

22). Man sieht, wie auch hier eine hohe UV-Durchlässigkeit nur bei großer Eisen- und Titanarmut erzielt wird.

Zusammenfassung.

So lehrt uns die Untersuchung, daß die hier geprüften Alkali- und Erdalkalisilikate qualitativ in gleicher Weise gegenüber UV-Strahlung empfindlich sind. Quantitative Unterschiede bestehen zwischen den untersuchten Alkalisilikaten einerseits und den Erdalkalisilikaten andererseits, dagegen nicht zwischen Natriumgläsern und Kaliumgläsern. Das muß besonders betont werden, denn in der umfassendsten Arbeit, die bisher über die Alterung UV-durchlässiger Gläser erschienen ist, in der Arbeit von Coblenz und Stair aus dem National Bureau of Standards¹⁾, wird das Gegenteil behauptet. Dort wird gesagt, nur Natriumgläser seien empfindlich, Kaliumgläser dagegen nicht. Man kann an diesem Resultat deshalb nicht ohne weiteres vorübergehen, weil Coblenz und Stair im Gegensatz zu allen anderen vorher und nachher erschienenen Arbeiten auch schon mit spektral zerlegtem Licht gearbeitet haben. Eine Erklärung dafür, weshalb unsere Ergebnisse in manchen Punkten von den von Coblenz und Stair gemachten Beobachtungen abweichen, kann vor allem in zweifacher Weise gegeben werden. Einmal haben die genannten Autoren die chemische Zusammensetzung der Gläser nicht so genau angegeben, wie es für einen exakten Vergleich der Resultate nötig wäre. Ferner — und das ist das Wichtigste — benutzen sie zur Feststellung der Durchlässigkeit eines gealterten Glases im allgemeinen nur Strahlung einer Wellenlänge, eine Prüfwelle. Nach unserer heutigen Kenntnis der Veränderungen von Gläsern ist das aber äußerst gefährlich, denn wenn die Prüfwelle zufällig in die Nähe des Schnittpunktes der Durchlässigkeitskurve des gealterten und ungealterten Glases rückt, kann es vorkommen, daß man überhaupt nichts von einer Alterung merkt. Man muß sich also schon der Mühe unterziehen und nach jeder Bestrahlung eines unbekanntes Glases die Durchlässigkeit für das gesamte interessierende Gebiet neu durchmessen. Das ist sehr zeitraubend, aber, wie sich herausgestellt hat, doch sehr nützlich.

¹⁾ Coblenz und Stair, Bur. Stand. J. Res., **13** (1934), S. 773.

²⁾ Jos. Hoffmann, Glastechn. Ber., **12** (1934), S. 53—56. — Sprechsaal Keramik usw., **65** (1932), S. 591—93.

Weiter zeigt uns die Arbeit, daß Behauptungen, wie sie von Joseph Hoffmann²⁾ und vielen anderen Verfassern über die Alterung aufgestellt worden sind, nicht zutreffen. Hoffmann sagt wörtlich: „Schwerer behebbarer Alterungsvorgänge träten viel seltener auf, gelänge es, eisen- und titanfreies Glas herzustellen“ oder bei der „Meidung stark basischer Glaszusammensetzungen“ oder bei der „Meidung allzu großer SiO₂-Konzentration“. Das alles kann nicht richtig sein. Fotochemisch verändert wird vorwiegend das Alkalisilikat, weniger stark, aber auch deutlich das Erdalkalisilikat. Geht man zu höheren Eisenkonzentrationen über, z. B. zu 0,1%, so wird im Gegenteil das Glas weniger durch UV-Strahlung verändert, weil der hohe Eisengehalt nicht zuläßt, daß die UV-Strahlung in die Tiefe des Glases dringt. Der Eisengehalt setzt zwar die Durchlässigkeit der Gläser im UV-Gebiet stark herab, schützt aber die eigentlichen Glasbestandteile (das Alkali- oder Erdalkalisilikat) vor starken fotochemischen Veränderungen.

Ferner hat sich herausgestellt, daß bei den hier behandelten Gläsern fotochemisch wirksam zunächst nur Strahlung der Wellenlängen 2000 bis 2200 Å ist. Strahlung längerer Wellen kann erst wirksam werden, wenn sie auf schon fotochemisch verändertes Glas trifft. Dann kann sie das Glas in den alten Zustand zurückversetzen.

Als sehr wichtige Tatsache ist zum Schluß zu buchen, daß der Begriff „Alterung“ erweitert werden muß. Er bedeutet nicht nur Durchlässigkeitsminderung, sondern gleichzeitig Durchlässigkeitserhöhung. Es kommt dabei immer darauf an, von welchem Teil des ultravioletten Spektrums man spricht.

Aussprache.

