

grundlegende Bestimmung ist, daß als „Wein“ im Sinne des deutschen Weingesetzes (§ 1) und seiner Ausführungsbestimmungen zu § 13 nur solche Dessertweine anzusehen sind, die — bei mehr als 6 g Alkohol in 100 ccm — wenigstens 6 g Alkohol in 100 ccm, entsprechend 0,36 g Glycerin in 100 ccm, der eigenen Gärung verdanken. Danach haben stummgemachte Moste nicht mehr als „Wein“ im Sinne des Weingesetzes zu gelten.

Seiler¹⁹⁹⁾ berichtet über die Zusammensetzung einiger Apfel- und Birnenweine aus der Trierer Gegend; bei 4 Apfelweinen wurden Säureabnahmen durch Abbau in Prozent der Gesamtsäure von 27—57% festgestellt. Interessante Untersuchungen über den Säurerückgang in Apfelwein hat auch Becker²⁰⁰⁾ angestellt.

Auf die Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik für 1912/13 sei verwiesen²⁰¹⁾, ebenso auf Gaspar²⁰²⁾: die Kondensierung und Konserverierung von Wein und Most mittels Kälte.

(Schluß folgt.)

Das Email und seine Anwendung in der chemischen Industrie.

Von Dr. J. SCHAEFER.

(Eingeg. 8./9. 1915.)

Bereits im Altertum war die Herstellung des Emails bekannt. Die Ägypter und Phönizier fertigten emaillierte Geschmeide in kunstvoller Weise an. Von Byzanz, wo das Kunstemail in hoher Blüte stand, kam es im 11. Jahrhundert nach Westeuropa. Aus dem frühen Mittelalter sind uns wahre Meisterwerke dieser Kunst erhalten, die heute vielfach zu dem Wertvollsten zählen, was Museen und Kirchenschätze aufzuweisen haben. Frankreich ist im Mittelalter und weiterhin bis auf die neuste Zeit das Land des Kunstemails und der sich aus diesem entwickelnden Emailmalerei gewesen. Die Goldschmiedekunst, die ihre bedeutendsten Pflanzstätten in Limoges und Verdun besaß, hat zu ihrer vollen Entfaltung selten des Emails entbehren wollen.

Das Email wurde in das Metall eingelegt, ähnlich wie es heute noch bei Schmuckgegenständen, Broschen, Ringen usw. der Fall ist. Als metallische Unterlage fanden Gold, Kupfer, Bronze, selten Silber Anwendung.

Das Email diente ausschließlich künstlerischen Zwecken. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts versuchte man seine technische Ausnutzung, indem man zuerst Kochgeschirr aus Gußeisen emaillierte. Doch kam man bald zu der Überzeugung, daß die Emaillierung von Eisen große Schwierigkeiten bot, und lies die Versuche wieder fallen. Erst um die Mitte des 19. Jahrhunderts tauchte die Emaillierung von Eisen wieder auf und zwar diesmal als Blechemail. Bald darauf wurden auch die größeren Schwierigkeiten überwunden, die sich bei der Emaillierung von Gußeisen einstellten. Sie waren hervorgerufen durch den hohen C-Gehalt des Gußeisens, der ein Feind des Emails ist. Jetzt konnten die verschiedensten Gegenstände für Haus und Küche mit einem Überzug von Email versehen werden, um sie vor Rost zu schützen und ihnen ein gefälligeres Aussehen zu verleihen. Die gußeisernen Kochgeschirre hatten den großen Nachteil, daß sie den in ihnen bereiteten Speisen einen unangenehmen Geschmack verliehen. Diesem Übelstande war bei Anwendung des Emails abgeholfen.

Unter Email versteht man einen glasartigen Überzug, der auf eine metallische Unterlage aufgeschmolzen wird. Als Metalle kommen für die Technik ausschließlich Eisenblech und Gußeisen in Betracht. Während Glas im wesentlichen eine Schmelze von Alkali- und Erdalkalisilicaten darstellt,

