf als er in den folgenden Nummern 5 und 6 sich hält. An No. 4 schliesst sich richtiger Nummer 7 an, vorausgesetzt, dass die Zusammensetzung der fraglichen Kegel durch die chemische Formel genau genug ausgedrückt war. Unter der nämlichen Voraussetzung ist auch No. 27 als Unregelmässigkeit in der Reihe zu betrachten, der Kegel schmilzt erheblich schwerer als No. 28. Was das Fluss-

mittelverhältniss in den Segerkegeln betrifft, so kommt in den leicht schmelzbaren Nummern 010 bis 001 auf 1 Molekel Flussmittel 0,18—0,24 Mol. Al_2O_3 . In Kegel 1 beträgt diese Menge 0,25 Mol. Al_2O_3 und sie steigt bis auf 7,0 Mol. Al_2O_3 in Kegel 26. In Kegel 27 entfallen auf 1 Mol. Flussmittel 20,2 Mol. Al_2O_3 ; in den Nummern 28—34 schwankt das Verhältniss: es kommen 17,27 bis 20,96 Mol. Al_2O_3 auf 1 Molekel Flussmittel.

Seger-Kegel No.	Thonerdegehalt Proc.	Schmelzpunkt Grad C.	Schmelzbarkeits-Quotient
010	8,16	960	0,0152
09	8,17	979	0,0154
08	8,18	998	0,0155
07	8,19	1017	0,0161
06	8,20	1036	0,0163
05	8,19	1055	0,0164
04	8,22	1074	0,0172
03	8,23	1093	0,0174
02	8,25	1112	0,0177
01	8,26	1131	0,0182
Schmelztemp. schätzungsweise			
1	8,27	1150	0,0187
2	11,20	1179	0,0359
3	12,70	1208	0,0477
4	14,23	1237	0,0625
5	12,11	1266	0,0493
6	12,52	1295	0,0601
7	12,77	1323	0,0700
8	12,97	1352	0,0797
9	13,10	1381	0,089
10	13,26	1410	0,101
11	13,45	1439	0,120
12	13,60	1468	0,140
13	13,71	1497	0,160
14	13,77	1526	0,179
15	13,89	1555	0,212
16	13,97	1584	0,240
17	14,03	1613	0,270
18	14,09	1642	0,314
19	14,14	1671	0,346
20	14,19	1700	0,397
21	14,22	—	0,450
22	14,25	—	0,496
23	14,28	—	0,539
24	14,30	—	0,610
25	14,32	—	0,665
26	14,34	—	0,703
27	14,46	—	2,024
28	14,20	—	1,707
29	17,11	—	2,572
30	21,54	—	2,877
31	24,75	—	3,972
32	29,06	—	4,381
33	35,24	—	5,684
34	39,41	—	6,943
35	44,69	—	7,765

Die Kieselsäure bewegt sich in ihrem Verhältnisse zu den Flussmitteln, was die leichtschmelzbaren Nummern betrifft, innerhalb enger Grenzen: auf 1 Mol. Flussmittel kommen 2,06 bis 3,16 Mol. SiO_2 . Von Kegel 1 an steigen aber diese Mengen stark,

und zwar bis Kegel 26 einschliesslich von 3,3 Mol. auf 70,3 Mol. SiO_2 . In Kegel 27 entfallen auf 1 Mol. Flussmittel sogar 202,4 Moleküle SiO_2 ! In den Nummern 28 bis einschliesslich 31 bleiben die Kieselsäuremengen auch sehr hoch, fallen aber wieder von 178 Molekülen auf 103 Mol., und in Nummer 32, 33 und 34 weiter von 72,3 Mol. auf 44,4 Mol. SiO_2 .

Das Kieselsäureverhältniss hält sich in den leichtschmelzbaren Kegeln ebenfalls in engen Grenzen: auf 1 Mol. Al_2O_3 kommen 11,66—13,17 Mol. SiO_2 . In Nummer 1 erhöht sich die Kieselsäuremenge auf 13,3 Mol. SiO_2 , sinkt in No. 2 auf 10 Mol., in No. 3 und 4 auf 8,9 und 8,0 Mol. und steigt in No. 5 wieder auf 10 Mol. SiO_2 , ein Verhältniss, das bis No. 28 einschliesslich dasselbe bleibt. Von No. 29 an entfallen auf 1 Mol. Al_2O_3 wieder geringere Mengen SiO_2 , sie sinken von 8,15 Mol. auf 2,53 Mol. in No. 34.

Für die oben angeführten 7 Klassen feuerfesten Thons stellen sich die in Rede stehenden Verhältnisse, wie folgt, heraus: Auf 1 Molekel Flussmittel kommen höchstens 47,2 Mol. SiO_2 , mindestens 10,06 Mol. SiO_2 , auf 1 Molekel Flussmittel kommen höchstens 23,0 Mol. Al_2O_3 , mindestens 4,38 Mol. Al_2O_3 , auf 1 Molekel Thonerde kommen höchstens 3,5 Mol. SiO_2 , mindestens 2,0 Mol. SiO_2 .

