

Zusammenfassung.

Das Handwerk fordert heute auf allen Gebieten der Gestaltung der Gebrauchsgüter seinen Anteil. Welches ist nun die Rolle des Handwerks in der Glaswarenherstellung? Zunächst gibt es, wie auf ähnlichen Gebieten der gestaltenden Arbeit, den schöpferischen Handwerker, der im wesentlichen individuelle Einzelstücke arbeitet. Aber auch im Rahmen der Großherstellung ist das Handwerk eingegliedert, um an der Fertigung geschmückter und ungeschmückter Erzeugnisse teilzunehmen. Weiterhin gibt es auch handwerkliche Betriebe, die Serienerzeugnisse geschmückter und ungeschmückter Art herstellen.

Handwerkliche Herstellung bedeutet daher nicht Schmücken, und industrielle Herstellung schließt das Schmücken nicht aus.

Man muß unterscheiden zwischen Handwerk als Arbeitsprozeß und als Betriebsform; das eine bedingt durchaus nicht das andere. Wichtig ist die handwerkliche Gesinnung, der Gedanke des Einstehens für die Arbeit, die auch in der industriellen Herstellung vorhanden sein kann.

Nach diesen begrifflichen und tatsächlichen Feststellungen behandelt der Vortrag das Wesen des

Schmucks in seiner Beziehung zur Form. Es gibt keinen reinen Schmuck und keine reine Nur-Form. Beides sind Elemente der Gestaltung, die in organischer Beziehung zueinander stehen müssen. Es ist deshalb auch unlogisch, die gleichen Formen mit und ohne Schmuck herzustellen. Der Schmuck gerade des Glases ist mehr als eine Oberflächenbelebung: der geringste Schmuck auf einem Glas wirkt plastisch und räumlich und tritt in engste Beziehung zur Gesamtform, zerstörend oder mitformend.

Eine klare Trennung des Schmuckes handwerklicher Formung von dem vervielfältigenden Schmuck der industriellen Gestaltung ist notwendig. So gelten für den Schmuck der industriellen Herstellung folgende Leitsätze: Form und Schmuck müssen organisch einheitlich gestaltet sein. Der Schmuck der Serienware muß dem Charakter der Vervielfältigung entsprechen, nicht nur technisch, sondern formal im Entwurf. Der Schmuck soll nicht Zutat sein, um nur den Käufer anzureizen; er soll echt sein, aus der Gestaltung heraus entwickelt. Eine gute Form ohne Ornament kann ein besserer Schmuck sein, als ein dekoriertes Stück ohne Sinn und Schönheit. (11484)

DK 546.23 : 546.65 : 666.1.031.14 : 666.241(042)

Selenrosa als Glasfarbe und seine Beeinflussung durch seltene Erden.

Von Dr. Johannes Löffler, Berlin-Dahlem (Glastechn. Mitarbeiter der Degea-A. G., Auerges., Berlin).

(Vortrag bei der 20. Glastechnischen Tagung, Berlin, 21. I. 1937.)

Die wissenschaftlichen Grundlagen für die Erzielung eines gleichmäßig ausfallenden Selenrosa-Glases. Die verschiedenen im Glase vorkommenden Selenverbindungen und die Bedingungen ihres Auftretens nebeneinander und neben den Oxydationsstufen des Eisens. Der für die Erzielung eines rosa gefärbten Glases nötige Oxydationszustand des Glases und seine Beeinflussung durch Schmelzführung, Scherbenwirtschaft, Oxydationsmittel und Art der Selenpräparate. Die Durchführung der technischen Selenrosaglasschmelze. Die Farbkombination Selenrosa - Neodymblau.

Selenrosa als Glasfarbe gefällt mir bei rein ästhetischer Betrachtung durchaus nicht; das muß ich meinem Vortrag vorausschicken. Die mit Selen allein erzielbare Farbe ist für mich fast immer eine Nuance zu blaß, zu zart, zu rosa. Trotzdem liebe ich die Glasfarbe Selenrosa, und zwar als Silikatchemiker und Glastechniker, denn ich schätze die schwierige Aufgabe höher als die leichte.

