

herausgegeben von der
Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V.

Schriftleitung: Dr.-Ing. H. Maurach, Frankfurt a. M.

Nachdruck oder Vervielfältigung im ganzen oder in Teilen ausdrücklich untersagt.

Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. — Copyright 1934 by DGG in Frankfurt a. M.

12. Jahrg.

September 1934

Heft 9

DK 666.241 : 546.23

Ueber das Wesen der Selen-Rosafärbung.

Von W. Höfler und A. Dietzel.

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

(Vorgetragen von A. Dietzel bei der 17. Glastechnischen Tagung, Berlin, 15. 11. 1933.)

Nach der bisherigen Anschauung ist das Selen-Rosa eine Kolloidfarbe. Verschiedene Beobachtungen sprechen für eine höhere, vielleicht sogar molekulare Dispersion.

Nachdem durch die Untersuchungen des einen von uns¹⁾ festgestellt worden war, welche Faktoren für die Entstehung der verschiedenen Farbtöne von Selengläsern bestimmend sind, interessierte uns die Frage, wodurch denn die Selen-Rosafärbung hervorgerufen wird. Ueber die chemische Natur des Farbkörpers kann man nach den älteren Untersuchungen [Fenaroli²⁾, Witt und Fränkl³⁾] und vor allem nach den Ergebnissen Höflers¹⁾ nicht mehr im Zweifel sein; es handelt sich um elementares Selen. Aber die Frage ist, in welcher Verteilung das rosa färbende Selen im Glase enthalten ist. Fenaroli hat dies eingehend untersucht; er berichtet, im Ultramikroskop Teilchen mit einem mittleren Abstand von 0,37 bis 0,64 μ und einem Durchmesser unter 40 $m\mu$ gefunden zu haben. Er hat daraus geschlossen, daß die Rosafärbung eine Kolloidfärbung ist. Sie wäre demnach der Rotfärbung eines Kupfer- oder Goldrubins ihrem Wesen nach vergleichbar. Dies ist die heute herrschende Ansicht.

Im Laufe unserer Untersuchungen über die Selengläser machten wir verschiedene Beobachtungen, die sich mit dieser Anschauung nicht in Einklang bringen lassen. Es seien einige Ueberlegungen und neue Beobachtungen über diese Frage mitgeteilt.

Betrachten wir zunächst die Rubingläser. Die Färbungen durch kolloides Gold, Kupfer usw. entstehen bekanntlich dadurch, daß diese Metalle sich als Kriställchen bei etwa 600 bis 800° aus dem Glase abscheiden; sie befinden sich ja in diesem Temperaturbereich (Gold bis 1063°, Kupfer bis 1083°) im festen Aggregatzustand.

Das Selen dagegen ist oberhalb 690° gasförmig, zwischen 690° und 219° flüssig und erst darunter kristallin (vorausgesetzt, daß es überhaupt Zeit findet, zu kristallisieren). Eine Ausscheidung von Selenkriställchen aus dem Glase kommt also von vornherein gar nicht in Frage. Es könnten sich höchstens zwischen 690° und etwa dem Transformationspunkt des Glases Selenröpfchen bilden. Es wäre dann zu erwarten, daß die Größe dieser Teilchen von der Zeit, die das Glas in diesem Temperaturbereich verweilt, abhängt; entsprechend müßte mit dem Wachstum der Tröpfchen die Glasfarbe sich ändern. Aber nichts von alledem ist zu beobachten. Nach den Versuchen Höflers, die wir mehrfach nachprüften⁴⁾, ließ sich kein Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit⁵⁾ auf die Selenfarbe feststellen.

Wollte man trotzdem Selenteilchen annehmen, so müßte das Selen bei rascher Abkühlung in den Tröpfchen glasig erstarren, bei langsamer Abkühlung könnte es kristallisieren; nach den Erfahrungen an kolloidem Schwefel in nichtsilikatischen Dispersionsmitteln wäre zu erwarten, daß die verschiedenen Zustandsformen eine verschiedene Glasfärbung bedingen. Wir haben nun ein Rosaglas 14 Tage lang bei der für die Umwandlung glasiges Selen \rightarrow kristallines Selen günstigsten Temperatur von 90 bis 100° gehalten. Die Farbe hat sich hierbei aber nicht geändert.