Die Stellung dieser Thonklassen zu den Pyroskopen ist nach Seger und nach unseren Schmelzbarkeitsquotienten die folgende:

Seger- kegel No.	Schmelzbarkeits- quotient	Klasse feuerfester Thon.	Schmelzbarkeits- quotient
26	0,703	VII	1,355
27	2,024	—	—
28	1,707	VI	1,601
29	2,572	—	—
30	2,877	V	1,908
31	2,972	—	—
32	4,381	IV	3,064
33	5,684	III	3,641
34	6,943	—	—
35	7,765	II	7,765

Hierbei ist zu beachten: Zur Berechnung der Quotienten war bei den Thonen eine vollständige Analyse verwendbar, bei den Segerkegeln eine chemische Formel. Durch eine bestimmte Temperatur kann die Schmelzbarkeit der Pyroskope schon von No. 21 an nicht mehr festgelegt werden, zuletzt ist das bei Kegel 20 mit 1700°C . geschehen, doch wird diese Temperatur von anderer Seite $170-190^{\circ}$ niedriger geschätzt. Daher wird Niemand eine ganz genaue Übereinstimmung zwischen Pyroskop und Thonklasse verlangen können, mithin auch nicht zwischen den berechneten Schmelzbarkeitsquotienten. Immer-

hin zeigt sich bei Nummer 28, 31 in Übergang zu 32 und 34 in Übergang zu 35 eine augenfällige Übereinstimmung. Wenn wir nun eine lange Reihe Schmelzbarkeitsquotienten aufstellen könnten, die der Reihe der Pyroskope parallel läuft und ebenso gleichmässig ansteigt, obwohl das Flussmittel- und das Kieselsäureverhältniss bedeutenden Veränderungen unterliegen, und wenn wir endlich für Gemische mit Zettlitzer Kaolin (Pyroskop 28—34), die den feuerfesten Thonen praktisch entsprochen haben, trotz ganz anderer Flussmittel- und Kieselsäureverhältnisse wiederum Quotienten aufstellen könnten, die mit den Quotienten für die feuerfesten Thonklassen übereinstimmen, so dürfte der Beweis für die Richtigkeit unseres rechnerischen Verfahrens erbracht sein.

Obige Reihe der von uns berechneten Quotienten setzt sich in absteigender Linie fort. Wir haben dazu bekannte Analysen gewöhnlicher Erzeugnisse benutzt, und die folgenden Beispiele zeigen, dass dem aus der Praxis bekannten Grade ihrer Feuerfestigkeit die berechneten Quotienten entsprechen.

	Schlacken.	Quotient
Eisenhohofenschlacke	—	0,008
Kupferhohofenschlacke	—	0,003
Thomaseisenschlacke (Durchschnitt vieler Analysen)	—	0,002
Bleihohofenschlacke	—	0,002

	Glasuren.
Glasur für Töpfereien	0,007
Ofenkacheln	0,003

	Glas.
Jenaer Glas (alkalifrei)	0,0027
Pressglas	0,0002
Böhmisches Glas (Kali-Kalk-Glas)	0,00004
desgl.	0,00002
Pressglas, fehlerhaft weich	0,00001

Man sieht, so klein die gewonnenen Zahlengrössen sind, sie lassen doch noch wichtige Unterschiede deutlich erkennen.

Was nun Email betrifft, so hatten wir unter anderen zwei Proben zur Begutachtung erhalten, die, wie folgt, zusammengesetzt waren:

	Probe I.	Proc.
Kieselsäure (SiO_2)	—	48,05
Kaliumoxyd (K_2O)	—	5,20
Natriumoxyd (Na_2O)	—	16,22
Aluminiumoxyd (Al_2O_3)	—	14,91
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	—	0,67
Calciumoxyd (CaO)	—	1,00
Magnesiumoxyd (MgO)	—	0,24
Zinnoxyd (SnO_2)	—	7,85
Kobaltoxydul (CoO)	—	0,11
Schwefelsäure (SO_3)	—	0,04
Borsäure (B_2O_3)	—	0,62
Fluor (Fl)	—	5,09

Auf 1 Mol. Flussmittel kommen 0,22 Mol. Thonerde
— 1 — — — — 1,19 — Kieselsäure
— 1 — Thonerde — — 5,53 — Kieselsäure
Der Schmelzbarkeits-Quotient beträgt 0,039.

Probe II.	Proc.
Kieselsäure (SiO_4)	59,35
Kaliumoxyd (K_2O)	8,68
Natriumoxyd (Na_2O)	12,80
Aluminimumoxyd (Al_2O_3)	9,20
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	0,62
Calciumoxyd (CaO)	4,29
Magnesiumoxyd (MgO)	0,20
Zinnoxyd (SnO_3)	2,43
Kupferoxyd (CuO)	0,43
Kobaltoxydul (CoO)	0,28
Schwefelsäure (SO_3)	0,28
Borsäure (B_2O_3)	1,24
Fluor (Fl)	0,20
Auf 1 Mol. Flussmittel kommen 0,21 Mol. Thonerde	
1 - - - - - 2,27 - Kieselsäure	
- 1 - Thonerde - 10,80 - Kieselsäure	
Der Schmelzbarkeits-Quotient beträgt 0,019.	

Da uns die eingesandten 2 Proben Email als unverwendbar bezeichnet worden waren, ohne dass wir jedoch nähere Angaben über die Unbrauchbarkeit erhielten, und da ferner die Aufgabe gestellt war, aus den Proben brauchbare Grundmaillen oder Grundmassen herzustellen, so nahmen wir — wohl mit Recht — an, dass das Verhalten der Proben in der Schmelzhitze mangelhaft und die Schmelzbarkeit entweder zu gering oder zu gross war.