Wenn ich zu einer Glashütte gekommen bin — und ich habe die Ehre gehabt, bei einigen Dutzend reichs- und volksdeutschen Glashütten zu Gast zu sein —, hat sich in den meisten Fällen immer das gleiche abgespielt. Am ersten Tage waren die Hüttenleiter und aus Höflichkeit auch ich des Lobes voll über das schöne Rosalinglas. Ein paar Tage später, wenn man schon etwas vertrauter miteinander war, wurde leise angedeutet, daß hier und da kleine Schwankungen einträten, und etwa nach einer Woche bat man um meine Hilfe: das Rosalin sei einmal rosa, einmal braun, einmal hell, einmal dunkel, um dann wieder von vorn anzufangen. Da ich nun etwa sechs Jahre Zeit hatte, die technischen Bedingungen zu studieren, die zu einem völlig gleichmäßigen Selenrosa führen und die noch in allerletzter Zeit in etlichen Hütten ihre Richtigkeit erweisen konnten, möchte ich sie Ihnen als den Vertretern der deutschen Glasindustrie zur Verfügung stellen.

Um nicht zu starre Vorschriften, sie mögen so gut sein, wie sie wollen, zu geben, muß ich die theoretischen Grundlagen, auf

Grund deren meine Ratschläge gegeben werden sollen, erörtern. Der größte Teil wird zwar bekannt sein, aber es ist doch wohl besser, sie hier noch einmal in das Gedächtnis zurückzurufen.

Zunächst muß ich über die verschiedenen, im Glase vorkommenden Verbindungen des Selen sprechen. Hierüber sind in letzter Zeit eine Reihe Arbeiten von Dietzel (1) und seinen Mitarbeitern erschienen. Ihr Inhalt deckt sich im wesentlichen mit meinen Beobachtungen. Selen kann im Glase in dreierlei Art gelöst sein: als Verbindung mit Sauerstoff, als elementares Selen und in Form von Seleniden. Die Selen-Sauerstoffverbindungen, Salze der selenigen und der Selensäure, sind farblos; das elementare Selen, der eigentliche Träger der Selenrosafarbe, ist rosa. Die Polyselenide und Eisenselenide sind mehr oder weniger braun gefärbt. Von der Erörterung über das farblose Selenatrium und die Cadmium-Selenidverbindungen will ich absehen; das erstgenannte kommt in technischen Gläsern kaum vor, die zweiten gehören nicht zum Thema Selenrosa.

Daß farblose Selenverbindungen im Glase gelöst sind, dürfte wohl allgemein bekannt sein; man kann sogar sagen, daß ungleich viel mehr farbloses als gefärbtes Selen sich in den Gläsern eingeschmolzen befindet.

Ich möchte dieses an einem kleinen Beispiel erläutern. In einer böhmischen Hütte wurde ein Selenrosa geschmolzen; der Glassatz war kalireich und enthielt 1 kg Arsenik auf 100 kg Sand. Zur Erzielung des gewünschten Farbtones wurden 500 g Selenmetall benötigt. Als dann auf mein Anraten die Arsenzugabe

auf 200 g je Gemengeeinheit verringert wurde, konnte auch die Selenmenge auf 100 g erniedrigt werden. Später wurde dann das Arsen überhaupt fortgelassen, die Selenmenge auf 15 g erniedrigt, und es ergab sich noch immer die gleiche Farbe. Das Selen war aber nicht etwa „ausgebrannt“, wie man sagt, sondern im Glase geblieben; denn man konnte mit 10 kg Scherben der erstgenannten Art, worin also 0,1 kg Arsen und 50 g Selen enthalten waren, 100 kg Glas wieder rosa färben, wenn man geeignete Reduktionsmittel anwandte. Ferner möchte ich daran erinnern, daß in einzelnen Glashütten noch immer bis zu 1 kg selenigsaures Natron auf 100 kg Sand verwendet wird, obgleich man mit dem fünften Teil dieser Menge genau die gleiche Wirkung erzielen kann. Auch hier ist das Selen nicht etwa ausgebrannt, sondern als farblose Selenauerstoffverbindung im Glase gelöst geblieben.

Diese überhöhen Zugaben an Selenpräparaten werden meist in der Absicht gemacht, die Farbe so intensiv wie möglich zu gestalten; sie sind aber vollkommen ohne Einfluß darauf.

Ueber das elementare Selen, das der Träger der Selenrosafarbe ist, braucht nicht weiter gesprochen zu werden; es ist Ihnen Allen bekannt. Das einzige, was weniger bekannt (1a) sein dürfte, ist die Tatsache, daß man dieses Selen durch einen einfachen Nachweis im Glase feststellen kann, und zwar dadurch, daß es eine rote Fluoreszenz ergibt, die vom sichtbaren Licht der Wellenlänge 400 bis 550 $m\mu$ angeregt wird.

