

Glasfärbung durch Metallsulfide.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.)

Von Dr. Hermann Heinrichs.

(Eingeg. 28. Februar 1928.)

Die Reduktionswirkung metallischen Aluminiums wird seit langem zur Darstellung von Metallen aus schwer reduzierbaren Metalloxyden oder -sulfiden benutzt, besonders, seitdem von H. Goldschmidt diese Reaktion den Zwecken der Metallurgie dienstbar gemacht worden war. Ferner wurde die reduzierende Wirkung metallischen Aluminiums, die auf der extrem hohen Bildungswärme des entstehenden Aluminiumoxydes beruht, von Rossel und Frank¹⁾ für die Darstellung elementaren Phosphors aus Phosphaten verwendet, und dieselben Autoren berichten²⁾ über die explosionsartig verlaufende Einwirkung metallischen Aluminiums auf Barium- und Calciumsulfat, bei der eine Reduktion des Sulfates bis zum elementaren Schwefel stattfinden sollte. Eine Reduktion von Schwermetallsulfaten zu den entsprechenden Sulfiden durch metallisches Aluminium, Magnesium und dergl. ist meines Wissens bisher nicht beschrieben worden.

Erhitzt man beispielsweise ein Gemenge von Ferrosulfat mit Aluminiumpulver langsam von Zimmertemperatur auf rd. 600°, so findet keine Reaktion beider Stoffe aufeinander statt, vielmehr hinterbleibt eine Mischung von metallischem Aluminium und Eisenoxyd, das sich infolge thermischer Zersetzung des Ferrosulfates gebildet hat. Trägt man hingegen das Gemisch von Aluminium und Ferrosulfat in einen vor dem Gebläse auf rd. 900° erhitzten Porzellantiegel ein, so erfolgt augenblicklich und explosionsartig die Reduktion des Sulfates zum Sulfid. Offenbar wird in diesem Fall die Entzündungstemperatur des Aluminiumpulvers durch die plötzliche Erhitzung erreicht, bevor das Ferrosulfat Zeit findet, SO₃ abzuspalten, und das Aluminium kann zu seiner Oxydation den Sauerstoff des Sulfates an sich reißen. Entsprechende Ergebnisse wurden beim Erhitzen der Sulfate des Kadmiums, Nickels, Mangans usw. mit Aluminiumpulver ebenfalls erhalten, und es gelingt auch bei Ersatz des Aluminiums durch andere Metalle, wie Zink, Magnesium oder Eisen, ähnliche Reaktionen durchzuführen. So wird CdSO₄ durch Magnesium sehr leicht und anscheinend quantitativ, durch Zink nicht vollständig zu CdS reduziert, während bei der Einwirkung von Eisen wenig CdS, dagegen viel FeS erhalten wird. Eisensulfid entsteht auch durch Reduktion von Eisensulfat mittels metallischen Magnesiums, Zinks und Eisens. Die Reaktion zwischen FeSO₄ und Fe verläuft aber weniger heftig und geht nur unter Erglühen vor sich. Da der zur Reduktion des Eisensulfates benutzte Zinkstaub etwas kadmiumhaltig war, so wurde neben dem Eisensulfid etwas CdS gebildet, welches sich infolge seiner größeren Flüchtigkeit vom FeS trennte und am Tiegelrand absetzte.

Da nun die Herstellung sulfidhaltiger Silikatschmelzen nach den heute üblichen Verfahren — welche entweder die Sulfide direkt ins Gemenge einführen oder sie in der Schmelze durch nachträgliches Einrühren von Alkalisulfid erzeugen³⁾ — mit Schwierigkeiten und Unsicherheiten behaftet sind, so wurde versucht, das geschilderte Verfahren einer Darstellung von Schwermetallsulfiden durch Reduktion der betreffenden

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges., 27, Jg. 1894, S. 52.

²⁾ An genannter Stelle.

³⁾ Vergl. Grieshammer, Ueber die Löslichkeit von Metallsulfiden im Glase, Sprechsaal, Bd. 43, Jg. 1910, S. 153, 165.

Sulfate durch Metalle auf die Erschmelzung sulfidhaltiger Gläser zu übertragen. Als Grundgläser wurden einfache Kalk-Natron-Kieselsäuregläser gewählt, deren oxydische Zusammensetzung sich ungefähr in folgenden Grenzen bewegte: SiO_2 67,0—77,5%, CaO 7,5—10,0%, Na_2O 14,5—19,0%. Die Gläser sind also ziemlich „weich“, d. h. alkalireich, doch sind es erheblich saurere Silikate als z. B. Hochofenschlacken, die J. H. L. Vogt⁴⁾ bezüglich ihres Lösungsvermögens für Schwermetallsulfide untersucht hat.