Herr H. Fischer (Ilmenau): Die Messungen haben gezeigt, daß eine Alterung ultraviolett-durchlässiger Gläser nur von Wellenlängen unterhalb 2300 Å hervorgerufen wird. Durch Bestrahlung mit längerwelligem Ultraviolet geht die Alterung eher wieder etwas zurück. Andererseits ist aber bekannt, daß ultraviolett-durchlässige Fenstergläser unter dem Einfluß des Sonnenlichtes altern, obwohl letzteres bekanntlich kein U.V. unterhalb 2900 Å enthält. Es ergibt sich also die Frage nach der Ursache der Alterung solcher Fensterscheiben. Entweder ist die Beobachtung, daß solche Scheiben in ihrer Ultraviolett-durchlässigkeit zurückgehen, überhaupt falsch, oder es gibt noch andere Ursachen für die Alterung, als sie bei den hier vorgetragenen Messungen zur Wirkung kamen.

Herr Düsing: Vielleicht ist ein spurenweiser Mangan-gehalt solcher technischer UV-Gläser für diese Erscheinung verantwortlich zu machen. (12 339)

DK 541.65 : 546.22 : 546.23 : 546.24 : 666.1.031.14 (045)

Ueber das Verhalten von Schwefel, Selen und Tellur im Glas.

Von A. Dietzel, Berlin-Dahlem.

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung. — Eingegangen am 1. 8. 1938.)

(Vortrag auf der 21. Glastechnischen Tagung in Berlin am 17. 2. 38.)

Am besten untersucht ist das Selen, das im Glas frei, als Selenid, Polyselenid, Selenit oder Selenat vorkommen kann. Es besteht weitgehende Parallelität zwischen den Selenoxydationsstufen im den maßgebenden Reaktionen. Beim Schwefel und Tellur liegen die Verhältnisse ähnlich; die Unterschiede bestehen in folgenden. Die Grenzen der Beständigkeitsgebiete der verschiedenen Oxydationsstufen sind im Vergleich zum Selen verschoben; so fällt z. B. Schwefel bei kleinerem p_H-Wert der Lösung, Te bei höherem p_H als Selen aus. Elementaren Schwefel wird man also nur in relativ sauren Schmelzen erwarten dürfen, Te schon in ziemlich basischen. Aus diesen Beziehungen läßt sich ferner verstehen, daß Polysulfide in gewöhnlichen Gläsern unbeständig sind, nicht dagegen Polyselenide und Polytelluride. Als Analogon zum Selenrosa ist offenbar das Schwefelblau anzusehen. Freies Tellur im Glas ist wegen des anderen Verteilungsgrades nicht mit S und Se vergleichbar: Te scheidet sich kolloid (als Tröpfchen) aus.

Ueber die im Glas beständigen einfachen Verbindungen der Elemente Schwefel, Selen, Tellur, ihre Färbungen, Entstehungsbedingungen und Beständigkeitsbereiche weiß man im Falle des Selen am meisten Bescheid. Nach den Untersuchungen von W. Höfler¹⁾ kann das Selen

in einfachen Alkali-Kalk-Gläsern in folgenden Oxydationsstufen vorkommen:

1. als Selenid, z. B. Na₂Se. In dieser Form färbt das Selen nicht. Selenide entstehen nur bei sehr schar-

¹⁾ W. Höfler, Glastechn. Ber., **12** (1934), S. 117.

fer Reduktion oder in hochbasischen Schmelzen. (Von den Schwermetallverbindungen wie FeSe, CdSe usw. sei hier abgesehen.)

2. als Polyselenid, z. B. Na₂Se₂. Diese Stufe entsteht in normalen Gläsern bei mäßiger Reduktion und färbt das Glas gelbbraun bis rotbraun.

3. als elementares Selen, Se, das rosa färbt und bei neutralen bis schwach oxydierenden Schmelzbedingungen entsteht. Je nach den äußeren Umständen ist neben Se noch mehr oder weniger Polyselenid vorhanden, das das blaustichige Rosa in ein braunstichiges abwandelt. Es entsteht also je nach den Schmelzbedingungen eine ununterbrochene Reihe von Farbtönen vom Rosa bis zum Gelbbraun, wofür man früher (nach Fenaroli²⁾) einen verschiedenen Verteilungsgrad des Selen verantwortlich machte.

4. als Selenit, z. B. Na₂SeO₃. Selenite entstehen bei mäßiger Oxydation, also entweder bei ausgesprochen oxydierender Ofenatmosphäre oder kräftigen Oxydationsmitteln im Gemenge (Arsenik + Salpeter, Antimonoxyd + Salpeter, Cerdioxyd usw.). Sie färben nicht. Auf der Selenitbildung beruht das Verschwinden der Selenrosafärbung bei oxydierendem Schmelzen, was oft als „Ausbrennen“ angesehen wird.

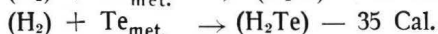
5. als Selenat, z. B. Na₂SeO₄, nur bei stärkster Oxydation, z. B. beim Schmelzen in Luft und bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln. Selenate färben nicht.