ist Email fast ausnahmslos ein Gemenge von Alkali- und Erdalkalisilicaten mit Boraten bzw. Borosilicaten. Als wesentliche Rohmaterialien kommen in Betracht Quarz, Feldspat, Borax und Soda. Als Schmelzmittel werden benutzt Soda, Pottasche, Salpeter, Flußpat. Das Email ist leichter schmelzbar als Glas. Es besitzt somit nicht dessen Härte und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe. Um das Email völlig undurchsichtig zu machen, wird durchweg Zinnoxyd zugesetzt. Neuerdings sucht man, dieses teure Produkt durch billigere Materialien wie Antimonverbindungen oder Oxyde der seltenen Erden zu ersetzen, erreicht aber nicht den vollen Erfolg wie beim Zinnoxyd. Nebenbei bemerkt, ist das Ausfindigmachen eines billigen, aber gleichwertigen Ersatzmittels für Zinnoxyd eine äußerst gewinnbringende Aufgabe für den Chemiker. Zum Färben des Emails werden vorzüglich Oxyde von Kobalt, Nickel, Aluminium, Zink, Eisen, Mangan, Chrom, Kupfer, Titan, Cadmium allein oder in Mischungen untereinander zugesetzt.

Die Emailrohmaterialien werden nach gewissen Gesetzen gemischt und dann geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Mahlen mit Wasser angerührt, zwecks besseren Auftrags mit etwas Ton versetzt und auf den gut gereinigten Gegenstand aufgetragen. Nach dem Trocknen werden die aufgetragenen Stücke in Muffelöfen gebrannt, wobei das Email wieder bis zum Schmelzen erhitzt wird und so sein glänzendes Aussehen erhält.

Da Metall und Email verschiedene Ausdehnungskoeffizienten besitzen, wird die Emailschicht nicht unmittelbar auf das Eisen aufgetragen. Es wird vielmehr ein besonderes Bindemittel, die sog. Grundmasse benutzt, um das Email mit dem Eisen gut haftend zu machen. Die Grundmasse vermag in bezug auf Ausdehnung einerseits dem Eisen, andererseits dem Email sich anzupassen. Sie wird nicht geschmolzen, sondern gefrittet, d. h. bis zum beginnenden Weichwerden erhitzt. In einer guten Grundmasse steckt für den Emailfabrikanten ein großer Wert.

Es ist daher erklärlich, daß die Fabrikanten ihre meist durch Erfahrung erprobten „Rezepte“, die sie unter Umständen teuer erkaufte haben, als ein großes Geheimnis hüten und ihre Fabrikation vielfach hinter chinesischen Mauern vollziehen.

Erst seit einigen Jahren ist in bezug auf die Fabrikation eine gewisse Änderung eingetreten, nachdem sich wissenschaftlich gebildete Chemiker und Ingenieure der Emailfabrikation zuwandten, ihre Gesetzmäßigkeiten studierten und, wie auch auf anderen Gebieten, an Stelle der Empirie ein systematisches Arbeiten setzten. Da der Fortschritt vor allem in sicherer Fabrikation und größerer Widerstandsfähigkeit des Emails liegt, so ist das Email billiger, und die Anwendungsmöglichkeit mannigfaltiger geworden. Im Prinzip ist die Herstellung des Emails ebenso wie die des Glases die gleiche wie vor tausend Jahren.

Es konnte nicht ausbleiben, daß die chemische Industrie, deren ideales Apparatematerial das Glas ist, sich für das Email interessierte, das mit dem Glas soviel Verwandtschaft zeigt. Bei einer Reihe chemischer Prozesse lassen sich Apparate aus Metall gar nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten verwenden, da einmal das Metall durch Säuren stark angegriffen wird, die Apparate sich infolgedessen sehr schnell abnutzen, ein andermal das Fabrikationsprodukt durch aufgelöste Metallsalze verunreinigt wird.

Im allgemeinen besitzt Email keine große Widerstandsfähigkeit gegen starke Säuren und Alkalien. Diesen Übelstand mußte die Emailtechnik beheben, wenn sie das Email als Material für chemische Apparate brauchbar machen wollte. Indem sie das Email glasähnlicher, härter machte, ist ihr das in hohem Maße geglückt.

Da Blech- und Poteriemail einen hohen Prozentsatz Alkaliborate enthalten, mußte diese Menge zugunsten von Erdalkalisilicaten verringert werden, um eine größere Glasähnlichkeit zu erzielen. Es enthält daher ein säurefestes Email neben viel SiO_2 reichlich Al_2O_3 , CaO und MgO . Nach Skamell soll ein solches Email bis 60% SiO_2 , bis 8% Al_2O_3 und bei 5% CaO MgO enthalten. Grünwald gibt in seiner „Theorie und Praxis der Blech- und Gußemailindustrie“ ähnliche Zahlen an.

¹⁹⁹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **27**, 243; Angew. Chem. **27**, II, 285 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1452.