Es wurden zunächst Eisensulfidgläser erschmolzen, deren Färbung sich mit steigender Konzentration des nach dem beschriebenen Verfahren erzeugten Eisensulfides von einem grünlichen Braun über ein dunkles Braun bis zum tiefen Schwarz verstärkte. Dabei waren die im Glase vorhandenen absoluten Mengen Eisensulfides außerordentlich gering und betragen bei den dunkelbraunen Gläsern erst 0,036%.⁵⁾ Die Reduktion des Eisensulfates zum Sulfid gelang leicht bei Anwendung von staubförmigem Aluminium, Magnesium sowie auch Eisen, dagegen gelang es nicht — im Gegensatz zu den Vorversuchen — FeSO_4 durch Zinkstaub zu reduzieren. Die mit Zink erschmolzenen Gläser zeigten sich völlig frei von sulfidisch gebundenem Schwefel, obwohl die Bildungswärme des Zinkoxydes (83,00 Cal) erheblich größer ist als die des Eisenoxyduls (65,7 Cal) und, wie bereits erwähnt, mittels Eisensulfat zum Sulfid reduziert werden konnte. Wodurch das verschiedene Verhalten des Zinks bei den Vorversuchen und bei der Glasschmelze bedingt ist, läßt sich bis jetzt nicht sagen. Die für die Reduktion des Sulfates notwendige Metallmenge wurde beim Aluminium nach der Gleichung: $3\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{Al} = 3\text{FeS} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ errechnet und ein Ueberschuß von 10% gegenüber dem theoretischen Wert eingeführt, um die unvermeidlichen Verluste an Metall durch Luftsauerstoff, Wasserdampf usw. auszugleichen. Die meisten Schmelzen wurden als Laboratoriumsschmelzen in einer Menge von nur 300 g Glas durchgeführt; doch hatte ich Gelegenheit, auch einige Versuchsschmelzen von je 100 kg Glasgewicht im normalen technischen Betriebe⁶⁾ auszuführen. Abgesehen davon, daß im Großen ein etwas stärkerer Abbrand erfolgte, sodaß zur Erzielung einer bestimmten Färbung eine etwas größere Menge Eisensulfid in der Schmelze erzeugt werden mußte, sind die Ergebnisse die gleichen, wie sie im kleinen Maßstab erhalten waren. Besonders interessant war die Beobachtung, daß, analog der Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Sulfide, im Glasfluß gelöstes Wasser auf gebildetes FeS zersetzend wirkte. Nachgewiesen wurde dies dadurch, daß zwei Gläser mit einem gleichen, relativ niedrigen Zusatz von Ferrosulfat und Aluminium erschmolzen wurden, wobei ein Unterschied im Gemenge nur insofern bestand, als ein Gemengebestandteil in dem einen Fall in wasserfreiem Zustand, im andern Fall als stark wasserhaltiges Material eingeführt wurde. Die Farbe des aus dem wasserfreien Gemenge erschmolzenen Glases war Hellbraun, das zweite Glas dagegen, das bei der ersten Probenahme noch schwach gelbbraun gewesen war, zeigte nach Beendigung der Schmelze die charakteristische, blaugrüne Färbung der Eisenoxydulgläser.⁷⁾ Bei der Bestimmung des sulfidisch gebundenen Schwefels wurden in dem hellbraunen Glas 0,018% FeS gefunden, während in dem blaugrünen keine Spur

4) J. H. L. Vogt, „Die Sulfid-Silikat-Schmelzlösungen“, Kristiania, 1919.

5) H. Heinrichs, Z. f. anorg. Chem., Bd. 165, Jg. 1927, S. 304.

6) Dem Inhaber der Oberhausener Glasfabrik, Herrn C. Becker, sage ich auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank.

7) H. Heinrichs und E. Heumann, Die Bestimmung des FeO in Wärmeschutzgläsern, Glastechn. Ber., Bd. V, Jg. 1927/28, S. 154—160.

