

Selengläser hat, und schließlich, ob die Herstellung der reinen Rosafärbung, die wir bei Selengläsern finden, auch in anderen Lösungsmitteln gelingt.

Aussprache.

Herr Salmang: Ich habe an Modell- und an technischen Gläsern beobachtet, daß der Niederschlag an Selen, den ich nach dem Auflösen dieser Gläser erhielt, stets mit der Farbe des Glases vor der Auflösung übereinstimmte. Demnach ist vermutlich das Selen kolloidal im Glase enthalten, und die Teilchen-

größe ändert sich nicht merklich während des Aufschlusses.

Herr Dietzel: Die Beobachtungen an Modellgläsern sind bei diesen (Kolloid-) Fragen nicht ohne weiteres auf technische Gläser übertragbar. Wir hatten beobachtet, daß z. B. in wässrigen Lösungen manchmal, trotz äußerlicher Aehnlichkeit, andere Verhältnisse herrschen.

Herr Löffler nimmt in dem nachstehenden Beitrag in einer erweiterten Abhandlung zu dem Thema Stellung. (8692)

DK 546.23 : 666.1.038.9 : 666.241 : 621.785.3

Ist das Selenrosa eine Anlauffarbe ?

Von Johannes Löffler.

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

(Eingegangen 26. Juli 1934.)

In Erweiterung einer Aussprachebemerkung wird das Ergebnis einiger Versuche über die Veränderung der Selenfärbung durch Wärme und Atmosphäre mitgeteilt.

Allen Anlauffarben gemeinsam ist die Eigenheit, daß das fertig geschmolzene Glas wenig oder nicht gefärbt aus dem Ofen kommt und erst unter der Wirkung einer Wärmebehandlung „anläuft“, d. h. die gewünschte Farbe annimmt. Oft wird Anlauffarbe mit Kolloidfarbe gleichgesetzt¹⁾. Bei den bekanntesten Anlauffarben, Goldrubin, Kupferrubin, Cadmiumselenrot, trifft es zu, daß sie gleichzeitig auch Kolloidfarben sind. Aber nichts zwingt zu der Annahme, daß jedes farbige Anlaufen durch sich vergrößernde kolloide Teilchen hervorgerufen wird. „Anlauffarbe“ ist ein technologischer Begriff, der nichts aussagt über den Zustand des Farbträgers. (Unter Anlauffarben von Metallen versteht man dünne, gefärbte Oxydhäutchen.) Niemand wird indessen Gläser, die unter einer nachträglichen chemischen Behandlung eine Farbe angenommen haben, als „angelaufen“ bezeichnen.

Einen Fall nachträglicher Farbänderung durch chemische Einwirkung beschrieb W. Höfler²⁾. Er zeigte, wie die im Glase gelösten farblosen Selensauerstoffverbindungen durch reduzierende Gase bei Temperaturen, die etwa den Anlaufftemperaturen entsprechen, in die farbigen, rosa bzw. braunen Glasfarbstoffe übergeführt werden können. Entsprechend der langsamen Diffusion der Gase entsteht dabei eine nach dem Glasinneren abfallende Farbintensität.

In der Aussprache zu dem Vortrag, den A. Dietzel im November 1933 bei der 17. glastechnischen Tagung über das Wesen der Selenrosafärbung hielt³⁾, habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß es ein echtes Anlaufen von Selen-Rosa gibt, das also unabhängig

von der das Glas umgebenden Atmosphäre ist. Die damals kurz erwähnten Tatsachen sollen hier besprochen werden, etwa als Ergänzung der genannten Arbeit.

Es wurde ein Kali-Natronglas, das 2,1% CeO₂ und 0,18% Selen im Gemenge enthielt, in einem Gasofen reduzierend geschmolzen. Es war grünlich-gelb gefärbt, vermutlich durch das Cer und das aus dem Sand stammende Eisen (0,008%). Nachdem es 12 Stunden in einem elektrischen Ofen, also in Luft, auf rd. 700° erhitzt worden war, hatte es eine rosa Farbe angenommen. Dies Ergebnis durch die Annahme zu erklären, es habe die farblose Selenverbindung, die man durch sehr starke Reduktion erhält, vorgelegen und sich an der Luft oxydiert, muß abgelehnt werden. Dazu wirkt das Cer in dieser Konzentration der Reduktion zu stark entgegen.

Ein Natron-Kaliglas, mit einem Arsengehalt von 0,7% und rd. 0,1% Selen in technischem Maßstab geschmolzen, wurde nach dem Ausarbeiten sehr schwach braun gefärbt, nach dem Kühlen bzw. Feuerpolieren dagegen intensiv rosa erhalten. Man könnte hier theoretisch eine Reduktion durch die Flammengase annehmen. Dann müßte aber ein Abfall der Farbintensität von der Feuerseite her festzustellen sein. Dies ist nicht der Fall.