Die verschiedenen Oxydationsstufen haben schon beim Einschmelzen von Selen oder Seleniten Bedeutung, da hierbei einige intermediär auftreten; sie wurden quantitativ von W. Hirsch und A. Dietzel³⁾ im schmelzenden Gemenge untersucht.

Wenn man die Oxydationsstufen und die Färbungen des Selen betrachtet, drängt sich die Frage auf, wie denn die Verwandten des Selen, der Schwefel und das Tellur, im Glase vorhanden sein können und wie sie färben. Bei der Untersuchung dieser Verhältnisse hat sich wiederum gezeigt, daß weitgehende Parallelität besteht zwischen den Reaktionen und Färbungen der zu betrachtenden Körper im Glas bzw. in wässrigen Lösungen.

Die niedrigen Oxydationsstufen von S, Se, Te.

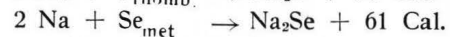
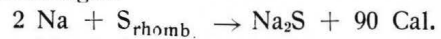
Betrachten wir zunächst die niedrigsten Oxydationsstufen: die Sulfide, Selenide, Telluride. Sie sind in Gläsern ebenso wie in wässrigen Lösungen bei genügender Reduktion zu erhalten und sind alle farblos. Bei ihrer Darstellung beobachtet man aber deutliche Unterschiede: Während die Sulfide schon bei mäßiger Reduktion entstehen und an Luft weitgehend beständig sind, sind die Selenide — sowohl in Wasser als auch im Glas — nur durch starke Reduktion zu erhalten und gegen Sauerstoff sehr empfindlich. Beim Tellur ist dies in noch höherem Maße ausgeprägt. Dieses Verhalten entspricht dem vom Schwefel zum Tellur ansteigenden metallischen, elektropositiven Charakter. Die vom Schwefel zum Tellur immer geringer werdende Neigung zur Bildung der niedrigsten Oxydationsstufe spiegelt sich in den Bildungswärmen der entsprechenden Verbindungen wider:



²⁾ Fenaroli, Kolloid-Ztschr., 16 (1915), S. 53.

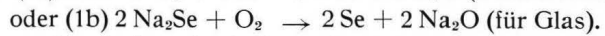
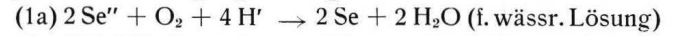
³⁾ W. Hirsch und A. Dietzel, Sprechsaal Keramik usw., 68 (1935), S. 243.

Aehnlich sinkt vom S zum Se die Bildungswärme der Natriumverbindungen:

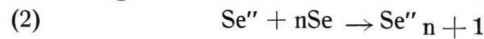


(für Te nicht bekannt).

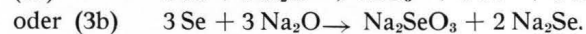
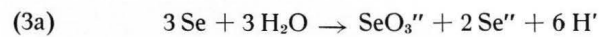
Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf ein farbloses Mono-Selenid können verschiedene Verbindungen entstehen; den Reaktionsmechanismus darf man sich in folgende Einzelvorgänge zerlegt denken:



Das freiwerdende Selen kann nun mit dem restlichen Se'' bzw. Na₂Se, solange noch solches vorhanden ist, weiterreagieren nach:



Aus dem Monoselenid entsteht also zunächst das Polyselenid und dann das freie Selen, sofern die Schmelze nicht zu alkalisch ist. Wie man aus Gleichung 1 und 3 sieht, spielt bei diesen Reaktionen die Azidität eine wichtige Rolle. Bei kleiner H' (1a bzw. 3a) oder hoher Na₂O-Konzentration (1b bzw. 3b) kann kein freies Se auftreten; die Reaktion verläuft dann vielmehr sofort weiter nach



In saurer Lösung geht also die Oxydation des Selenids deutlich erkennbar über das Polyselenid und Selen zum Selenit, in alkalischer Lösung unmittelbar zum Selenit; die beiden Zwischenstufen sind im letzten Fall nicht faßbar.

Grundsätzlich ähnlich verlaufen die Reaktionen beim Schwefel und Tellur, nur sind die Beständigkeitsgebiete der einzelnen Oxydationsstufen verschoben. Die Reaktion:



wurde in wässriger Lösung verfolgt. Die Bildung von S, Se, Te beim Ansäuern einer stark alkalischen 1proz. Na₂R- und Na₂RO₃-Lösung beginnt

im Falle R = S bei einem p_H = 9,3*

Se schon bei einem p_H = 10,6

Te bei einem p_H ∞ 13.