sulfidischen Schwefels festgestellt werden konnte. Die Reaktion zwischen dem Eisensulfid und dem Wasser hat sich vermutlich nach dem Schema $\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2\text{S}$ abgespielt, ein Vorgang, der deshalb nicht reversibel verlaufen kann, weil der Schwefelwasserstoff aus der Schmelze entweicht. Auf der andern Seite ist der Ausfall der Schmelze ein Beweis dafür, daß gewisse Wassermengen vom Glasfluß gelöst werden, weil ein Teil des zunächst gebildeten FeS die Gemengeschmelze überdauert hatte und erst in einem relativ späten Stadium der Schmelze zerstört wurde. Auch Fe_2O_3 und FeS können, wie zu erwarten stand, nicht nebeneinander in der Schmelze bestehen. Z. B. konnte in einer Laboratoriumsschmelze durch Zugabe von Fe_2O_3 das FeS völlig oxydiert werden, wohingegen ein normales Eisensulfidglas resultierte, wenn die zur Reduktion des Eisenoxydes zum Eisenoxydul theoretisch erforderliche Aluminiummenge zugesetzt wurde. Ueber die Löslichkeit des Eisensulfids in Gläsern lassen sich nach den bisherigen Untersuchungen keine quantitativen Angaben machen. Es scheint, daß der von Gläsern eingangs beschriebener Zusammensetzung gelöste Eisensulfidbetrag größenordnungsmäßig 1% FeS beträgt, wobei intensiv schwarz gefärbte Gläser entstehen, die erst in sehr dünnen Schichten grünlich durchschimmern. Wird die Konzentration des Eisensulfides über die Löslichkeitsgrenze hinaus vergrößert, so geht das FeS zwar bei der Temperatur der Glasschmelze in Lösung und bleibt auch gelöst, wenn, wie beim Probeziehen, das Glas sehr schnell erstarrt, doch flockt es bei langsamem Abkühlen in braunen Wolken aus.

Näher untersucht wurde sodann die Reduktion von CdSO_4 zu CdS im Glase, weil für die durch CdS gelb gefärbten Gläser ein besonderes technisches Interesse besteht. Die Herstellung dieser Gläser gelang bei Verwendung des Aluminiums als Reduktionsmetall ohne Schwierigkeit, nicht dagegen bei der Benutzung metallischen Zinks, selbst nicht des Magnesiums, obwohl die Vorversuche gerade dieses Metall als besonders geeignet hatten erscheinen lassen. Die erhaltenen Gläser waren schwach bräunlich gefärbt und liefen erst bei Erhitzung bis nahezu auf den Erweichungspunkt gelb an. Sie verhielten sich also ebenso wie die nach anderen Verfahren hergestellten kadmiumsulfidhaltigen Gläser. Die Löslichkeit des CdS ist erheblich geringer als die des Eisensulfides. Schon bei verhältnismäßig geringer Konzentration flockt das Kadmiumsulfid aus, wenn das Glas längere Zeit auf der sogen. Anlaßtemperatur gehalten wird. Beispielsweise wurden in einem dicht opaken Gelbglas nur 0,081% CdS festgestellt, während ein Ausflocken des Eisensulfides unter gleichen Bedingungen erst bei erheblich größeren Konzentrationen stattfinden kann. Interessant ist auch, daß das CdS in alkalireicheren Gläsern weniger zum Ausflocken neigt, als in stärker sauren Glasflüssen. Zwei gleich große Glasstücke, welche theoretisch die gleiche Menge CdS enthielten, sich aber in der Zusammensetzung dadurch unterschieden, daß das eine Glas weniger Alkali und mehr Kieselsäure enthielt, wurden gleichzeitig angelassen und etwas längere Zeit auf der Anlaßtemperatur belassen. Es zeigte sich dabei, daß das eine Glas, welches alkalireicher war, völlig klar blieb, während das stärker saure Glas durch Ausscheidung größerer CdS-Teilchen völlig getrübt erschien. Dabei war der absolute CdS-Gehalt des letztgenannten Glases zweifellos niedriger, weil zu seiner Erschmelzung eine höhere Temperatur und längere Schmelzdauer nötig gewesen war. Diese Beobachtung stimmt mit den Mitteilungen völlig überein, welche Vogt⁸⁾ über die Löslichkeit von Metallsulfiden in Schlacken

⁸⁾ An genannter Stelle.

macht, die er ebenfalls um so größer fand, je reicher an basischen Bestandteilen die Schlacke war.

Noch erheblich geringer ist die Löslichkeit von Kupfersulfid und Nickelsulfid, die in den Gläsern schon bei sehr geringen Konzentrationen der aus CuSO_4 bzw. NiSO_4 durch Reduktion mit metallischem Aluminium erzeugten Sulfide braunschwarz ausflockten, während schnell erstarrende Ziehproben durch die in Lösung verbliebenen Sulfide lackschwarz gefärbt waren. Eine nähere Untersuchung dieser Sulfide soll gelegentlich vorgenommen werden. Ebenso wird über die Art, in der die Sulfide im Glasfluß gelöst sind, später berichtet werden. Hingewiesen sei schon jetzt auf eine Arbeit von B. Lange,⁹⁾ derzufolge ein kolloider Charakter der CdS-Gläser, wie er bisher allgemein angenommen wurde, bezweifelt werden muß.