Die braunen Verbindungen des Selen, die Dietzel (2) als Polyselenid oder Eisenselenid anspricht, erhält man bei mangelhafter Oxydation oder Reduktion. Ich möchte zwischen Alkalipolyseleniden und Eisenselenid keinen scharfen Unterschied machen, sondern die gesamten braungefärbten Selenverbindungen zu einer einzigen Gruppe zusammenfassen, da sie sich im Glase tatsächlich wie eine Gruppe verhalten. Die Farben, die man erhält, liegen, wie gesagt, zwischen Rosa mit braunem Ton, Gelbbraun und Graubraun und schwanken je nach dem Grundglas und der Schmelzbehandlung. Wichtig ist die Tatsache, daß es besonders die braunen Selenverbindungen sind, die beim Kühlen starke Veränderungen von Rosa gegen Braun, also im unerwünschten Sinne, erleiden.

Um erläutern zu können, welche Selenverbindungen nebeneinander im Glase beständig sind, möchte ich auf das Nebeneinanderbestehen der Verbindungen des Eisens näher eingehen, sowohl um ein Beispiel zu geben, als auch weil die verschiedenen Verbindungen des Eisens von zum Teil sehr starkem Einfluß auf die Ausbildung der Selenrosafarbe sind.

Im Glase sind drei Verbindungen des Eisens möglich: das Eisenoxyd (Ferrioxyd Fe_2O_3), das Eisenoxydul (Ferrooxyd FeO) und das Eisensulfid (FeS). Nebeneinander beständig sind immer nur einander benachbarte Verbindungen, nämlich entweder Oxyd und Oxydul, oder Oxydul und Sulfid. Oxyd und Sulfid würden im Augenblick miteinander reagieren unter Bildung von Oxydul und Sulfat oder SO_2 , je nach Proportion. Aehnliche Verhältnisse hat

man bei allen Stoffen, die mehrere Oxydationsstufen bilden, wenn sie als Ionen im Glase gelöst sind.

Beim Selen ist die Sache anders. Hier kommen auch Verbindungen, die in der Oxydationsstufe nicht benachbart sind, nebeneinander im Glase vor, also Selenauerstoffverbindungen mit den braunen Seleniden, auch Eisenoxyd, Eisenoxydul und Eisenselenid gleichzeitig; dagegen kommt das elementare Rosa-Selen mit den braunen Seleniden nicht zusammen vor; denn sobald man nur eine Spur weiter reduziert bzw. weniger oxydiert, als zur Ausbildung der durch reines elementares Selen hervorgerufenen Rosa-farbe richtig ist, bekommt man eine zwar nur wenig nach Braun veränderte Farbe, die aber den Fluoreszenznachweis des elementaren Selen nicht mehr gibt. Dieses Verhalten der Selenverbindungen kann man so erklären, daß das Rosa-Selen, die Polyselenide oder das Eisenselenid reagieren, als stellten sie eine im Glase suspendierte zweite Phase dar. Dietzel hat auf Grund anderer Beobachtungen den Selenverbindungen, dem Selenrosa und den braunen Verbindungen (die, wie ich betonen muß, beide von verschiedenen Sachbearbeitern ultramikroskopisch nicht nachweisbar gefunden worden sind), eine Zwischenstellung zwischen den als Ionen und den als Kristalle kolloider Dimensionen färbend wirkenden Stoffen zugewiesen. Diese Erklärung läßt sich mit dem oben von mir Gesagten durchaus vereinbaren, und ich möchte annehmen, daß sie wohl das Richtige trifft.

Wie weit Rosa-Selen und Ferrooxyd im Glase gemeinsam vorkommen können, weiß ich nicht genau. Sicher ist, daß schon geringe Mengen von zweiwertigen Eisen das Verschwinden der rosa Farbe und die Bildung der braunen Verbindungen hervorruft.