Nun tritt im Glase freies Selen in normalen, nicht zu alkalireichen technischen Gläsern mit etwa 15–18% Natron auf, in den alkalireichen Gläsern bekommt man dagegen vorwiegend die braunen Polyselenide, nicht aber den reinen Rosaton des freien Selen. Wenn wir bei Gläsern auch von saurem und basischem Charakter sprechen und dann eine Analogie zwischen der Säuerung einer wässrigen Lösung und eines Glases aufstellen dürfen, so verhalten sich also die technischen Gläser dem Selen gegenüber ähnlich wie eine wässrige Lösung vom pH-Wert 10–11. Man sieht, daß in solchen Gläsern das Gleichgewicht im Falle des Schwefels nicht so weit nach der Seite des freien Elements verschoben ist. Erhöht man den S-Gehalt durch Zugabe von freiem Schwefel, so wird dieser entsprechend Gleichung 2 zunächst als Polysulfid gebunden. Beim Schwefel beobachten wir deshalb bei den üblichen Gehalten (ohne absichtliche

*) Bei langsamer Titration mit HCl treten Polythionate auf, die das Bild verwickelt machen. Bei raschem Zufügen von HCl tritt freier Schwefel bei dem genannten p_H-Wert auf, um beim Stehenlassen unter Bildung von Polysulfiden und Polythionaten, Thiosulfat usw. in Lösung zu gehen.

Beigabe von Schwefel) in den normalen technischen Gläsern nur farbloses Sulfid oder farbloses Sulfit bzw. Sulfat. Es gibt hier also keine färbende Schwefelverbindung (von den Schwermetallen wiederum abgesehen). Bei einem Ueberschuß an Schwefel (z. B. auch durch Einrühren von Na_2S in die Schmelze), entsteht gelbes bis rotes Polysulfid (vgl. C. Neumann und A. Dietzel „Kohlebleibgläser“^{*)}).

Schmilzt man Tellur oder besser ein Tellurid unter ausgesprochen reduzierenden Bedingungen (1–2% C zum Gemenge) in ein Glas ein, so bekommt man rotbraun färbende Polytelluride.

Die Absorptionsspektren der Polysulfide, -selenide und -telluride in Wasser und in Glas sind sehr ähnlich. Die Absorptionskanten im Violett bzw. Blau sind im Glas nicht so scharf wie in Wasser, sondern mehr allmählich verlaufend, außerdem sind sie etwas mehr nach längeren Wellenlängen verschoben. (Für die Sulfide sind nähere Angaben in der Arbeit von C. Neumann und A. Dietzel^{*)} gemacht.)

Die freien Elemente S, Se, Te im Glas.

Nach den Polyverbindungen betrachten wir nun die freien Elemente S, Se, Te. Ueber das Selen wurde oben schon gesprochen. Die Frage, in welchen Gläsern freier Schwefel und Tellur auftreten kann, ist nun noch besonders interessant. Schwefel dürfen wir, wie gezeigt wurde, nur in sauren Schmelzen erwarten. Versuche hierüber sind bekannt⁴⁾ an Modellgläsern, nämlich an Borax-Borsäureschmelzen, die nachgeprüft und bestätigt werden konnten.

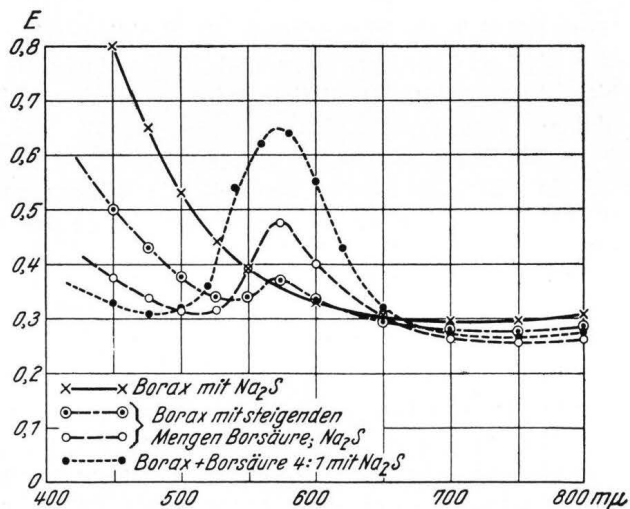


Bild 1. Färbungen von Borax durch Na_2S bei verschieden starkem Zusatz von Borsäure.

Schmilzt man in ein Boraxglas Na_2S an Luft ein, so entsteht ein gelbes Glas, das wir entsprechend obigem und seiner spektralen Absorption als Polysulfidglas ansprechen müssen. Macht man die Schmelze durch Zugabe von Borsäure stufenweise saurer, so ändert sich die Farbe von gelb über grau nach blau. Die Absorptionskurven sind in Bild 1 dargestellt; sie zeigen, daß ein zweites Farbzentrum mit einem Absorptionsmaximum bei 575 $\text{m}\mu$ in dem Maße auftritt, wie die Absorption im Violett zurückgeht.

Diese schwefelblaue Färbung treffen wir auch bei anderen Gelegenheiten: erinnert sei an die Ultra-

^{*)} Erscheint demnächst in den Glastechn. Ber.

⁴⁾ Knapp, Dingl. J., 233 (1879), S. 479; ferner J. Hoffmann, Z. angew. Chem., 19 (1906), S. 1089.