Grundmasse oder Grund-Email heisst der erste Überzug, den das eiserne Geschirr beim Emailiren erhält. Diese Grundmasse muss vor Allem möglichst nachgiebig gegen das Verhalten des Eisens bei grossen Temperaturschwankungen sein, also einen Ausdehnungscoefficienten besitzen, der demjenigen des Eisens möglichst nahe kommt. Am geringsten würde diese Annäherung werden, wenn die unmittelbar auf dem Eisen ruhende Schicht die Zusammensetzung gewöhnlichen Glases hat. Glas hat den Ausdehnungscoefficienten 0,0000085, für Eisen beträgt er 0,000012. Eine grössere Annäherung haben Glasflüsse gezeigt, die viel Blei oder Zinn enthielten. Der Ausdehnungscoefficient dieser Metalle ist grösser als derjenige des Eisens. Auch Glasflüsse mit viel Borax haben sich dehnsamer gezeigt. Daher waren von Anfang an bleihaltige Grundmassen in Gebrauch gekommen, stets hat man Borax bei der Herstellung beibehalten. Bei den zuerst bekannt gewordenen Verfahren ist darauf geachtet worden, dass die Grundmasse auf dem Eisen in der Hitze eine teigige, halbgeschmolzene Beschaffenheit behielt, nicht ganz zum Schmelzen kam, oft wurde sie nur gefrittet. Der zweite Überzug, die Deckmasse, wurde dagegen vollständig zum Schmelzen gebracht; sie kommt in ihrer Leichtschmelzbarkeit einem Glase nahe. Weil man die Grundmasse nicht dünnflüssig werden liess, konnte auch während des Einbrennens des Emails bei heller Rothgluth nicht leicht der Überzug vom Geschirr abfließen. Anfangs hatte man es bei der Herstellung des email-

irten Geschirrs nur mit Gusseisen zu thun, seltener mit Schmiedeeisen, erst später mit Eisenblech. Letzteres hat einen erheblich grösseren Ausdehnungscoefficienten als Guss-eisen. So verschieden wie das verarbeitete Metall und das angewendete Verfahren, so verschieden ist auch die Zusammensetzung der Grundmassen.

Wir konnten aus einigen Angaben in der Fachlitteratur über die Herstellung und die Zusammensetzung von brauchbarem Email Folgendes ermitteln.

a) Grundmasse, nach älterem Recept noch mit Bleiweiss hergestellt, die beim Einbrennen von teigiger, halbgeschmolzener Beschaffenheit sein soll. Thonerdegehalt 6,6 Proc. Schmelzbarkeitsquotient 0,0340.

b) Grundmasse, mit Feldspath und Borax hergestellt, frei von Blei und Zinn, der ebenfalls eine teigige, halbgeschmolzene Beschaffenheit ertheilt werden soll. Thonerdegehalt 10,7 — 13,1 Proc. Schmelzbarkeitsquotient 0,0565 bis 0,0901.

c) Grundmasse, mit Feldspath und Borax hergestellt, frei von Blei und Zinn, nicht nur für Gusseisen sondern auch für Schmiedeeisen bestimmt. Sie wird mit der Deckmasse, die keinen Zusatz von Thon enthält, gleichzeitig eingearbeitet. Thonerdegehalt der Grundmasse 15 Proc. Schmelzbarkeitsquotient 0,1178.

d) Grundmasse mit Borax und Flusspath hergestellt, frei von Blei und Zinn. Sie wird gewöhnlich noch mit Thonbrei gemischt, bevor sie aufgetragen wird und erscheint beim Einbrennen nur gesintert. Vor dem Thonzusatz enthält sie 5,5 Proc. Thonerde. Schmelzbarkeitsquotient 0,0189. Diese Zahl wird in Folge des Thonzusatzes zweifellos höher.

e) Grundmasse aus neuerer Zeit, wesentlich aus Feldspath, Borax, Quarz und Flusspath ohne Zusatz von Thon hergestellt, frei von Zinn und Blei, mit verhältnissmässig hohem Gehalt an Flussmitteln. Thonerdegehalt, aus dem Feldspath stammend, etwa 5 Proc. Schmelzbarkeitsquotient 0,008.

f) Deckmasse. Diese wird ausnahmsweise thonerdehaltig, wenn zu ihrer Herstellung Feldspath benutzt worden ist. Für eine solche Deckmasse, die aus Borax, Feldspath, Quarz zu gleichen Theilen und aus Flusspath hergestellt wird, durch eine geringe Menge Kobalt blau gefärbt wird und etwa 4 Proc. Thonerde enthält, berechnete sich ein Schmelzbarkeitsquotient 0,0047.

Meistens werden die Deckmassen aus Quarzmehl, Borax, Zinnoxyd (das theilweise durch Bleiweiss ersetzt werden kann), Soda, Kalisalpeter und Magnesiumcarbonat hergestellt. In letzter Zeit ist auch Kryolith dazu genommen worden. Das Deckemail

wird dann ärmer an Kieselsäure und möglicherweise tritt die Thonerde als Aluminat auf.

g) Email, das Grundmasse und Deckmasse zugleich ist und daher in einem einzigen Auftrage auf Blech von Flusseisen oder Stahl befestigt werden kann, war wesentlich aus Feldspath, Borax, Quarz, etwas Flusspath, geringen Mengen Soda, Salpeter und sehr geringen Mengen Metall hergestellt. Bei einem Thonerdegehalte von 6—7 Proc. berechnete sich der Schmelzbarkeitsquotient zu 0,015 bis 0,019. Während des Einbrennens dringen noch aufgestäubte Metallsalze in die Masse und setzen den Quotienten wahrscheinlich um ein Kleines herab.

Die angeführten Beispiele lassen einen Unterschied zwischen Grundmasse und Deckmasse darin erkennen, dass es der letzteren an Verbindungen der Kieselsäure mit Thonerde in der Regel fehlt, dass sie also viel leichter schnellbar ist.