Mit Sulfat geläuterte Natrongläser, die außer mit 0,05% CeO₂ mit Didym und Selen entfärbt waren, zeigten im Muffelofen (Kanalofen) nach jedem Brand eine Verstärkung des Rotanteiles der Entfärbung. Das Brennen in der Muffel wird allgemein sorgfältig oxydierend vorgenommen, weil die dabei aufgeschmolzenen Farben (Bleiboratgläser) durch reduzierende Gase geschwärzt werden können. Eine Reduktionswirkung ist somit ausgeschlossen, und man muß eine Wärmerwirkung annehmen. Wurde den Gläsern außer Cer, Didym und Selen noch 0,001% NaSbO₃ zugesetzt, so blieb die Farbe im Muffelofen konstant.

¹⁾ H. Thiene: „Glas“. (Jena 1931, Verlag G. Fischer.) I, S. 242. Dralle-Keppeler: „Die Glasfabrikation“. 2. Aufl. (München u. Berlin 1926 und 1931, Verlag R. Oldenbourg.) I, S. 138.

²⁾ W. Höfler, Glastechn. Ber., 12 (1933), H. 4, S. 117–134.

³⁾ Siehe W. Höfler und A. Dietzel, in vorlieg. Heft, S. 297 bis 299 und S. 301 bis 302.

In viel stärkerem Maße als bei der Cerentfärbung zeigt sich das Rotanlaufen selenhaltiger Gläser bei gleichzeitiger Verwendung von Arsen, dem sogenannten „Stabilisator der Selenentfärbung“. Hier konnte einwandfrei nachgewiesen werden, daß das Anlaufen durch die Wärme bewirkt wird. Drei verschiedene Gläser*), die in technischem Maßstab mit Selen und Arsen entfärbt worden waren, wurden in einem elektrischen Ofen in Luft einer Wärmebehandlung unterzogen. Von jedem Glas wurde je eine Probe einmal und eine Probe zweimal 6 Stunden auf 600° erhitzt. Die Ergebnisse sind:

Glas 1 (Natronglas mit 0,2% Arsen): gekühlt farblos, einmal gebrannt schwach rosa, zweimal gebrannt stärker rosa.

Glas 2 (Natronglas mit 0,16% Arsen): gekühlt farblos mit grünlichem Ton, einmal gebrannt schwach rosa, zweimal gebrannt wenig verändert gegen vorher.

Glas 3 (Kali-Natronglas mit 0,16% Arsen): gekühlt schwach grünlich, einmal gebrannt rosa, zweimal gebrannt bräunlich.

Die Länge der Farbschicht betrug 10 cm. Ein Farbgradient war nicht zu bemerken. Um ein Maß dafür zu haben, wie tief Gase bei der beschriebenen Wärmebehandlung in das Glas hätten hineindiffundieren können, wurde ein Glas mit 10% MnO in gleicher Weise erhitzt: Der Sauerstoff war noch nicht 0,1 cm tief eingedrungen. Ein Glas mit 10% MnO, das keine höheren Manganoxyside enthält, nimmt beim Erhitzen in Luft sehr begierig Sauerstoff auf. Die Tiefe der Oxydation kann leicht an dem Farbumschlag von Gelb über Bräunlich-Grau nach Dunkelviolett erkannt werden.

Eine Serie von Gläsern der Zusammensetzung 75% SiO₂, 10% CaO, 15% Na₂O, mit 0,1% Selen und verschiedenen Zusätzen (CeO₂, Fe₂O₃, As₂O₅) in Sauerstoff bzw. Stickstoff geschmolzen (je 100 g), bestätigte die Ergebnisse von W. Höfler. Gläser mit 0,2% Cer außer Selen, in Stickstoff geschmolzen, waren eisenfrei (0,001%) und eisenhaltig (0,02%), farblos oder schwach gelblich. Mit Zusatz von 0,5% As₂O₅ zum Glase wurden die Proben rosa, ohne Arsen mehr oder weniger bräunlich. Im Gegensatz zu dem bereits erwähnten Versuch, bei dem das Cer enthaltende Glas angelaufen war, gelang es nicht, in den neueren Proben durch Erhitzen eine Rosafärbung zu erzielen. Offenbar ist für das Anlaufen ein ganz bestimmter Oxydationszustand des Glases notwendig. Diesen Zustand im Kleinen zu treffen, ist schwierig. Da man ihn im Großen leichter erhalten als vermeiden kann, wurde davon Abstand genommen, ihn im Laboratorium zu reproduzieren.

*) In dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt von der Firma Jos. R i e d e l, Polaun.