Die zweite theoretische Erläuterung, die ich geben muß, um meine technischen Anweisungen verständlich zu machen, bezieht sich auf den Gehalt des Glases an Sauerstoff und seine Verteilung auf die verschiedenen Verbindungen, kurz zu bezeichnen als den Oxydationszustand des Glases. Jeder Glasfachmann weiß ganz genau, daß es unmöglich ist, für die verschiedenen Ofensysteme, für den verschiedenen regelten Schmelzverlauf des Glases eine Vorschrift etwa der Art zu geben: so und soviel Oxydationsmittel muß in das Gemenge gegeben werden, damit nach Beendigung der Schmelze der Sauerstoffgehalt des Glases das richtige Maß hat. Das im Glase gelöste Eisenoxyd hat bei der Temperatur der Glasschmelze schon für sich allein das Bestreben, in Oxydul überzugehen. Dazu kommt das in der gleichen Richtung wirkende Reduktionsfeuer, das sich wohl in keinem Hohlglasofen ganz vermeiden läßt, ferner als drittes die Uebersättigung des Glases mit Kohlensäure und Wasserdampf, die dann im Verlaufe der Läuterung Blasenbildung oder Schäumen verursacht und wiederum einen Teil des Sauer-

stoffs mit fortführt. Um nun unter so variablen Bedingungen den richtigen Oxydationszustand treffen zu können, muß man dem Gemenge einen gewissen Sauerstoffvorrat mitgeben, einen Vorrat, der eben der freiwilligen oder gezwungenen Abgabe während des Schmelzverlaufes äquivalent ist. Allerdings darf man die Farbe des Eisenoxyds bzw. Oxyduls, das sonst ein guter Indikator für den Oxydationszustand ist, hier nicht oder nur bedingt als Maßstab nehmen; aber es dürfte ja bekannt sein, daß gerade das Selen Aenderungen des Sauerstoffgehaltes noch viel empfindlicher anzeigt als das Eisen; unser Färbemittel ist also gleichzeitig das Mittel, den richtigen Schmelzzustand zu erkennen. Ich mache absichtlich einen Unterschied zwischen dem Sauerstoffvorrat, wie er durch Eisenoxyd, und dem, wie er durch Selen angezeigt wird, weil nämlich einige Sauerstoffträger, z. B. Sulfat oder auch die Selensauerstoffverbindungen, zwar den Sauerstoffvorrat insgesamt erhöhen, nicht aber den, der das Selen oxydieren könnte. Im Gegenteil, u. U. wirkt Sulfat sogar schädlich. Den Oxydationszustand, wie man ihn für die Herstellung von Selenrosa braucht, begünstigen im wesentlichen drei Mittel: Salpeter, Arsenik und Salpeter gemeinsam, und Cerdioxyd. Braunstein scheidet aus, weil er nach Abgabe des Sauerstoffs einen immerhin deutlich gelb gefärbten Rückstand hinterläßt. Salpeter allein wirkt nur im Gemengeglas. Die Anwendung von Arsenik und Salpeter gemeinsam erlaubt es zwar, den Oxydationszustand des Glases, wie er für die Erreichung einer guten Selenrosafarbe nötig ist, sehr genau zu treffen. Da aber gleichzeitig das Glas durch Arsenik lichtempfindlich gemacht wird, geht dieser Vorteil bei der Aufbewahrung des Glases durch Verfärbung zum Teil wieder verloren. Die Wirkung des Gemisches von Arsen und Salpeter auf die Selenrosafarbe ist immerhin so stark, daß man dieses als den „Stabilisator der Selenrosafarbe“ bezeichnet hat. Ich möchte aber demgegenüber betonen, daß der beste Stabilisator für die Erschmelzung von Selenrosaglas ein sauberes und gleichmäßiges Arbeiten ist.

Die Verwendung von Cerdioxyd erlaubt es, jeden beliebigen Grad der Oxydation zu erreichen. Man kann mit der Wirkung kleiner Mengen beginnen und, wenn man es in genügend großer Menge anwendet, die Oxydation bis zur völligen Verhinderung der Selenrosafarbe treiben; aber was das Wichtigste ist: das Cer hinterläßt nach erfolgter Sauerstoffabgabe keinen, die Farbe irgendwie beeinflussenden Körper.

