

Kurzbeiträge.

DK 66.046.58 : 661.321 : 666.12

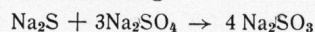
Verwendung von Sodaschlacke in der Glasindustrie.

In neuerer Zeit ist hauptsächlich dank der Arbeiten der RÖCHLING'schen STAHL- UND EISENWERKE in Völklingen an Stelle der Manganentschwefelung des Eisens die Sodaentschwefelung getreten. Bei diesem Verfahren fällt die Soda-Schlacke an. Einer Mitteilung von Dr.-Ing. PEETZ (Reichswerke Hermann Göring) zufolge entsteht Soda-Schlacke ferner beim sauren Schmelzen kieselsäurereicher Eisenerze. Bisher sind die Versuche, diese in großer Menge zur Verfügung stehende Schlacke zu verwerten, noch nicht über das Anfangsstadium hinaus fortgeschritten. Der hohe Natriumoxyd-gehalt der Schlacke von etwa 30% legt den Gedanken nahe, die Schlacke als Alkali liefernden Rohstoff in der Glasindustrie zu verwenden. Man würde dadurch die Stahlwerke von der lästigen Schlacke befreien und gleichzeitig die Soda-Industrie entlasten.

Die Verwendung als Glasrohstoff wird durch den reichlich in der Schlacke enthaltenen Schwefel, der in verschiedenen Verbindungen vorkommt, erschwert. Ferner macht sich ein gewisses Schwanken in der Zusammensetzung der Schlacke recht unangenehm bemerkbar, und schließlich stört ein nicht unbeträchtlicher Gehalt an Eisen und Mangan. Wie sich später zeigen wird, ist die Befürchtung bez. des Mangans unbegründet. Das Eisen ist in der Hauptsache in großen kompakten Stücken in der Schlacke enthalten. Man wird diese Stücke wahrscheinlich verhältnismäßig leicht durch einen Magneten entfernen können. Das Alkali in der Schlacke ist zum Teil durch Wasser auslaugbar, man muß daher die Schlacke trocken lagern, eine Forderung, die aber auch für andere Rohstoffe der Glasherstellung unerlässlich ist. Die schwankende Zusammensetzung der Schlacke ist recht unangenehm. Sie schränkt die Verwendungsmöglichkeit ein. Es wäre daher zu begrüßen, wenn es den Hochofenwerken gelingen würde, hier Abhilfe zu schaffen.

Störend ist vor allen Dingen auch der Schwefel. Mit dem reichlich vorhandenen Eisen der Schlacke erteilt der sulfidisch gebundene Schwefel dem Glas eine sehr häßliche, schwarzbraune Färbung, die schon bei geringer Schlacken-zugabe — Ersatz von einem Drittel des Natriumoxyd-gehalts eines mittelhart eingestellten Wannenhohlglases durch den Natriumoxyd-gehalt der Soda-Schlacke — und bei geringer Glasstärke etwa ab 2 mm, das Glas fast undurchsichtig macht.

Auf zwei verschiedenen Wegen gelang es uns, diese Färbung vollkommen zum Verschwinden zu bringen. Röstet man die Schlacke, d. h. erhitzt man sie unter Luftzutritt in dünner Schicht auf ungefähr 300 bis 500° C, so verflüchtigt sich der färbende Schwefel als schweflige Säure. Durch zu hohes Erhitzen entsteht aus dem Sulfidschwefel u. U. Sulfat. Dies ist nicht erwünscht, da Sulfat zu den sattsam bekannten Schwierigkeiten bei der Glasschmelze führt. Das Röstverfahren erfordert Energiezufuhr und vielfach auch die Erstellung von Neuanlagen. Wo man indessen Abhitze hierfür zur Verfügung hat, stellt es unserer Ansicht nach einen durchaus gangbaren Weg dar. Laboratoriumsversuche mit Glasmenge von ungefähr 100 g mit 17% Alkalioxyd, von dem ein Drittel durch das Natriumoxyd der Schlacke ersetzt war, ergaben helle Gläser mit schwach grünlicher Eisenfarbe. Das zweite Verfahren beruht auf der Reaktion zwischen Natriumsulfid und Natriumsulfat. Das nach der Gleichung