⁴⁾ Wir brachten z. B. Stäbe von Selenglas im Knallgasgebläse zum Schmelzen und ließen die glühenden abschmelzenden Kügelchen in Wasser fallen. Einen Teil dieser Splitter kühlten wir nachträglich, konnten aber keinen Farbunterschied zwischen den abgeschreckten und den gekühlten Proben feststellen.

⁵⁾ Das „Anlaufen“ der technischen Selengläser im Kühllofen hat eine ganz andere Ursache. Vergl. unsere folgende Veröffentlichung in dieser Zeitschrift (S. 301 bis 302 des vorlieg. Heftes). [Zusatz der Schriftl.: Siehe auch den Aufsatz von J. Löffler auf S. 299, der sich auf Selengläser mit Zusätzen von As_2O_3 , Sb_2O_3 , Ce_2O_3 usw. bezieht.]

¹⁾ W. Höfler: „Ueber das Verhalten des Selen im Glase“. Glastechn. Ber., 12 (1934), H. 4, S. 117—134.

²⁾ Fenaroli, Chem.-Ztg., 36 (1912), S. 1149, und 38 (1914), S. 177, ferner Kolloid-Ztschr., 16 (1915), S. 53.

³⁾ Witt und Fränkl, Sprechsaal Keramik usw., 46 (1914), S. 444.

Die einzige experimentelle Begründung Fenarolis für seine Anschauung, das Selen sei kolloidal im Glase verteilt, war die Beobachtung, daß im Selenglas ultramikroskopische Teilchen vorhanden waren. Um dies nachzuprüfen, untersuchten wir eine ganze Reihe von Selengläsern mit einem schmalen Lichtbündel hoher Leuchtdichte. Dabei zeigten die Rosa-Selengläser allerdings den von Fenaroli beschriebenen prachtvollen Purpurkegel, nur handelt es sich dabei nicht um Tyndall-, sondern um Fluoreszenzlicht; das Licht des Kegels ist nicht sichtbar polarisiert, und der Kegel erscheint auch in blauem Licht rot; bei einfallendem roten Licht verschwindet er. Ferner untersuchten wir Splitter von Rosa-Selengläsern im Dunkelfeld bei Vergrößerungen bis zu 1500fach, ohne jedoch Teilchen bzw. deren Beugungsscheibchen zu sehen. (Demgegenüber gelang dies leicht bei Kupfer-, Gold-, Silber- und Selen-cadmium-Rubingläsern, die wir zum Vergleich heranzogen.) Somit glauben wir, den Befund Fenarolis, daß in seinen Gläsern doch Teilchen vorhanden waren, dahin auslegen zu dürfen, daß es sich nicht um Selentröpfchen, sondern um kolloide Entglasungen gehandelt haben mag; diese Erklärung ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil Fenaroli seine Schmelzen 15 Stunden lang abkühlen ließ und zudem auch in solchen Selenglasschmelzen, die das Selen als nicht färbendes Selenit, also unmöglich kolloides Selen enthielten, bläuliche Opaleszenz beobachtet hat.

Als eine gewisse Stütze seiner Anschauung führt Fenaroli weiter die Farb-Uebereinstimmung zwischen einem Selenglas und einer wässrigen kolloidalen Selenlösung an. Solche Lösungen zeigen äußerlich wohl eine gewisse Ähnlichkeit mit dem stark braunstichigen Rosa weicher Natrongläser, wie sie Fenaroli erschmolzen hat (Rosalin-Farbe); diese stellen aber schon einen Uebergang zu den braunen Polyselenidgläsern dar. Das reine Selenrosa, das Höfler mit Gläsern unter 24% Kali bzw. unter 12% Natron in reiner (neutraler bis mäßig oxydierender) Atmosphäre hergestellt hat, und von dem hier die Rede ist, ist ein ins Hellviolette gehendes Rosa, das den blutroten, lachsroten oder zinnoberroten bis bräunlichen, kolloidalen wässrigen Lösungen keineswegs ähnelt.