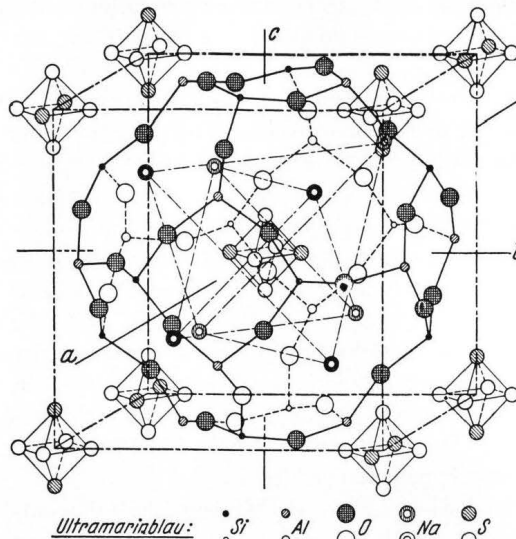


Bild 2. Ultramaringitter (nach K. Leschewski).

marinfärbung, an die Blaufärbung von SO_3 durch Schwefel, ferner an blaue Färbungen, die in gewissen technischen Gläsern manchmal unfreiwillig auftreten: bekannt ist dies z. B. bei der Spiegelglasherstellung und bei Borosilikatgläsern; in beiden Fällen hilft man sich gegen diese unerwünschte Färbung durch Aufgeben von Holzkohle, Koks u. dergl., also durch Reduktion.

Dieser auffällige Gleichlauf der Färbungen in chemischer und optischer Hinsicht drängt zu der Annahme, daß der Farbkörper in den besprochenen Fällen identisch ist. Chemisch sind die Blaufärbungen außerordentlich beständig, insbesondere gegen Oxydation: Ultramarinblau z. B. kann man an der Luft erhitzen, ohne daß es seine Farbe merklich ändert, man muß es schon mit Chlorgas + Salzsäure oder Salpetersäure bei erhöhter Temperatur behandeln, um es langsam zu zerstören. Ein blaues Borosilikatglas konnte bei 1400° in Luft umgeschmolzen werden, ohne daß die Färbung zerstört wurde. Die auffällige Tatsache ist beim Ultramarin vielfach untersucht und weitgehend geklärt worden durch die schönen Arbeiten besonders von Leschewski⁵⁾. Ultramarin (Bild 2), ein kristallines Produkt, ist aufgebaut aus einem sperrigen SiO_4 - bzw. AlO_4 -Netz, in das die Na-Ionen und der Schwefel eingebaut sind. Der Schwefel ist in zweierlei Form vorhanden: 1. als Sulfid-schwefel und 2. als blaufärbender Schwefel, der frei oder nur in lockerer „polysulfidartiger“ Bindung in den Hohlräumen sitzt. Dieses in allen Einzelheiten gestützte Bild von Ultramarin erklärt auch die hohe chemische Widerstandsfähigkeit der Färbung: Das Kristallgitter schützt den eingelagerten Schwefel vor dem Angriff chemischer Stoffe. Leschewski hat zusammengefaßt: Zur Bildung eines Ultramarins sind notwendig: 1. das Ultramariningitter, 2. sulfidischer Schwefel, 3. Alkali. Da die gleiche Blaufärbung durch Schwefel auch in Gläsern auftritt, so ist das Kristallgitter für die schwefelblaue Färbung nicht notwendig, es genügt offenbar auch ein Auf-

⁵⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges., 65 (1932), S. 250. — Z. anorg. allg. Chem., 209 (1932), S. 377–382. — Z. anorg. allg. Chem., 209 (1932), S. 369–276. — Z. anorg. allg. Chem., 212 (1933), S. 420–424. — Z. anorg. allg. Chem., 212 (1933), S. 425–428. — Ber. Dtsch. Chem. Ges., 67 (1934), S. 1684–1690. — Z. anorg. allg. Chem., 220 (1934), S. 317–328. — Z. angew. Chemie, 48 (1935), S. 533–536. — Ber. Dtsch. Chem. Ges., 68 (1935), S. 1872–1876. — Z. anorg. allg. Chem., 225 (1935), S. 43–46. — Z. anorg. allg. Chem., 228 (1936), S. 305–333.

bau, ähnlich einem Fach- oder Netzwerk, wie wir uns das bei den Gläsern vorstellen.

Auch optisch zeigen die verschiedenen schwefelblauen Produkte weitgehende Uebereinstimmung. Sowohl das Ultramarinblau (im reflektierten Licht), als auch ein blaues Borosilikatglas und die blaue Borax-Borsäureschmelze haben übereinstimmend den Absorptionshöchstwert nahe bei 575 m μ .

Die Frage ist nun, in welcher Verteilungsstufe der Schwefel blau bzw. das Selen rosa färbt. Von vornherein auszuschließen ist die kolloide Verteilung. Leschewski hat dies für den Schwefel ausdrücklich betont, und Höfler und Dietzel⁶⁾ hoben dies für das Selen-Rosa hervor.