²⁰⁰⁾ Z. öff. Chem. **20**, 141 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 419 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, I, 2011.

²⁰¹⁾ Vgl. Günther, Arbeiten d. Kais. Gesundheitsamtes **49**, 1; Chem. Zentralbl. 1915, I, 444.

²⁰²⁾ Angew. Chem. **27**, III, 40 [1914].

Wie in der ganzen Emailtechnik, so liegt auch bei der Herstellung guter säurebeständig emaillierter Gegenstände die größte Schwierigkeit in der Fabrikation einer brauchbaren Grundmasse. Über eine solche nähere Daten zu geben, ist nicht angängig, da die Angaben der Literatur, noch mehr die der Praxis zu sehr auseinander gehen. Da die Gattierung des verwendeten Gußeisens überall verschieden ist, so muß auch die Zusammensetzung der Grundmasse der Eigenart des Eisens entsprechend eine jeweils andere sein.

Durch den hohen Kieselsäuregehalt werden Grundmasse und Deckemail schwer schmelzbar. Es sind daher für Schmelzen und Einbrennen des Emails sehr hohe Temperaturen und bei großen Gegenständen lange Brennzeiten erforderlich.

Um die Mitte der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts kam das erste säurebeständige Email auf den Markt. Mit den steigenden Ansprüchen der chemischen Industrie an Säurebeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Hitze bei den emaillierten Apparaten wuchsen auch die Anforderungen an Größe und Vollkommenheit der zur Verwendung kommenden Stücke. Auch diesem Umstande hat die Emailtechnik nachzukommen verstanden.

Sie baut heute dem Chemiker Apparate in jeder gewünschten Größe und Ausführung, vollständige Rührwerke, Destillationsanlagen mit Kühlrohren, Eintauch- und Thermometerröhren, Armaturen und allen für einen chemischen Apparat nötigen Zubehör. Es werden sogar Kessel angeboten bis zu einem Gesamtinhalt von 20 000 l.

Die Fabrikation solcher emaillierter Apparate ist keine leichte. Von dem zur Verwendung kommenden Gußeisen werden gewisse Eigenschaften verlangt, die nur durch besondere Gattierung und peinlich sauberes Gießen und Bearbeiten erzielt werden. Ebenso erfordert die Herstellung der Grundmasse und des Deckemals eine außergewöhnliche Verarbeitung. Daß sich Kessel im Gewichte von 5—7000 kg, ferner Decken mit Stutzen und Mannlöchern, komplizierte Rührer, lange enge Flanschenrohre und Krümmer nur mit Schwierigkeiten auftragen und brennen lassen, dürfte einleuchtend sein. Auch verschiedene Wandstärken an einem Stücke bedingen ein äußerst vorsichtiges Arbeiten.

Was die Eigenschaften der emaillierten Apparate betrifft, so seien als wichtigste folgende hervorgehoben. Die Beständigkeit gegen Angriffe starker Säuren und Alkalien ist eine große. Zahlenmäßige Angaben lassen sich keine machen, da einmal das Email verschiedener Herkunft verschiedene Eigenschaften besitzt, dann aber auch die Art der Säuren und die Reaktionsbedingungen wie Zeit, Temperatur, Druck eine große Rolle spielen. Beweisend für die Güte des säurebeständigen Emails dürfte der Umstand sein, daß Kessel unter gewissen Umständen mehrere Jahre den starken Angriffen des Nitrierens standgehalten haben und jahrzehntelang bei der Schwefelsäurekonzentration gebraucht werden.

Die verschiedenartigsten Kessel und Apparate vertragen bei vorsichtigem Anheizen eine Temperatur von 400—450°. Sie können mit direktem Feuer, Wasser, Dampf, Öl usw. beheizt werden. Sie werden auch für Außen- und Innendruck gebaut, vielfach in Form von Autoklaveneinsätzen. Für Laboratoriumzwecke sind kleine Apparate und Laboratoriumsschalen in jeder Größe in Gebrauch. Sie sind bedeutend haltbarer als Apparate aus Glas und Porzellan. Ein weiterer Vorteil der emaillierten Apparate besteht darin, daß sie sich bei ihrer glatten Oberfläche leicht reinigen lassen.