Kommen wir nun auf unsere beiden Proben Email zurück, so ist zuzugeben, dass die Brauchbarkeit von mancherlei Umständen abhängt, die sich der Beurtheilung entziehen (Emailfir-Verfahren, Ofenhitze, Art des zu emaillirenden Metalls), wir sind nunmehr aber im Stande, sie wenigstens hinsichtlich ihrer Schmelzbarkeit zu beurtheilen. Wir wollen diese nicht einfach zusammengesetzten Silicate benutzen, um zu zeigen, wie die Schmelzbarkeit beeinflusst und rasch geregelt werden kann durch Vorausberechnung. Eine dem älteren Emailfirverfahren entsprechende, für eine Grundmasse passende Schmelzbarkeit findet sich allenfalls bei Probe I, Probe II erscheint zu leicht schmelzbar.

Die Zusammensetzung von II wäre durch geeignete Zuschläge derart abzuändern, dass die Schmelzbarkeit einem Quotienten entspricht, wie er sich für eine der oben angeführten Grundmassen a—d hat berechnen lassen.

Zum Beispiel wird die Schmelzbarkeit, dem Quotienten 0,050 möglichst entsprechend, geringer, wenn je 100 Gewichtstheile der Probe II mit mindestens 5 und höchstens 6 Theilen (genauer 5,7) Thonerde gemischt werden, oder wenn sie mit 10 Theilen Thonerde nebst 35 Theilen Quarzpulver gemischt werden.

Soll Probe I die gleiche, geringere Schmelzbarkeit erhalten, so dürfen auf 100 Gewichtstheile etwa 2 Theile (genauer 1,8) Thonerde zugesetzt werden, oder 2 Gewichtstheile Thonerde nebst 2 Theilen Quarzpulver.

Wenn verlangt würde, die Silicate strengflüssig, etwa einem Quotienten 0,15 entsprechend zu machen, so wären von Probe I zu mischen 55 Theile mit 15 Theilen Thonerde

nebst 30 Theilen Quarzpulver (Quotient 0,147) und von Probe II 55 Theile mit 15 Theilen Thonerde und 30 Theilen Quarzpulver (Quotient 0,153).

Nachdem der Grad der Schmelzbarkeit festgesetzt worden ist, bleibt aber noch zu erwägen, wie weit die chemische Zusammensetzung des vorliegenden Materials derjenigen bereits entspricht, die das herzustellende Silicat haben soll. Das Wesentliche an der chemischen Zusammensetzung derjenigen Stoffe, deren Schmelzbarkeitsquotient grösser als 1 ist, der Thonarten, ist das Verhältniss von Thonerde zu Kieselsäure oder wie viel Gewichtstheile Kieselsäure auf 1 Theil Thonerde kommen. Die übrigen Bestandtheile, die Flussmittel, fallen so wenig ins Gewicht, dass ihnen eine grössere Bedeutung erst bei dem Verhalten der Thone im Feuer zufällt. Von diesen Beimengungen abgesehen, besteht feuerfester Thon erfahrungsgemäss aus Kieselsäure und Thonerde, die sich dem Gewicht nach wie 1,748 : 1 oder wie 2,000 : 1 oder wie 2,621 : 1 bis höchstens 3,5 : 1 verhalten können.

Demnach wird, wenn es darauf ankommt, einer zu leicht schmelzenden Mischung, wie Email I und Email II, lediglich einen höheren Schmelzbarkeitsquotienten zu verleihen, indem Quarzpulver und Thonerde zugesetzt werden, das Verhältniss, in dem diese Zusätze zu einander stehen, jene Verhältnisse nicht überschreiten dürfen.

Was die chemische Zusammensetzung der oben angeführten, als Muster dienenden Grundmassen anlangt, so berechneten wir, dass auf 1 Molekel Thonerde kommen mindestens etwa 4,5 Mol. Kieselsäure, meistens aber viel grössere Mengen, bis zu 10, 12 und 19 Mol. Kieselsäure. Für eine thonerdehaltige Deckmasse berechneten sich auf 1 Mol. Thonerde 17 Mol. Kieselsäure.

Hieraus ist zu ersehen, dass ein Deckemail oder eine Emailleglasur, so wie eine Grundmasse zu den sauren Silicaten gehören, dass aber eine Grundmasse vielleicht nicht so sauer gehalten zu werden braucht, wie eine Emailleglasur.

Es kann sich also darum handeln, ein Silicat, das verbessert werden soll, in seiner wesentlichen Zusammensetzung zu erhalten oder darum, gleichzeitig der zu erzielenden Mischung eine zweckmässigere Zusammensetzung zu ertheilen, die dadurch bedingt wird, dass die Kieselsäure zu den Basen, zunächst nur zur Thonerde, in einem bestimmten Verhältnisse stehen soll. Diese Aufgabe lässt sich durch vielfaches Probiren nur schwierig oder kaum lösen. Deswegen haben wir für die hauptsächlichsten der in Betracht kommenden Fälle Formeln abge-

leitet, deren Benutzung zu rascher Lösung der Aufgaben führt.

Mit der Aufstellung dieser Formeln ist die Gültigkeit der Beziehungen, die sie ausdrücken, für die thonerdehaltigen Silicate im Allgemeinen ausgesprochen.

Die Buchstaben in den weiterhin mitgetheilten Formeln haben die folgende Bedeutung:

q = Quotient der Schmelzbarkeit.

K = in Proc. ausgedrückter Gehalt eines Materials an Kieselsäure (SiO_2).

T = in Proc. ausgedrückter Gehalt eines Materials an Thonerde (Al_2O_3).

A, B, C, \dots, N = in Proc. ausgedrückter Gehalt eines Materials an einzelnen Bestandtheilen, die im Feuer als Flussmittel wirken.