Diese beiden Farbstoffe verhalten sich grundsätzlich anders als etwa Silber, Gold oder Kupfer in freier Form: Sie häufen sich nicht zu größeren Teilchen an, die schließlich kolloide Ausmaße annehmen, trotzdem die Zähigkeit der Schmelzen es erlauben würde. Entsprechend findet auch keine Aenderung der Farbe bei verschiedener Wärmebehandlung statt. Schwefel und Selen verhalten sich also im Glas wie echt gelöste Farbstoffe.

Eine Stütze dieser Folgerungen ist durch die Beobachtung des Fluoreszenzverhaltens zu erlangen. Sowohl das Selenrosaglas als auch das Ultramarinblau fluoreszieren im Rot, was entsprechend den Anschauungen von W. Weyl⁷⁾ auf eine molekulare Verteilung oder höchstens auf eine solche schließen läßt, bei der nur wenige Atome oder Moleküle sich aneinandergelagert haben („pauci-atomar“ bzw. „pauci-molekular“). Bild 3a und b

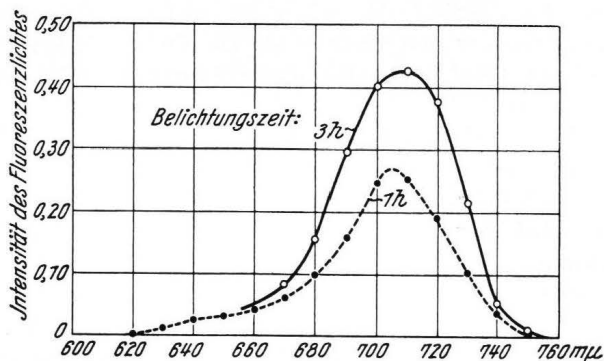


Bild 3a. Fluoreszenzspektrum eines Selen-Rosa-Glases bei Anregung durch die Hg-Lampe (Agfa-Spektralplatte).

zeigt Fluoreszenzspektren⁸⁾ eines Selen-Rosaglases und eines Ultramarinblaus; zur Erregung diente eine Quecksilberdampfampe ohne Filter.

Eine Analogie der Färbungen von freiem S und Se im Glas zu denen in wäßriger Lösung scheint es nicht zu geben. Sobald die Elemente in Wasser frei gemacht werden, häufen sie sich zu Kolloidteilchen; wäßrige

⁶⁾ W. Höfler u. A. Dietzel, Glastechn. Ber., 12 (1934), S. 297.

⁷⁾ Sprechsaal Keramik usw., 70 (1937), S. 578.

⁸⁾ Die Fluoreszenzspektren wurden folgendermaßen erhalten: Das Hg-Licht strahlte in waagrechtter Richtung auf die Proben. Senkrecht dazu wurde das Fluoreszenzlicht mit einem 90°-Prisma aufgefangen und vom Primärlicht getrennt auf den Spalt eines lichtstarken Spektrographen (Monochromator von Zeiß-Winkel; Oeffnung 1:2,5; angebaute Kamera) gesammelt. Das Spektrum wurde auf Agfa-Spektral-Hart- bzw. Infrarotplatten („750“) aufgenommen. War der Galvanometeraussschlag beim Photometrieren für das Spektrum J, für die Untergrundschwärzung J₀, so wurde als Maß für die Stärke des Fluoreszenzlichtes der Ausdruck $\log \frac{J_0}{J}$ gewählt.

Lösungen von S oder Se, die blau bzw. rot sind, zeigen deutlich Tyndall-Licht, was die entsprechenden Gläser nicht tun.

Das Tellur verhält sich, wenn es im Glase in Freiheit gesetzt wird, anders als Schwefel und Selen. Schmilzt man Tellur als solches ein, so verdampft es praktisch vollständig, oder es oxydiert sich: ein Zeichen, wie wenig es mit dem Alkali zu reagieren geneigt ist. (Auf die geringe Bildungswärme wurde schon hingewiesen.) Man kann das Tellur nur im Glas erhalten und verteilen, wenn man es als Verbindung einführt oder reduzierend einschmilzt; entsprechend den oben betrachteten Reaktionen entsteht in der Schmelze dann von selbst freies Tellur. Im Gegensatz zu Schwefel und Selen bleibt jedoch das Tellur nicht gelöst, sondern es fällt aus. Nun hat Tellur einen hohen Siedepunkt (1390°), so daß es sich in der dünnflüssigen Schmelze rasch zu Tröpfchen zunächst von kolloiden Ausmaßen häufen kann. Man bekommt beim Ausgießen einer solchen Schmelze in Wasser eine gelbgrüne Schmelze, die bereits deutlich einen Tyndallkegel zeigt und bei langsamer Abkühlung oder beim Tempern trüb und grau wird. Das Tellur scheidet sich also kolloid aus und zeigt somit eine Farbe, die nicht ohne weiteres mit den anderen beiden (S, Se) verglichen werden kann.