Schädlich für die Ausbildung der Selenrosafarbe sind alle Reduktionsmittel, die ja für gewöhnlich auch nicht verwendet werden. Ferner: Gibt man Sulfat in so großer Menge zum Glas, daß es zur Abscheidung von Galle kommt, so wird die Ausbildung der Selenrosafarbe überhaupt verhindert, weil das gesamte Selen als selenigsaures oder selensaures Natrium von der Galle mit nach oben genommen

wird und dort sich verflüchtigt. Aber auch Sulfatzugaben, die diese Gefahr nicht mit sich bringen, können schädlich wirken, weil die sulfathaltigen Gläser empfindlich gegen Rauchfeuer sind. Es bilden sich bei diesen leichter als bei sulfatarmen an der Oberfläche Zonen von zu starker Reduktion, die dann beim Vermischen des Glases durch Bülwern ihren Einfluß auf die gesamte Glasmasse ausdehnen. Auch eine sehr starke Läuterwirkung des Sulfats ist nicht vorteilhaft. Denn ganz allgemein läßt sich sagen: Alle diejenigen Stoffe, die bei hoher Temperatur eine starke Gasblasenbildung begünstigen (also auch ein hoher Wassergehalt des Gemenges, wie er z. B. durch Hydratpottasche eingeführt wird), führen bei der Läuterung soviel Sauerstoff mit fort, daß der im Glase bleibende Rest nicht mehr ausreicht, den richtigen Farbton zu gewährleisten.

Zwischen den Stoffen, die den Sauerstoffgehalt des Glases günstig, und denen, die ihn ungünstig beeinflussen, befinden sich die Sauerstoffverbindungen des Selens in einer Art Mittelstellung. Einerseits ist nicht zu verkennen, daß ein gewisser Ueberschuß von Natriumselenit der Ausbildung der Farbe zuträglich ist. Andererseits darf man nicht übersehen, daß die unerwünschten, braunen Selenverbindungen bereits im Glase auftreten, wenn noch der weitaus größte Teil des Selens an Sauerstoff gebunden vorliegt; ja es sind mir sogar Fälle bekannt, wo man mit Natriumselenit allein immer braune Farbtöne erhalten hatte, nach Zugabe von Cer als Oxydationsmittel nicht nur die braune Farbe in die gewünschte Rosafärbung übergang, sondern außerdem der Zusatz an selenigsaurem Natron erheblich verringert werden konnte.

Das wichtigste Mittel, um den Oxydationszustand des Glases zu beeinflussen, und zwar in diesem Falle im Sinne einer Verringerung des Sauerstoffgehaltes, gleichzeitig aber dasjenige Mittel, mit dem am meisten Mißbrauch getrieben wird, ist die Verwendung von Scherben glas. Ich sagte bereits, daß das im Glase gelöste Eisenoxyd auch ohne die Wirkung der reduzierenden Flamme schon das Bestreben hat, in Oxydul überzugehen, und daß, sobald Eisenoxydul im Glase in wesentlichen Mengen vorhanden ist, auch automatisch das Rosa-Selen in die mehr oder weniger braunen Formen übergeht. Je öfter demnach ein Glas geschmolzen, bzw. je länger es auf Schmelztemperatur gehalten wird, desto mehr muß es an Sauerstoff verarmen, und desto mehr bildet es die an Sauerstoff armen, braunen Selenverbindungen. Es ist selbstverständlich, daß etwa im Hafengebliebenes Restglas in dieser Beziehung dem Scherben glas gleichzusetzen ist.

Eisenoxyd im Glase über das normale Maß hinaus ist für Rosa-Selen von außerordentlicher Schädlichkeit; man kann ungefähr sagen, daß bei Eisenoxydgehalten von über 0,1% die Selenrosafarbe praktisch nicht mehr realisierbar

ist. Theoretisch könnte man ja, da Ferrioxyd und Rosa-Selen nebeneinander beständig sind, das Rosa-Selen vom Eisenoxyd unabhängig machen. Die gelbe Farbe des Eisens könnte man beispielsweise durch Didym überdecken, und es bliebe dann nur die Rosafarbe des Selens übrig. Aber je höher der Eisenoxydgehalt ist, desto schwieriger ist es, den Oxydationszustand des Glases so abzustimmen, daß einerseits die Bildung von Eisenoxydul, die automatisch die Bildung von braunen Selenverbindungen zur Folge hat, andererseits aber auch eine zu weitgehende Oxydation vermieden wird, die zur Folge haben würde, daß die Selenrosafarbe nicht oder nur schwach auftritt.

In ganz seltenen Fällen, wenn man in der Produktion praktisch keinen Scherbenanfall hat, kann es sich als notwendig erweisen, die Selenrosafarbe durch Reduktion zu verstärken. Bisher war hier allgemein das Bülwern mit Stück-Arsenik üblich. Ich möchte ein anderes Verfahren empfehlen, bei dem das Glas nicht lichtempfindlich gemacht wird, und zwar das Blasen mit geschmolzenem Salmiak. Allerdings kann man den Salmiak nicht einfach wie Arsenik in das Glas hineinwerfen, sondern man muß ihn am besten mit einem hohlen Holzklötz in das Glas hineindrücken.