$M_a, M_b, M_c, \dots, M_n$ = die den Bestandtheilen A, B, C, ..., N zukommenden Moleculargewichte.

F = Abkürzung für den Ausdruck

$$\left(\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \dots + \frac{N}{M_n} \right)$$

Alle Formeln leiten sich von der Gleichung ab, zu der man bei der Berechnung des Schmelzbarkeitsquotienten q gelangt:

$$q = \frac{\frac{T}{102}}{\frac{\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \dots + \frac{N}{M_n}}{\frac{K}{60}}} = \frac{\frac{T}{102}}{\frac{\frac{K}{60}}{\frac{\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \dots + \frac{N}{M_n}}{\frac{T}{102}}}}$$

oder abgekürzt

$$q = \frac{\frac{T}{102}}{\frac{F}{\frac{K}{\frac{60}{\frac{T}{102}}}}}.$$

Aus dieser Gleichung folgt zur Berechnung des Schmelzbarkeitsquotienten für ein beliebiges Silicat, dessen procentische Zusammensetzung bekannt ist, der einfachere Ausdruck

$$q = \frac{T^2}{173,4 \cdot F \cdot K}. \quad (I)$$

Wird für ein Silicat von bekannter procentischer Zusammensetzung nur ein Zuschlag von x Theilen Thonerde (Al_2O_3) zu je 100 Theilen Silicat gesucht, um eine Schmelzbarkeit zu erzielen, die dem gewünschten Quotienten q , einer bekannten Grösse, entsprechen soll, so berechnet sich dieser Zuschlag nach der Formel

$$x = \pm \sqrt{173,4 \cdot q \cdot F \cdot K} - T. \quad (II)$$

Wird nur ein Zuschlag von y Theilen Kieselsäure (SiO_2) zu je 100 Theilen eines

Silicates gesucht, um auf den gewünschten, bekannten Quotienten q zu kommen, so berechnet sich dieser Zusatz an Kieselsäure nach der Formel

$$y = \frac{T^2}{173,4 \cdot q \cdot F} - K \quad (III)$$

Wenn behufs Abänderung des Schmelzbarkeitsquotienten eines Silicates sowohl Thonerde als auch Kieselsäure zugesetzt werden muss, so haben wir mit 2 unbekannten Grössen zu rechnen, und daher sind 2 Gleichungen aufzustellen. Die erste Gleichung mit 2 Unbekannten ergiebt sich, wenn man in Gleichung (I) für T und K die entsprechenden Grössen $T + x$ und $K + y$ einsetzt, so dass man erhält

$$q = \frac{(T + x)^2}{173,4 \cdot (K + y) \cdot F}.$$

Die zweite Gleichung ergiebt sich aus der Darlegung, dass Thonerde und Kieselsäure in bestimmtem, zweckmässigem Verhältnisse zuzusetzen sind, sei es, dass der Charakter oder der Typus des vorliegenden Silicates, sozusagen dessen Säuregrad, erhalten werden soll, sei es, dass die zu erzielende Mischung einen bestimmten Typus als Silicat zeigen, in bestimmtem Grade kieselsauer sein soll.

Dann wird in der zu erzielenden Mischung zwischen den Molekülen Thonerde und den Molekülen Kieselsäure die folgende Beziehung gelten müssen:

$$\frac{T + x}{102} : \frac{K + y}{60} = 1 : v$$

worin v eine gegebene Zahl bedeutet.

Daraus folgt

$$y = \frac{v(T + x)}{1,7} - K.$$

Wird dieser Werth für y in der vorhin angegebenen Gleichung mit q eingesetzt, so lässt sich aus dieser der Werth für x berechnen

$$x = 102 \cdot q \cdot v \cdot F - T \quad (IVa)$$

und für y

$$y = 60 \cdot q \cdot v^2 \cdot F - K. \quad (IVb)$$

In dem Falle, dass es nur darauf ankommt, die Schmelzbarkeit abzuändern, ohne dass die chemische Zusammensetzung der Mischung einer wesentlichen Verbesserung bedarf, vereinfacht sich obige Berechnung dahin, dass y ein bestimmtes Vielfaches von x sein muss, und zwar wird, wenn die Mischung strengflüssiger werden soll, $y = 1,5 x$ bis $2,6 x$ (höchstens $3,5 x$) zu nehmen sein.

Beispieleise berechnet sich aus den Formeln IV, dass 100 Gewichtstheile Email Probe II mit 46,8 Theilen Thonerde und 161,7 Theilen Quarzpulver zu mischen sind, oder 32,4 Email II mit 52,4 Kieselsäure und 15,2 Thonerde, um eine Mischung mit

$q = 0,20$ zu erhalten, worin auf 1 Molekel Thonerde 6,5 Molekeln Kieselsäure kommen.

In den meisten Fällen wird man in der Praxis nicht reine Thonerde und reines Quarzpulver zur Verfügung haben, um die Schmelzbarkeit eines Silicates zu verbessern, sondern irgend ein thonerdehaltiges Material, das ausserdem Kieselsäure und noch beträchtliche Mengen Flussmittel enthält.