entstehende Natriumsulfid zersetzt sich bekanntlich sehr leicht mit Kieselsäure unter Verflüchtigung des Schwefels, im Gegensatz zu Natriumsulfid und Natriumsulfat. Setzt man also der Schlacke bei der Glasschmelze genügend Natriumsulfat zu, so wird sich der sulfidisch gebundene Schwefel zusammen mit dem zugeführten Sulfatschwefel als schweflige Säure verflüchtigen. Kohlezugabe ist hierbei natürlich nicht nötig, da das zugesetzte Sulfat den Sulfidschwefel und nicht die Kohle oxydieren soll. Die Laboratoriumsversuche, bei denen ein Viertel des Gewichts der verwendeten Soda-Schlacke als Natriumsulfat dem Glasgemenge zugesetzt wurde und die bis auf eine verhältnismäßig schwache grünliche Eisenfärbung vollkommen entfärbte Gläser ergaben, wurden durch einen Versuch im kleinen Betriebsmaßstab bestätigt. In einem Hafen von 200 kg Fassungsvermögen wurde ein mittelhart eingestelltes Wannenhohlglas unter Ersatz von einem Drittel des Natriumoxyd-gehalts

des Glases durch das Natriumoxyd der Schlacke und unter Zugabe von einem Viertel des Gewichts der verwendeten Soda-Schlacke an Natriumsulfat erschmolzen. Das Glas hatte folgende Zusammensetzung (in %):

Glossatz:		Oxydische Zusammensetzung:	
kg		%	
Sand von Hohenbocka	66,8	SiO ₂	73,0
Sodaschlacke	22,3	Al ₂ O ₃	2,3
Soda	13,2	Na ₂ O	14,8
Marmor-mehl	9	K ₂ O	0,4
Sulfat	5,5	CaO	8,5
Pottasche-Melasse	0,7	MgO	0,5
		MnO	0,5

Trotz des relativ hohen Sulfat-gehaltes zeigte sich bei der Schmelze keine Sulfatgalle. Die Farbe war recht befriedigend. Das erhaltene Glas hatte die Farbe von Weißhohlglas, mit einem schwach grünlichen Schimmer. Die Reaktion zwischen Sulfid und Sulfat ist daher in gewünschter Weise verlaufen.

Den RÖCHLING'schen EISEN- UND STAHLWERKEN, Völklingen, danken wir für die uns freundlichst zur Verfügung gestellte Soda-Schlacke.

LABORATORIUM DES OSRAM-MASCHINENGLASWERKES
Berlin-Siemensstadt.

5. 10. 1942.

J. ENSS. (15 758)

DK 069 (43-2.254) : 666.17 „15“ : 748

Ein unbekannter Reichsadlerhumpen.

Eine besondere Gruppe der Emailgläser bilden die Reichsadlerhumpen, die vor 1600 in geringerer Zahl, nach 1600 in größerer Menge vorkommen. Als Vorlage, auf der die Gliederung des Reiches in Quaternionen angegeben war, haben nach R. SCHMIDT¹⁾ Holzschnitte gedient, von denen wenigstens einer um das Jahr 1570 entstanden sein muß, denn der früheste datierte Reichsadlerhumpen trägt die Jahreszahl 1571.

Nach brieflicher Mitteilung des Herrn R. SCHMIDT sind mit Datierung bis zum Jahre 1600 etwa 20 Stück bekannt, von den 13 Gläsern dieser Art in der Löwenburg bei Kassel ist die Mehrzahl späteren Datums, wie aus den Ausführungen von M. KILLING²⁾ zu entnehmen ist. Als hessische Erzeugnisse werden vor allem die von 1646, 1652 und 1662 erwähnt. Sie stehen an Güte den böhmischen Gläsern nicht nach und gehören zu den schönsten, die die Emailtechnik überhaupt hervorgebracht hat.



Bild 1.



Bild 2.

Der Wetzlarer Humpen, der in Bild 1 und 2 wiedergegeben ist, stammt aus Privatbesitz und ist vor längerer Zeit dem Wetzlarer Museum überwiesen worden. Die in üblicher Weise über den Flügellenden angebrachte Jahreszahl 1578 ermöglicht eine Einordnung in die bisher bekanntesten älteren Gläser, nämlich

1571 Britisches Museum London (Slade Collection)

1572 Britisches Museum London (Slade Collection), Kanne

1573 Folkwang Museum, Essen

¹⁾ Robert SCHMIDT, „Das Glas“, Berlin 1912, S. 160 ff.

²⁾ Marg. KILLING, „Die Glasmacherkunst in Hessen“, Marburg 1927, S. 131—133.