Ich will nun noch ganz kurz die Einflüsse des Grundglases auf die Selenrosafarbe erwähnen, obwohl im großen und ganzen diese Dinge allgemein bekannt sind. Kalireiche Gläser werden sowohl intensiver gefärbt als auch leichter im richtigen Oxydationszustand getroffen. Natrongläser werden durch das Rosa-Selen schwächer gefärbt, und deswegen ist es vorteilhafter, den Oxydationszustand nicht bis zum reinen Selenrosa zu treiben, sondern einen geringen Anteil brauner Farbe mit in Kauf zu nehmen, weil die braune Farbe etwas intensiver ist als das Hellrosa. Kieselsäurereiche Gläser werden im allgemeinen schöner gefärbt als kieselsäurearme. Die alkalireichen Gläser erleiden eine stärkere Veränderung gegen Braun im Kühllofen. Bleioxyd verändert die Selenfarbe gegen Gelb, ebenso, aber weniger stark, Bariumoxyd. Borsäure in geringer Menge verändert die Selenrosafarbe nicht oder nur unwesentlich. Tonerde wirkt auf die Selenrosafarbe günstig ein, aber leider bringen ja alle Tonerdeträger (mit Ausnahme vom reinen Tonerdehydrat) Eisen mit ins Glas, das die Selenrosafarbe wieder stark stört.

Ehe ich nun dazu übergehen will, den Inhalt des bisher Gesagten zu ganz knappen Vorschriften und Ratschlägen zusammenzufassen, möchte ich noch über die Wirkung des Neodyms auf die Selenrosafarbe sprechen. Man weiß, daß nur solche Glasfarbstoffe mit Selenrosa mischbar sind, die eine chemische Beeinflussung nicht ausüben können. Also läßt sich z. B. die blaurote Manganioxydfarbe mit der Selenrosafarbe im Glase nicht mischen, weil das Manganioxyd automatisch das rote Selen zu

den farblosen Selen-Sauerstoff-Verbindungen oxydieren würde. Dagegen lassen sich neutrale Oxyde, wie Kobalt-, Nickel- und Neodymoxyd, als Glasfarben mit Selenrosa ohne weiteres mischen. Nach den Ausführungen von K. Rosenhauer (3) hat das Neodym im gelben Bereich des Spektrums eine starke, aber ganz scharf abgegrenzte Absorptionsbande, zu der sich noch eine kleinere, gleiche, im grünen Teil gesellt. Diese im Bereich der Glasfarbstoffe wirklich einzigartige Absorption hat zur Folge, daß sich die Neodymfarbe in allen Verhältnissen mit der Selenrosafarbe mischen läßt, ohne daß, wie es bei anderen ähnlichen Mischfarben der Fall ist, die Lichtdurchlässigkeit des Glases zu sehr verringert wird. Ferner ergibt sich, daß aus zwei Farben, Selenrosa und Neodymblau, die jede für sich einen etwas blassen oder zu zarten Farbton haben, eine neue mit gleicher Zartheit, aber stärkerer Färbekraft und auch verändertem Farbeindruck entsteht. Schließlich ist noch zu sagen, daß ein volles, aber lichtdurchlässiges Rot als die schönste Glasfarbe überhaupt angesprochen werden muß. Kleinere Mengen Neodym, wie sie in den ungeschiedenen Erdgemischen verwendet werden können — in diesem Gemisch ist also die Wirkung des Cers mit der des Neodyms verknüpft —, wirken natürlich in der gleichen Richtung, wenn auch schwächer. Immerhin sind schon verhältnismäßig kleine Neodymmengen im Selenrosa deutlich zu sehen; sie verdecken einen bräunlichen Ton, verstärken die Farbe, und nuancieren sie nach Rot, wie das im allgemeinen gewünscht wird.

Schmelzanweisungen.

Ich möchte meine Ausführungen nun zu den konkreten Vorschlägen zusammenfassen, die bisher immer zu einer vollkommenen Beherrschung der Selenrosafarbe, und nicht nur zu dieser, sondern auch zum Teil zur Verschönerung geführt haben, sofern ich mich auf das Zeugnis der betreffenden Glashütten verlassen kann.