Wieviel von einem solchen Materiale einem gegebenen Silicate zuzusetzen ist, damit die Mischung den gewünschten Schmelzbarkeitsquotienten q erhält, dafür geben wir in Folgendem ebenfalls eine Formel an. Das gegebene, zu verbessерnde Silicat habe die Zusammensetzung: K Proc. Kieselsäure, T Proc. Thonerde, und der Gehalt an den einzelnen Flussmitteln betrage a Proc., b Proc. n Proc. Das zur Verbesserung verfügbare, thonerdehaltige Material enthalte K_1 Proc. Kieselsäure, T_1 Proc. Thonerde und an Flussmitteln a_1 , b_1 n_1 Proc. Die Summe der von den Bestandtheilen bekannten Gehaltsziffern beträgt hier wie dort 100. Es sollen gemischt werden 100 Gewichtstheile Silicat mit x . 100 Gewichtstheilen des thonerdehaltigen Materials, um eine Mischung mit dem gewünschten Schmelzbarkeitsquotienten q zu erhalten. Indem man, ganz wie früher bei Ableitung der Gleichung (I), sich die Ausdrücke für das Flussmittel- und das Kieselsäureverhältniss schafft, gelangt man zu der Gleichung

$$q = \frac{(T + T_1 x)^2}{173,4 (K + K_1 x) (F + F_1 x)}.$$

Aus dieser ergiebt sich für x die Gleichung $173,4 \cdot q \cdot F \cdot K - T^2 = x^2 (T_1^2 - 173,4 \cdot q \cdot F_1 \cdot K_1) + x [2 T T_1 - q \cdot 173,4 (F \cdot K_1 + F_1 \cdot K)]$. (V)

Nachdem in dieser unreinen Gleichung zweiten Grades die entsprechenden Zahlengrössen eingesetzt sind und die ganze Gleichung durch den Factor von x^2 dividirt worden ist, lässt sie sich leicht auflösen. Für x können sich 2 Werthe ergeben, ein positiver und ein negativer.

Beispiele: Zur Verbesserung der Emailprobe II stehen 3 Typen Feldspath zur Verfügung von der Zusammensetzung:

Proc.	Proc.	Proc.
I. 18 Thonerde, -	64 Kieselsäure, -	18 Kaliumoxyd
II. 19 -	69 -	12 Natriumoxyd
III. 36 -	44 -	20 Calciumoxyd.

Der Schmelzbarkeitsquotient der herzustellenden Mischung soll 0,20 betragen.

Für Feldspath I ergiebt x nach Gleichung V nur einen negativen Werth. Es leuchtet ein, dass sich aus Emailprobe II mit dem Schmelzbarkeitsquotienten 0,019 und aus Feldspath I, dessen Quotient 0,153 beträgt, keine Mischung

mit dem Schmelzbarkeitsquotienten 0,20 herstellen lässt. Dasselbe gilt von Feldspath II, der den Schmelzbarkeitsquotienten 0,160 aufweist. Für Feldspath III ergiebt x einen positiven Werth = 1,64. Demnach sind mit Emailprobe II zu mischen 164 Theile Feldspath III. Die Mischung enthält 49,81 Proc. Kieselsäure, 28,85 Proc. Thonerde, 14,05 Proc. Kalk.

Nun kann noch der Fall eintreten, dass einem Silicat von bekannter Zusammensetzung eine bestimmte Menge Flussmittel zugesetzt werden soll, damit es eine Schmelzbarkeit entsprechend dem Quotienten q erhält. Ist z die gesuchte Menge eines Flussmittels, dem das Molekulargewicht m_z zukommt, und soll z zu je 100 Gewichtstheilen Silicat gefügt werden, so hat man

$$q = \frac{T^2}{173,4 \cdot \left(F + \frac{z}{m_z} \right) \cdot K}$$

woraus folgt

$$\frac{z}{m_z} = \frac{T^2}{173,4 \cdot q \cdot K} - F$$

oder

$$z = m_z \cdot \left(\frac{T^2}{173,4 \cdot q \cdot K} - F \right). \quad (VI)$$

Die Grösse $\frac{z}{m_z}$ braucht alsdann nicht auf ein einziges Flussmittel bezogen zu werden, sondern kann noch nach Belieben zerlegt werden, ganz so wie die Grösse F aus mehreren Brüchen bestehen kann.

Die vorstehenden sechs Formeln werden für die meisten praktischen Fälle ausreichend sein, es wird sich mit Hülfe jener Berechnungen schon im Voraus erkennen lassen, ob Zuschläge zusammengesetzter Art wirtschaftlich Nutzen bringen können, oder ob reine Materialien, wie Thonerde und Quarzpulver, den Vorzug verdienen. Es muss daher dem Fachmann überlassen bleiben, in dieser Hinsicht die Auswahl unter den Zuschlägen in jedem gegebenen Falle zu treffen.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, dass die Schmelzbarkeitsquotienten Verhältniszahlen bedeuten. Unsere Untersuchung ist daher schliesslich darauf ausgedehnt worden, ob es möglich sei, durch noch einfachere Rechnung solche Quotienten abzuleiten. Es tiess sich von vornherein vermuten, dass in der Praxis, weil der Werth für F häufig eine sehr kleine Grösse und nur einer geringen Veränderlichkeit unterworfen sein wird, seine ganz genaue, zeitraubende Berechnung wahrscheinlich oft vernachlässigt werden kann. Die Zahlengrösse, die einen Schmelzbarkeitsquotienten ausdrückt, hängt in erster Linie von dem Thonerdegehalt eines Materials ab,

zweitens vom Kieselsäuregehalte, und in dritte Linie kann der Gehalt an Flussmitteln gestellt werden. Weil die Grösse F im Allgemeinen der Menge der vorhandenen Flussmittel, also deren Prozentzahl proportional erscheint, zeigt sich die Möglichkeit, rasch zu Schmelzbarkeitsquotienten zu gelangen, wenn das Flussmittelverhältniss und das Kieselsäureverhältniss, mithin der Schmelzbarkeitsquotient, einfach mittels der Prozentzahlen allein berechnet werden, die eine Analyse für den Gehalt an Thonerde, an Kieselsäure und an Flussmitteln insgesammt, d. i. $100 - (T + K)$, ergeben hat. Dementsprechend gestalten sich die oben aufgestellten Formeln I bis VI zu den einfacheren:

$$q = \frac{T^2}{F \cdot K} \quad (1)$$

$$x = \pm \sqrt{q \cdot F \cdot K - T} \quad (2)$$

$$y = \frac{T^2}{q \cdot F} - K \quad (3)$$

$$x = q \cdot v \cdot F - T \quad (4a)$$

$$y = q \cdot v^2 F - K \quad (4b)$$

$$q \cdot F \cdot K - T^2 = x^2 (T_1^2 - q \cdot F_1 \cdot K_1) + x [2 T T_1 - q (F K_1 + F_1 K)] \quad (5)$$

$$z = \frac{T^2}{q \cdot K} - F. \quad (6)$$

Um ein Beispiel zu geben, berechnet sich auf Grund der oben zusammengestellten Analysen feuerfester Thone für den Thon Klasse II ein Quotient 16,11, für Klasse VII $q = 2,84$. Um durch Zusatz von Kieselsäure ersteren der Klasse VII gleichwerthig zu machen, sind für 100 Gewichtstheile y Theile = 247,33 Theile Kieselsäure nöthig. Der Schmelzbarkeitsquotient der Mischung berechnet sich zu 2,86. Soll dieselbe Wirkung durch einen Zusatz von Flussmitteln erzielt werden, so berechnet sich, dass auf 100 Gewichtstheile des Thons Klasse II 10,33 Theile Flussmittel anzuwenden sind. Der Schmelzbarkeitsquotient der Mischung ist auf 2,97 gefallen.

Nebenstehend eine Gegenüberstellung der Reihe Schmelzbarkeitsquotienten, zu der man nach ausführlicher Berechnung mittels Molekulargewichte gelangt, und derjenigen, die nur unter Berücksichtigung der Prozentzahlen gewonnen ist.

Der Gebrauch der Quotienten in Reihe II ist, wie ausdrücklich hervorgehoben werden muss, ein beschränkter. Derselbe ist da angebracht, wo man sich rasch über die in Frage kommenden Schmelzbarkeitsverhältnisse mit annähernder Genauigkeit unterrichten will. Zur Beurtheilung des Einflusses, den erstens eine qualitative Veränderung unter den Flussmitteln, zweitens eine andere quantitative Vertheilung unter denselben ausübt,

		Reihe I. Berechnung unter Be- rücksichti- gung der Molecular- gewichte	Reihe II. Berechnung nur mit Hilfe der Percent- zahlen
Feuer- fester Thon	Klasse I	11,209	23,826
	II	7,765	16,113
	III	3,641	7,388
	IV	3,064	6,238
	V	1,908	3,847
	VI	1,601	3,330
	VII	1,355	2,842
		.	.
		.	.
		.	.
Feldspath (kalkhaltiger)	.	0,476	1,473
Feldspath (Natron-)	.	0,159	0,436
Feldspath (Kali-)	.	0,153	0,281
Emaille-Glasur	.	0,029	0,050
Eisenhofenschlacke	.	0,008	0,026
Glasur für Töpfereien	.	0,007	0,012
Ofenkacheln	.	0,003	0,004
Kupferhofenschlacke	.	0,003	0,009
Email, sehr leicht flüssig	.	0,003	0,005
Jenaer Glas (alkalifrei)	.	0,003	0,005
Thomaseisenschlacke	.	0,002	0,006
Bleihofenschlacke	.	0,002	0,005
Pressglas	.	0,0002	0,0003
Böhmisches Glas (Kali-Kalk-)	desgleichen	0,00004	0,00009
	.	0,00002	0,00004
Pressglas, fehlerhaft weich	.	0,00001	0,00006

wobei ihre Gewichtssumme genau dieselbe bleiben kann, sind Reihe II und die damit zusammenhängenden Formeln 1 bis 6 nicht ausreichend. Nur bei Benutzung der Formeln I bis VI findet der Einfluss der qualitativen und quantitativen Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Flussmitteln seine vollkommene Rechnung und exacten Ausdruck. In Folgendem hierfür einige Beispiele.

Ein Thon habe denselben prozentischen Gehalt an Thonerde, an Kieselsäure und an Flussmitteln insgesammt wie oben der Thon Klasse II, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Flussmittel sich, wie folgt, vertheilen: $MgO 0,77$ Proc., $CaO 1,04$ Proc., $K_2O 0,09$ Proc., $Fe_2O_3 0,44$ Proc., zusammen 2,34 Proc. Nach Formel 1 gehört auch dieser Thon in Klasse II, nach Formel I aber ist er höher zu nummeriren.

Oder ein Thon, dessen Analyse sich von derjenigen für Klasse VI nur durch die Flussmittel, wie folgt, unterscheidet: $MgO 1,08$ Proc., $CaO 2,23$ Proc., $K_2O 0,59$ Proc., $Fe_2O_3 0,60$ Proc., zusammen 4,50 Proc. — gehört nach Formel 1 in die Klasse VI, ist nach Formel I aber nicht einmal mehr zu Klasse VII zu rechnen.