Beim Studium der Entfärbung durch Cer, Arsen, Selen usw. sind Versuche über die Beständigkeit der Entfärbungsarten beim Brennen in der Malermuffel gemacht worden. Allerdings ist damals versäumt worden, die Versuche so zu gestalten, daß ein Gaseinfluß beim Anlaufen der selenhaltigen Gläser mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Immerhin kann dieser nicht allzu groß gewesen sein wegen der bereits erwähnten Empfindlichkeit der Schmelzfarben. Auch waren die beim Brennen in der Muffel beobachteten Effekte vollständig gleich denen, die beim Erhitzen im elektrischen Ofen erhalten worden waren. Als Oxydationsmittel wurden damals angewandt Cerdioxid, Kalisalpeter, sowie Arsenik und Salpeter. Als „Blaukomponente“ der Entfärbung wurde Kobalt oder mit Cer zusammen Didym, als „Rotkomponente“ Selen genommen. Die Ergebnisse kann man schematisch darstellen (Bild 1), wenn man auf der Abszisse die Art und Anzahl der Wärmebehandlungen (ungekühlt, gekühlt, einmal gebrannt usw.), auf der Ordinate den Entfärbungszustand (grün unterfärbt, farblos, rot überfärbt) aufträgt. Es muß beachtet werden, daß die Ueber- bzw. Unterfärbung nicht gemessen, sondern geschätzt worden ist. Außerdem zeigen die oben besprochenen Versuche (Glas 1, 2 und 3), daß auch bei gleichem Arsengehalt die Anlauffähigkeit noch schwankt. Es kann zunächst nicht mit Sicherheit gesagt werden, worauf dies zurückzuführen ist. Glas A enthielt 1,0% As₂O₅, Glas B 0,2% As₂O₅, Glas C war mit Salpeter geschmolzen, Glas D enthielt 0,05% Cer und ebensoviel Didym, Glas E außer der gleichen Cer- und Didymmenge noch 0,001% NaSbO₃. Der Eisengehalt war in jedem Falle 0,008%, die Selenzugabe war jedesmal anders, weil bei verschieden starker Oxydation verschiedene Anteile des Selen in der farblosen Form erhalten

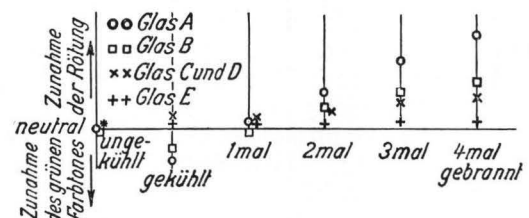


Bild 1. Schema der Beständigkeit verschiedener Entfärbungsarten beim Brennen in der Malermuffel.

Bei Anwesenheit größerer Mengen Arsen ist die Veränderlichkeit mit Selen entfärbter Gläser so groß, daß es schwer ist, große und kleine Stücke im Farbton gleich zu erhalten. Weniger, aber immer noch zu stark zeigt sich das Anlaufen bei geringerem Arsengehalt, noch weniger bei Oxydation mit Salpeter oder Cer und Didym. Im Farbton praktisch unveränderliche Gläser wurden beim Entfärben mit Cer, Didym, Selen und Natriummetaantimoniat erhalten.

Um das Rosaanlaufen selenhaltiger Gläser zu erklären, braucht man nicht eine Vergrößerung kolloider Teilchen anzunehmen. Vielmehr scheint das Selen bei den Anlaufftemperaturen erst in elementarer Form zu entstehen. Ob das Cerooxyd bzw. das Arsentrioxyd die Selensauerstoffverbindungen reduziert, oder ob das SeO_2 nach Art der Cannizzaroschen Reaktionen in Se und SeO_3 zerfällt, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Zusammenfassung.

Selenrosa zeigt in einigen Fällen die für Anlauffarben charakteristischen Eigenschaften, insbesondere wenn ein Teil des Selens in der farbigen Form, ein größerer Anteil als farblose Verbindung mit Sauerstoff vorliegt. Besonders stark zeigt sich das Rosaanlaufen bei Gläsern, die mit verhältnismäßig viel Arsen und Selen entfärbt waren. Das Anlaufen ist unabhängig von der Atmosphäre. Bei zu starker Oxydation verschwinden die Anlauffeigenschaften. (8961)

DK 656.112.9 : 546.23 : 666.1.031.14 : 666.1.038

Die Verfärbung von Selengläsern im Kühllofen.

Von W. Höfler und A. Dietzel.

(Vorläufige Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik, Abteilung Silikat- und Bauchemie, Technische Hochschule Karlsruhe.)

(Eingegangen 5. Juli 1934.)