Wenn man Selenrosaglas gleichmäßig und schön machen will, muß man als erstes aus einem größeren Durchschnitt von Glasschmelztagen feststellen, wieviel Teile des insgesamt geschmolzenen Glases Gemengeglas und wieviel Teile Scherben und Restglas waren bzw. sein müssen. Dieses Verhältnis, also am besten ein gewogener Anteil von Scherben, der auf die Gemengeeinheit miteingelegt wird, muß unbedingt gleichmäßig gehalten werden. Restglas sollte man, da dessen Gewicht nie gut festgestellt werden kann, ausschöpfen lassen und als Brocken wieder einlegen. Kommt es im Betriebe vor, daß die Anzahl der täglich geschmolzenen Selenrosahäfen vergrößert wird, so ist für den Zeitpunkt dieser Vergrößerung eine genügende Anzahl von Scherben bereitzulegen, bzw. bei der Verkleinerung der Produktion sind die nunmehr überschüssig anfallenden Scherben in Vorrat zu legen. Wird diese Vorschrift nicht

exakt durchgeführt, so hat man zu erwarten, daß bei Vermehrung der Produktion das Selenrosa heller wird, bei Verminderung dunkler und brauner, — eben einfach dadurch, daß im ersten Fall weniger, im zweiten Fall mehr Scherben verwendet werden. Die richtige Oxydation des Gemenges und der richtige Zusatz an Selenpräparat darf nur ausprobiert werden unter Scherbenzusatz, weil eben der Unterschied zwischen Scherben- und Gemengeglas ein zu großer ist. — Erhält man bei Zugabe der betriebsmäßig bedingten Scherbenmenge eine zu braune Farbe, so ist die Zugabe von Ceroyd (am besten in Form eines der neodymhaltigen Präparate) angezeigt. Auch die Wirkung des Ceroyds darf nur unter gleichzeitiger Zugabe von Scherben erprobt werden, analog dem oben Gesagten. — Ist man gezwungen, mit der Selenrosaschmelze im Ofen zu wandern, und nehmen wir an, der zuerst benutzte Hafen hätte unter weniger starkem Rauchfeuer gestanden als der neu benutzte, so ist nichts weiter zu tun, als die Ceroydzugabe entsprechend der stärkeren Flammenwirkung etwas zu erhöhen; denn das Ceroyd ist ja letztlich nichts anderes als ein Mittel, das Glas gegen die Wirkungen des Rauchfeuers beständig zu machen. Die entsprechende Handlung hat man natürlich vorzunehmen, sobald aus irgendwelchen Gründen das Rauchfeuer stärker oder schwächer wird oder seine Verteilung im Ofen wechselt. — Die Wahl des Satzes hängt natürlich weitgehend von der Art der Verarbeitung ab. Daß man mit dem Kieselsäuregehalt so hoch gehen soll, wie es die Verarbeitung erlaubt, hatte ich bereits gesagt. — Die Läuterung des Glases soll im wesentlichen durch Salpeter erfolgen, von dem 1 bis höchstens 5 kg auf 100 kg Sand anzuwenden wären. Zur Unterstützung der schwierigen Salpeterläuterung ist Natriumsulfat vorteilhaft, aber nicht mehr, als zur Läuterung unbedingt erforderlich ist. In den meisten Fällen genügen hier Mengen von 200 bis 500 g auf 100 kg Sand. Ist die Pottasche bereits sulfathaltig, so muß der Sulfatzusatz unterbleiben, oder aber, wenn der Sulfatgehalt zu hoch liegt, ein Teil der Pottasche als sulfatfrei eingeführt werden. — Ergibt sich die Notwendigkeit, das Selenrosa in Häfen zu schmelzen, die eine geringere Temperatur aufweisen, also beispielsweise in den Sätzen, so soll die Schmelzbarkeit nicht durch Erhöhung der Sodamenge gefördert werden, sondern durch Zusatz von Borsäure bzw. durch Einführung eines Teils des Natriumoxyds als Borax. Meist genügt hier 1 kg Borsäure auf 100 kg Sand (oder 2,5 kg Borax, wofür 0,75 kg Soda