Wir möchten zur Klärung des vorliegenden Problems noch eine andere, schon von E. Fränkl⁶⁾ beobachtete Erscheinung heranziehen. Die Selen-Rosafärbung wird beim Erkalten einer Schmelze erst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen deutlich sichtbar. Bei etwa 600 bis 500° beobachtet man zunächst nur eine gelbe bis braune, bei 400 bis 300° eine lachsrote und erst darunter eine rosarote Färbung. Diese wird beim Abkühlen von 200° auf Zimmertemperatur noch kräftiger und reiner. In umgekehrter Reihenfolge ändert sich die Farbe

von rosa nach gelb bzw. braun beim Anheizen des Glases; der Vorgang ist also reversibel. Merkwürdigerweise hört diese Farbänderung bei Zimmertemperatur noch nicht auf; wenn man ein Natronglas, das ja wesentlich blasser und gelblicher ist als ein gewichtsprozentisch entsprechendes Kaliglas, in flüssiger Luft auf rund - 180° abkühlt, so bekommt es praktisch dieselbe Farbe, die ein Kaliglas bei Zimmertemperatur zeigt. Beim Auftauen erlangt es seine ursprüngliche Farbe wieder. Entsprechend ist das Kaliglas bei etwa + 200° genau so gefärbt wie das Natronglas bei Zimmertemperatur. Diese Verfärbungen stellen sich, soweit unsere Versuche das erkennen lassen, augenblicklich mit der Glastemperatur ein.

Will man sich nach unseren heutigen Kenntnissen ein Bild über die Vorgänge machen, so wären die nächstliegenden Annahmen die folgenden:

1. Das Selen ist als Gas irgendwie im schmelzflüssigen Glas gelöst und scheidet sich beim Abkühlen in außerordentlich hoch disperser Verteilung aus. So wäre es verständlich, daß die Farbänderung noch bei Zimmertemperatur und darunter stattfindet.

2. Das Selen wird erst während der Abkühlung durch irgend eine Reaktion etwa nach (heiß) $2 \text{Na}_2\text{Se} + \text{Na}_2\text{SeO}_3 \rightleftharpoons 3 \text{Se} + 3 \text{Na}_2\text{O}$ (kalt) frei. Hierfür würde sprechen, daß die Farbfolge im Sinne fallender Temperatur mit derjenigen übereinstimmt, die Höfler für Gläser mit steigender Azidität (bei konstanter Temperatur) gefunden hat. Freilich ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß die Verschiebung eines solchen Gleichgewichts im festen Glas mit solcher Geschwindigkeit noch erfolgen kann.

Wie dem auch sei, dies dürfte außer Zweifel stehen: da die Selen-Rosafarbe erst bei Temperaturen unterhalb etwa 400° sichtbar und unterhalb 200°, ja sogar 0° noch deutlich kräftiger und reiner wird, kann hier von einer Selentröpfchenbildung oder einem Wachstum keine Rede sein.

Zusammenfassung.

1. Alle bisher gemachten Beobachtungen liefern keinerlei Beweis für eine kolloidale Verteilung des Selens in den Rosagläsern.

2. Aus der Tatsache, daß die Rosafärbung beim Abkühlen des Glases in einem Temperaturbereich entsteht, wo ein Selen-Teilchenwachstum unmöglich ist, und aus der Beobachtung, daß dieser Vorgang der Farbbildung reversibel ist, folgern wir, daß die Erklärung der Selen-Rosafärbung nicht auf kolloid-chemischem Gebiet zu finden sein wird.

Zur weiteren Klärung der Frage beabsichtigen wir vor allem, festzustellen, in welcher Form das Selen im Schmelzfluß vorliegt — als Gas oder gebunden —, ferner, welche Ursache die geschilderte „Temperaturverfärbung“ der

⁶⁾ E. Fränkl, Dissertation Würzburg 1920.

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.