Zu diesen Löslichkeitsverhältnissen von S, Se, Te im Glas seien noch einige Bemerkungen gemacht. Voraussetzung für eine Löslichkeit ist eine elektrostatische

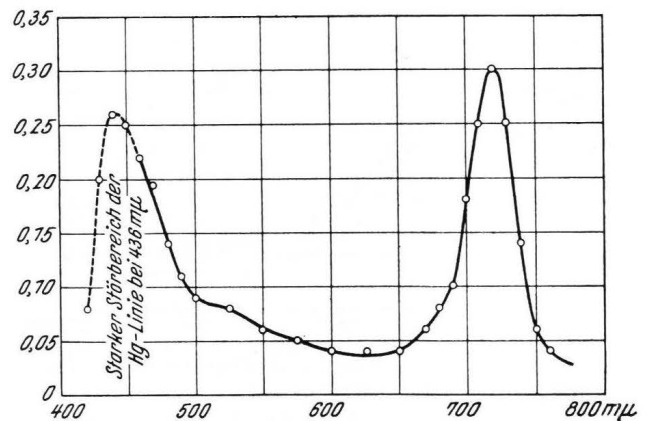


Bild 3b. Fluoreszenzspektrum von Ultramarin bei Anregung durch eine Hg-Lampe (Agfa-Spektralplatte).

Wechselwirkung zwischen den Ionen des Lösungsmittels „Glas“ und dem gelösten Stoff (S, Se, Te). Im Glas herrschen die starken Felder der Alkali-Ionen bei weitem vor, so daß wir nur diese und ihre Wirkung auf den Schwefel bzw. auf Selen oder Tellur zu beachten brauchen. Die Wirkung wird auf den Schwefel mit dem (gegenüber Se oder Te) stärksten elektronegativen Charakter am stärksten sein; die Löslichkeit des freien Schwefels in einer alkalihaltigen, aber genügend sauren Schmelze muß also im Vergleich zu Selen und Tellur am höchsten sein. In diesem Sinne ist auch die „polysulfidartige“ Bindung nach K. Leschewski zu verstehen; daß diese und die Bindung des S in den eigentlichen Polysulfiden nicht dieselbe ist, zeigten die Absorptionsspektren. Entsprechend der Zunahme des elektropositiven Charakters von Schwefel zum Selen und weiter zum Tellur nimmt die Wechselwirkung zwischen diesen und den positiven Alkali-Ionen ab, die Löslichkeit sinkt. Rein äußerlich ist dies schon daran zu erkennen, daß das

Schwefelblau in hoher Intensität zu erhalten ist, das Selenrosa nur als zarte Farbe, während ein Tellurglas in seiner Absorptionskurve nur noch eine schwache Andeutung für echt gelöstes Tellur zeigt.

Eine Stütze für diese Anschauungen darf man in folgendem erblicken. Die Reihenfolge in der Löslichkeit muß sich gerade umkehren, wenn man S, Se, Te nicht in ein Lösungsmittel mit vorherrschenden positiven Ionen, sondern in ein solches mit vorwiegenden elektronegativen Ionen bringt, also etwa die Elemente in H_2SO_4 oder SO_3 löst. In der Tat ist Tellur am leichtesten löslich, und zwar schon in etwas wasserhaltiger H_2SO_4 ; Selen geht nur in ziemlich wasserfreier H_2SO_4 in Lösung, Schwefel erst in SO_3 .

In dem Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde noch die Beobachtung näher untersucht, daß ein Selen-glas beim Erhitzen und Abkühlen seine Farbe ändert. W. Höfler und A. Dietzel⁶⁾ hatten darauf aufmerksam gemacht, daß z. B. ein Kaliglas mit der reinen, blaustichigen Selenrosafarbe beim Erhitzen auf etwa 600° allmählich immer mehr eine braunstichige Färbung annimmt. Umgekehrt wird ein etwas braunstichiges Natron-Selenrosaglas beim Abkühlen in flüssiger Luft etwa ebenso gefärbt wie ein Kaliglas bei Zimmertemperatur. Die Absorptionsspektren ändern sich beim Erhitzen eines Kaliglasses mit Selen in der in Bild 4 dar-

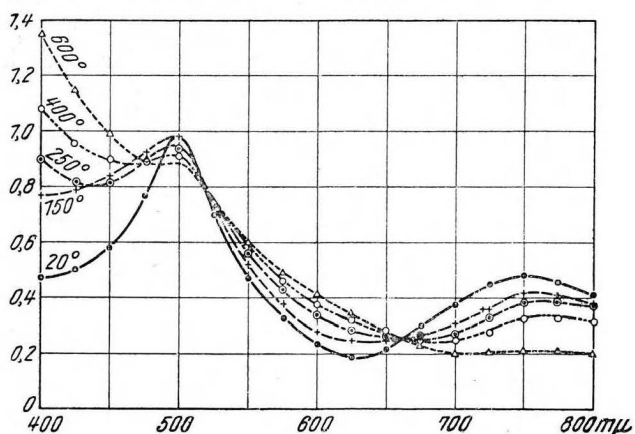


Bild 4. Änderung der Adsorption eines Selen-Rosa-Glases beim Erhitzen.

gestellten Weise: Der Absorptionshöchstwert bei rund $500\text{ m}\mu$ bleibt bestehen, seine Intensität sinkt aber. Die Farbänderung wird indes in der Hauptsache durch das Wandern der Absorptionskante aus dem UV in das Sichtbare hinein bedingt. Das Spektrum wird immer poly-

selenid-ähnlicher; m. a. W., mit steigender Temperatur machen sich die Krafffelder der Alkali-Ionen und ihr Einfluß auf das Selen immer mehr bemerkbar, dieses wird — chemisch betrachtet — zum Polyselenid gebunden.