Die großen Vorteile des säurebeständigen Emails haben ihm die mannigfältigste Anwendung in den verschiedensten Industriezweigen erwirkt. Sehr verbreitet ist der Gebrauch solcher Apparate für Konzentration und Reinigung von Mineralsäuren, vor allem der Schwefelsäure und zur Herstellung chemisch reiner organischer Säuren. Die Sprengstoffindustrie benutzt gegenwärtig in großen Maße Schmelz-

kessel, die säurebeständig emailliert sind. Für Herstellung pharmazeutischer Produkte, synthetischer Riechstoffe, ätherischer Öle, feiner Lacke finden ebenfalls emaillierte Apparate Anwendung. In großen Mengen werden Farbstoffe und chemisch reine Präparate in emaillierten Kesseln und Schalen hergestellt. Die Nahrungsmittelindustrie bedient sich säurebeständig emaillierter Apparate. Sie muß ihr Hauptaugenmerk darauf richten, daß ihre Fabrikate sauber sind und keinerlei chemische oder mechanische Verunreinigung enthalten. Für sie gibt es kein Material, das ihr in gleicher Weise Ersatz für Glas liefert wie das Email, das, was von großer Wichtigkeit ist, völlige Giftfreiheit garantiert.

Es würde im Rahmen dieses kleinen Überblickes zu weit führen, alle Anwendungsmöglichkeiten des säurebeständigen Emails anzuführen. Dieser kurze Hinweis möge den Herren Kollegen genügen, mehr als bisher ihre Aufmerksamkeit diesem Apparatematerial zuzuwenden. Leider ist das Email als Apparatematerial in weiten Kreisen völlig unbekannt, sehr zum Nachteil der in Betracht kommenden Industrien und ihrer ausführenden Techniker. Verfasser hat als junger Chemiker z. B. wochenlang kostspielige Versuche angestellt, um für Darstellung eines organischen Präparates ein geeignetes Apparatematerial ausfindig zu machen. Schließlich wurde Steinzeug genommen, das jedoch den in Betracht kommenden Temperaturdifferenzen nicht gewachsen war und ständig erneut werden mußte. Ihm war das säurebeständige Email damals nicht bekannt gewesen.

Seit einigen Jahren kommt für die chemische Industrie eine neue Art von Email auf den Markt in Form der sog. glasemaillierten Stahlgefäße. Es sind dies dünnwandige Gefäße, die mit einem sehr feinen Überzug von Email überzogen sind. Sie eignen sich vorzüglich als Standgefäß für Flüssigkeiten und als Krystallisationsschalen. Sie können hingegen nicht beheizt werden.

In den letzten Jahren hat namentlich der in Rede stehende Apparatebau der chemischen Industrie große Dienste geleistet und zu ihrem Wachsen nicht wenig beigetragen. Wenn wir in Deutschland auch nur einige Werke besitzen, die säurebeständig emaillierte Apparate jeglicher Art liefern, so sind diese doch äußerst leistungsfähig. Die deutschen Fabrikate gelten im Auslande, Amerika, England, Rußland, Italien, Schweden und auch in Frankreich, als die besten.

Über den Gesamtumsatz der für die chemische Industrie emaillierten Apparate liegen keine zuverlässigen Zahlen vor. Er dürfte sich jedoch bei unseren deutschen Werken auf mehrere Millionen Kilo jährlich stellen.

Was die Anschaffungskosten der emaillierten Apparate angeht, so lassen diese sich am besten mit denen gußeiserner vergleichen. Je nach Ausführung sind die säurebeständig emaillierten Stücke etwa 70—100% teurer als die gleichen aus Gußeisen. Daß sie die gußeisernen im Gebrauch weit übertreffen, erhellt aus dem vorher Gesagten zur Genüge.

Die glasemaillierten Standgefäße sind ihrer beschränkten Anwendungsmöglichkeit entsprechend billiger.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß emaillierte Blechgegenstände, wie sie für Haus und Küche im Handel sind, für die Fabrikation der chemischen Industrie kaum in Betracht kommen.

Um ein sauberes Arbeiten zu ermöglichen, sind vielfach sog. Poteriestücke in Gebrauch, die mit einem Überzug von blauem oder weißem Email versehen sind, das jedoch auf Säurebeständigkeit keinen Anspruch macht.

Die Emailindustrie wird ständig bestrebt sein müssen, ihr Email in bezug auf Säurebeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Hitze zu verbessern. Je glasähnlicher das Email wird, ohne jedoch die große Zerbrechlichkeit mit dem Glas gemein zu haben, um so mehr Aussicht hat das Email, das geeignete Apparatematerial für die chemische Industrie zu werden.

[A. 99.]