abzuziehen wären). Solange Borsäure in Deutschland knapp ist, sollte man diesen Zusatz überhaupt vermeiden. — Für die Mischfarben mit Neodym ist die Beherrschung der Selenrosafarbe die Voraussetzung. Grundsätzlich läßt sich Neodym mit Selenrosa in allen Verhältnissen mischen; praktisch, nämlich im Hinblick auf die Preisbildung (die Neodympräparate zeigen ein ungünstiges Verhältnis zwischen Preis und Färbekraft) sollte man aber drei Stufen unterscheiden. In der ersten Stufe geht der Neodymzusatz so weit, daß zwar die Wirkung als solche bereits zu erkennen ist, daß aber eine wesentliche Verteuerung des Glases noch nicht eintritt. Die zweite Stufe, die etwa bei einem Neodymgehalt von 0,6 bis 0,9% im Glase liegt, zeigt bereits eine Farbe, die vom Selenrosa so stark verschieden ist, daß man sie als Didymrot ansprechen kann; der Preis einer solchen Farbe braucht dann nicht analog dem des Selenrosa gebildet zu werden. Die dritte Stufe des Neodymzusatzes liegt bei etwa 2 bis 2,5%; man kann die so erhaltene Glasfarbe mit vollem Recht als eine Rubinfarbe bezeichnen, und ich glaube, man wird mir zustimmen, daß die Verwendung des Namens eines der schönsten Edelsteine für dieses Glas keinen Mißbrauch darstellt.

Aussprache.

Herr Weckerle (Weißwasser): Steht die im Vortrag betonte Notwendigkeit der Zugabe von Oxydationsmitteln zur Selenrosa-Schmelze nicht im Widerspruch zu den Arbeiten von Herrn Dietzel? Dieser hatte festgestellt, daß man ohne einen gewissen Anteil an Reduktionsmitteln bzw. reduzierender Wirkung die Selenrosa-Farbe überhaupt nicht realisieren. — Auf diese Fragen hin legte Herr Dietzel den Inhalt seiner verschiedenen Arbeiten noch einmal kurz dar. Der Vortragende wies darauf hin, daß die Begriffe „oxydierendes“ und „reduzierendes Schmelzen“ oder „oxydierende bzw. reduzierende Wirkung“ relativ seien und erst dann mit einem einheitlichen Maße gemessen werden könnten, wenn man den Null-Punkt zwischen beiden genau definieren würde. So lange das nicht der Fall ist, müßte man eben (s. oben) die Selenrosafarbe selbst als Indikator für Reduktions- oder Oxydationswirkung von Gemenge und Ofenatmosphäre gemeinsam nehmen, und man würde dann feststellen, daß in den meisten Fällen noch eine geringe Zugabe von Oxydationsmitteln vorteilhaft wäre.

Herr Kohl (Frankfurt): Ist etwas Positives bekannt über die Wirkung der verschiedenen im Handel befindlichen Selen-Präparate? — Nach der Antwort des Vortragenden kann man hierfür keine allgemein geltenden Richtlinien aufstellen. Sicher sei, daß das elementare Selen im Verlaufe der Rauhschmelze sich stärker verflüchtigt als die Salze der selenigen Säure, daß man aber in einzelnen Fällen (besonders in solchen, bei denen die Reduktionswirkung des Ofens geringer ist oder relativ weniger Scherben zur Verfügung stehen) besser mit elementarem Selen arbeiten würde.

Schrifttum.

(1) Die wichtigsten Arbeiten sind: H. Wiegand, A. Dietzel u. E. Zschimmer, Sprechsaal Keramik usw., **67** (1934), S. 528. (Ref. Glastechn. Ber., **13** (1935), S. 60—61.) W. Hirsch u. A. Dietzel, Sprechsaal Keramik usw., **68** (1935), S. 243. (Ref. Glastechn. Ber., **13** (1935), S. 401—402.) W. Höfler, Glastechn. Ber., **12** (1934), S. 117—134. W. Höfler u. A. Dietzel, Glastechn. Ber., **12** (1934), S. 297—299; **12** (1934), S. 301—302; **14** (1936), S. 411—421. J. Löffler, Glastechn. Ber., **12** (1934), S. 299—301.

(1a) Siehe W. Höfler und A. Dietzel, Glastechn. Ber., **12** (1934), S. 297—299.

(2) W. Höfler, Glastechn. Ber., **12** (1934), S. 117 bis 134.

(3) K. Rosenhauer: Die spektrale Absorption von Neodymgiläsern. Vortrag bei der 20. Glastechnischen Tagung, Berlin, 20. I. 1937. (Auszug in Glastechn. Ber., **14** (1936), S. 79; ausführlich demnächst.)