⁹⁾ B. Lange, Ueber Messungen der Depolarisation an kolloiden Farb- und Trübgläsern, Glastechn. Ber., Bd. V, Jg. 1927/28, S. 477—486.

Referate.

Die Referate sind nach folgenden Gesichtspunkten eingeteilt: 1. Geschichte des Glases; 2. Physikalische und chemische Grundlagen der Glaserzeugung; 3. Rohstoffe für die Glaserzeugung; 4. Gemenge und seine Aufbereitung; 5. Glasschmelze; 6. Formgebung des Glases; 7. Kühlung des Glases; 8. Glasbearbeitung und -Veredelung; 9. Fehler des Glases; 10. Bruchursachen; 11. Physikalische und chemische Prüfung der Glasrohstoffe und des Glases; 12. Glaswaren (Bezeichnung, Normung, Verpackung, Glashandel); 13. Glas für Bauzwecke; 14. Physikalische und chemische Grundlagen der Wärmewirtschaft; 15. Feuerfeste Stoffe; 16. Ofenbau (einschl. Feuerungen), Wärmeschutz; 17. Brennstoffe; 18. Brennstoffvergasung; 19. Dampferzeugung; 20. Kraftmaschinen; 21. Kompressoren und Pumpen; 22. Verteilung von Wärme und Kraft; 23. Stoffbewegung; 24. Werkseinrichtung, allgemeine Betriebsführung; 25. Arbeiterschutz, Unfallverhütung; 26. Forschung und Unterricht.

1. Geschichte des Glases.

Ueber die Verarbeitungsfähigkeit des Glases vor dem Gasgebläse. Otto Schott. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes, Bd. 66, Jg. 1887, S. 799 bis 800.

Es war schon lange aufgefallen, daß das in den Hütten des Thüringer Waldes angefertigte Glas sehr häufig wiederholtes Erweichen und Erhärten, Aufblasen und Zusammenschmelzen verträgt, ohne zu entglasen. Den Grund suchte und fand bekanntlich der Verfasser; und zwar wird in vorliegender Abhandlung zum ersten Mal die Erkenntnis dargeboten, daß der Grund hierfür in dem hohen Tonerdegehalt des Martinrodaer Sandes liegt, einem (nach Schott wohl aus dem Zerfall porphyrtiger Gesteine, die z. T. die Gebirge des nördlichen Thüringer Waldes bilden, hervorgegangenen) sogenannten Porzellandsand. Die Analyse desselben ergab:

Kieselsäure	(SiO_2)	91,38%
Eisenoxyd	(Fe_2O_3)	0,47%
Tonerde	(Al_2O_3)	3,66%
Calciumoxyd	(CaO)	0,31%
Magnesiumoxyd	(MgO)	Spur
Kaliumoxyd	(K_2O)	2,99%
Natriumoxyd	(Na_2O)	0,50%
		<hr/> 99,31%

Ein gut verarbeitbares Thüringer Glas, in das die Tonerde nur in Form von Martin-

rodaer Sand eingeführt worden war, bestand z. B. lt. Analyse aus:

Kieselsäure	(SiO_2)	67,74%
Tonerde	(Al_2O_3)	3,00%
Calciumoxyd	(CaO)	7,38%
Magnesiumoxyd	(MgO)	0,25%
Natriumoxyd	(Na_2O)	16,01%
Kaliumoxyd	(K_2O)	3,38%
Manganoxydul	(MnO)	0,52%
Eisenoxyd	(Fe_2O_3)	0,42%
Arsensäure	(As_2O_5)	0,24%
		<hr/> 98,95%

Auf synthetischem Wege wurde nun diese Anschauung weiter geprüft, und es wurden unter Benutzung reinen Quarzsandes verschiedene Gläser erschmolzen mit und ohne dem obigen annähernd entsprechenden Gehalt an Al_2O_3 . Dabei zeigte sich, daß die ersteren die Behandlung der Lampenverarbeitung bequem gestatteten, die letzteren aber nicht. Diese Erfahrung wurde auch im Großen bestätigt und durch Zusatz von Feldspat zu einem sonst tonerdefreien Glassatz, immer die gewünschte Verarbeitungsfähigkeit erreicht.

Einen eindeutigen Grund hierfür, d. h. für die Verhinderung des Mattwerdens des Glases vor dem Gasgebläse, hat Verfasser damals einwandfrei noch nicht angeben können. Er nahm zunächst an, daß die Tonerde eine