Beim Schwefelblau müßte man etwas Ähnliches erwarten. Hier liegt aber die Absorptionskante zu weit im UV, als daß sie beim Erhitzen auf Temperaturen bis etwa 600° sich im Sichtbaren bemerkbar machen könnte. Das Schwefelblau ändert sich also beim Erhitzen nicht sichtbar.

Die Säuren von S, Se, Te.

Auch die Oxyde von S, Se, Te verhalten sich grundsätzlich gleich, die Unterschiede sind nur abgestuft. Da SO_2 gasförmig ist, sind Sulfite in der Schmelze neben SiO_2 nicht so beständig wie SeO_2 oder TeO_2 .

Beim Sulfat ist bekannt, daß es nur eine beschränkte Löslichkeit hat und durch SiO_2 nicht ohne weiteres zersetzt wird. Anders beim Selenat oder Tellurat. Das Tellur ist so stark elektropositiv, daß z. B. in wäßriger Lösung TeO_2 basische Nitrate bildet, und TeO_3 ist so schwach sauer, daß es nicht mit einem Indikator titriert werden kann. Tellurate werden also durch SiO_2 glatt zersetzt werden.

Zusammenfassung.

Schwefel, Selen und Tellur kommen im Glas in folgenden Oxydationsstufen vor: 1. als Sulfide usw., 2. als Polysulfide usw., 3. als freie Elemente, 4. als Sulfite usw., 5. als Sulfate usw. Durchgehend ist beim Schwefel der stark elektronegative, beim Tellur der mehr positive Charakter ausgeprägt.

Die Entstehung von Polyverbindungen hängt stark von der Alkalität der Schmelzen und vom Sauerstoffpartialdruck in der Schmelze ab. Die Empfindlichkeit der niederen Oxydationsstufen gegen Sauerstoff steigt vom S zum Te.

Die freien Elemente S, Se, Te sind auch im Glas zu erhalten, beim Schwefel in relativ sauren Gläsern, wo Polysulfide instabil sind; beim Se genügt schon ein niedrigerer Säuregrad, beim Tellur noch mehr. Schwefel färbt im Glas in freiem Zustand blau; es wird gezeigt, daß es sich ebenso wie im Ultramarin und Borultramarin um etwa molekular verteilten (nicht kolloidalen) Schwefel handelt. Das gleiche gilt für das rosa färbende Selen. Tellur ist zu stark elektropositiv, um noch in Lösung gehalten zu werden, es fällt in Tröpfchenform (zunächst kolloidal) aus, um dann schnell auszuflocken.

(12 363)

DK 620.193.4 : 666.115 (042)

4645 Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern. II. *)

Von W. Geffcken und E. Berger, Jena.

(Mitteilung*) aus dem Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Jena.)

(Eingegangen 29. Juli 1938.)

Es werden Verfahren zur optischen Bestimmung der durch den damit erzielten Ergebnissen werden theoretische Folgerungen

Wer sich heute an die Aufgabe wagt, die Grundgesetze des chemischen Angriffes auf Glas zu erforschen, wird sich zunächst mit einem beträchtlichen Schrifttum auseinandersetzen müssen. Er wird dabei feststellen können, daß schon bei der Beschränkung auf den Sonderfall

*) Umgearbeiteter und erweiterter Vortrag von W. Geffcken, gehalten auf der 19. Glastechnischen Tagung, Berlin, 16. 1. 1936. Vergl. auch W. Geffcken u. P. H. Prausnitz. Oesterr. Chemiker Z., 1937, S. 426. — Teil I der Abhandlung s. Glastechn. Ber., 14 (1936), S. 351—360.

chemischen Angriff zersetzten Schichtdicke beschrieben. Aus den über die beim Laugeangriff sich abspielenden Vorgänge gezogen. der Angreifbarkeit durch Flüssigkeiten eine derartige Fülle von Einzelheiten auftaucht, daß ihre Zusammenfassung und die Beschreibung der Vorgänge durch die unbestechliche mathematische Formel nicht recht glücken will. Das Neben- und Durcheinander der verschiedenen Einflüsse macht das sich darbietende Bild gar zu verwickelt.

Für den zeitlichen Ablauf des chemischen Angriffes sind ja nicht nur diejenigen Versuchsbedingungen maßgebend, die für eine Einzelmessung von vornherein als