Ferner möge in der Thomaseisenschlacke von der Zusammensetzung: $Al_2O_3 2,04$ Proc., $CaO 48,29$ Proc., $MgO 4,89$ Proc., $P_2O_5 17,25$ Proc., $FeO 9,44$ Proc., $Fe_2O_3 3,78$ Proc.,

SiO_2 , 7,96 Proc. der Kalkgehalt und der Magnesiagehalt der Zusammensetzung eines Dolomits ähnlich abgeändert sein und betrage 30,00 Proc. CaO bei 23,18 Proc. MgO , so berechnet sich nach Formel 1 kein anderer Schmelzbarkeitsquotient, wohl aber giebt sich durch Formel I sofort zu erkennen, dass dieselbe von 0,0021 auf 0,00175 gesunken ist.

Ganz ähnliche Beispiele würden sich auch bei Betrachtung der Analysen von Gläsern und dergl. ergeben. — Man darf annehmen, dass die Schmelzbarkeitsquotienten geeignet sind, auch auf technische Prozesse einiges Licht zu werfen, bei denen die Ofentemperatur von Wichtigkeit ist, nicht aber die Schmelzbarkeit des Materials unmittelbar in Frage kommt. Hierher gehört beispielsweise das Brennen von Cement, das als schwierige Arbeit zu gelten hat. Bekanntlich wird Cement nicht so heiss gebrannt wie der gewöhnliche Kalk, also unter $1040^\circ\text{C}.$, bei welcher Temperatur die Zerlegung des Calciumcarbonats stattfindet. Cement verschiedener Herkunft, gebrannt und gemahlen, weist verhältnismässig geringe Unterschiede in seiner Zusammensetzung auf. Die Hitze während des Brennens darf jedenfalls nicht bis zum Schmelzen der Masse gesteigert werden. Berechnet man aus den Analysen verschiedener Cements den Schmelzbarkeitsquotienten, so ergiebt sich ein Anhaltspunkt für die einzuhaltende oder richtiger für die zu vermeidende Temperatur, indem der Quotient sich ungefähr auf 0,01 stellt, höchstens etwa 0,015 und mindestens etwa 0,007 beträgt. In der That entspricht einer Temperatur von $1000^\circ\text{C}.$, die nicht erreicht werden soll, der Schmelzbarkeitsquotient 0,0155. — Den Schwerpunkt unsrer kurzen Erörterungen bezeichnen wir nun in Folgendem. Wir haben ein Verfahren angegeben, die Schmelzbarkeit der Silicate, in erster Linie aller Producte, die aus einem pyrochemischen Prozess hervorgegangen sind, zu beurtheilen, ohne zuvor langwierige pyrochemische Prüfungen vornehmen zu müssen. Wir haben angegeben, wie sich der Grad der Schmelzbarkeit eines jeden Silicates exact ziffernmässig feststellen lässt, sobald davon eine Analyse vorliegt, und es ist auf diese Weise ermöglicht, noch zwischen leicht schmelzbaren Silikaten deutliche Unterschiede festzuhalten. Mit Hülfe der angegebenen Formeln lässt sich der Grad der Schmelzbarkeit eines jeden Silicates beliebig und selbst innerhalb enger Grenzen abändern, indem die nöthigen Zusätze leicht und genau berechnet werden können.

Unser berechnendes Verfahren ist einer äusserst mannigfaltigen Anwendung fähig.

Überall, wo pyrochemische Prozesse und deren Producte eine Rolle spielen, wird die Beachtung der auf Grund chemischer Analysen leicht festzustellenden Schmelzbarkeitsquotienten an praktischer Bedeutung gewinnen und zu praktischen Erfolgen führen. Die Berechnungen werden verhüten, dass durch unsicheres Probiren Rohstoffe und Zeit verloren gehen. Welche Mengen Rohstoffe und Brennmaterial, welche Summen von Arbeitskraft und Zeit gespart werden können, wenn künftig die Schmelzbarkeit von Schlacken oder eines Glasflusses oder die Unschmelzbarkeit eines mehr oder weniger feuerfesten Productes nicht nur im Voraus genau zu beurtheilen ist, sondern auch mit Sicherheit beliebig erhöht oder herabgesetzt werden kann, diese Vortheile sind leicht zu ermessen. Vielleicht ist auch zuzugeben, dass unsere Beurtheilungsweise in Bezug auf Patentrechte ein scharfes Kriterium zu liefern im Stande ist, wo die Schmelzbarkeit bestimmter Producte in Betracht kommt.

Mittheilung aus Hofrath Dr. Schmitt's Laboratorium, Wiesbaden.

Neues aus der Steinzeugindustrie.¹⁾

Von C. Schärtler.

Der gewaltige Aufschwung, den die deutsche chemische Industrie in den letzten Jahrzehnten genommen hat, und dem durch die vorjährige Weltausstellung gewissermassen der Stempel der Anerkennung der ganzen Welt aufgedrückt wurde, ist nur möglich geworden durch das innige Ineinanderarbeiten von Theorie und Praxis und dadurch, dass auch die Industrie des Apparatebaues mit der Entwicklung der chemischen Industrie gleichen Schritt gehalten hat.

Die Hülfsapparate der chemischen Industrie sind je nach den jeweiligen Erfordernissen aus den allerverschiedensten Stoffen, da ein und dasselbe Material niemals allen Bedingungen zugleich genügen kann. — Das Ideal eines Stoffes für die Zwecke der chemischen Industrie wäre wohl dasjenige Material, das die Feuerfestigkeit des Chamottes, die Festigkeit und Unzerbrechlichkeit von Stahl oder Eisen und die Säure- und Alkalifestigkeit und Undurchlässigkeit von Steinzeug oder Porzellan in sich vereinigte!

Ein solches Material steht uns allerdings nicht zur Verfügung, aber wir besitzen eines, welches zwar den Nachtheil hat, zer-

¹⁾ Vortrag, gehalten im Oberrheinischen Bezirksverein am 16. März 1901 in Mannheim.