Die Herstellung von Selengläsern bestimmter Rosatönung ebenso wie die Entfärbung mit Selen wird durch die Unbeständigkeit dieses Farbstoffes außerordentlich erschwert. Der eine von uns¹⁾ hat die Ursache der Farbänderung von reinen Selengläsern während des Schmelzprozesses aufgeklärt. Bei der Kühlung änderten diese Gläser ihre Farbe nur dann, wenn sie starken chemischen Einflüssen von außen unterworfen wurden, wenn also z. B. die Atmosphäre im Kühllofen entweder kräftig reduzierend oder oxydierend war. Bei etwa neutraler Atmosphäre aber änderten die reinen Selengläser ihre Farbe nicht, einerlei, ob sie abgeschreckt oder langsam gekühlt wurden. Die Frage war nun, worauf die in der Praxis bekannte, außerordentlich störende Farbänderung der mit Selen entfärbten Gläser während des Kühlprozesses („Anlaufen“) beruht.

Die weiteren Untersuchungen ergaben, daß dieses „Anlaufen“ der technischen Selengläser im Kühllofen in der Regel nicht auf atmosphärische Einflüsse zurückzuführen ist, sondern eine andere Ursache hat: die Farbänderung ist stets dann zu beobachten, wenn die Gläser neben Selen eine gewisse Menge von Eisenoxyden enthalten. Die untere Grenze des Eisenoxydgehalts, oberhalb deren das „Anlaufen“ eben merklich wird, liegt bei etwa 0,01% bis 0,02% Fe_2O_3 ; dies bedeutet also, daß praktisch sämtliche technischen Gläser sich im Kühllofen verfärben können, auch wenn keine äußeren Einflüsse (oxydierende oder reduzierende Atmosphäre) mitspielen.

Zunächst fanden wir, daß die Farbe der Gläser, die neben Selen auch Eisenoxyde enthalten, eine ganz andere ist, als sie der „physikalischen Mischung“ der beiden Einzelfarben entsprechen würde. Schaltet man nämlich ein Natron-Kalk-Glas mit etwa 0,1% Fe_2O_3 und ein zweites, praktisch eisenfreies Rosa-Glas mit einigen Tausendstel Prozenten Selen hintereinander, so bekommt man infolge Kompensation

des Eisen-Grüns durch das Selen-Rosa bei geeigneten Schichtdicken der Proben nahezu ein Neutralgrau. Schmilzt man jedoch dieselben Fe_2O_3 - und Selenmengen in einunddasselbe Glas ein, so zeigt es nach dem Kühlen einen rotbraunen Ton*) von weitaus größerer Farbtiefe, als man nach der Farbwirkung der beiden einzelnen Farbstoffe erwarten möchte. Offenbar haben diese im Glase miteinander reagiert; die Analogie zum Eisensulfid macht es wahrscheinlich, daß der Farbkörper, der sich in diesem Eisenoxyd-Selen-Glas gebildet hat, Eisen-selenid ist.

Während nun weder das Grün des reinen Eisenoxydglases noch das Rosa des reinen Selenglases — bei Zimmertemperatur betrachtet — durch die Abkühlungsgeschwindigkeit irgendwie geändert wird, spielt diese bei dem neuen Farbkörper eine ausschlaggebende Rolle. Schreckt man ein solches Selen-Eisenoxydglas rasch ab, so ist es fast farblos; tempert man aber Stücke dieses Glases bei Temperaturen zwischen 500° und 700° eine bestimmte Zeit lang, oder kühlt man die Schmelze in diesem Temperaturbereich, so entstehen rosarote bis rotbraune Färbungen. Trägt man deren Kolorimeterwerte in Abhängigkeit von der „Anlauf“-Temperatur auf, so erhält man für verschiedene Temperzeiten Kurven von der in Bild 1 dargestellten Art. Diese Kurven unterscheiden sich prinzipiell von den z. B. an Kupferrubin von L. Riedel und E. Zschimmer²⁾ gefundenen (Bild 2): der Höchstwert der Farbtiefe liegt in unserem Fall für verschiedene Temperzeiten nicht bei einundderselben Temperatur, und der obere Ast der Kurven legt sich für sämtliche Kühlzeiten an eine gemeinsame Linie AB (Bild 1) an. Hält man eine Probe bei der Temperatur t_1 , so entsteht nach einer bestimmten Zeit z_3 eine Farb-

*) Bei geringeren Selen- und Eisenoxydkonzentrationen ist der Farbton zartrot oder rosa, ähnlich dem reinen Selenglas, jedoch intensiver, als es dem Selengehalt allein entsprechen würde.

²⁾ L. Riedel und E. Zschimmer, Keram. Rdsch., 37 (1929), S. 197 ff. (Ref. Glastechn. Ber., 8 (1930), S. 87—88.)

¹⁾ W. Höfler: „Ueber das Verhalten des Selens im Glase“. Glastechn. Ber., 12 (1934), S. 117—134.