

Die beobachteten Abweichungen betragen, wie aus der letzten Columnne ersichtlich ist, im Mittel ungefähr 8 pCt. des normalen Werthes, ein Fehler, der nahezu der Schwankung der Raoult'schen Constanten gleicht; die angegebene Methode genügt daher völlig, ebenso wie die Gefrierpunktmessung zur Ermittlung des dem Moleculargewicht entsprechenden Multiplums der stöchiometrischen Quantität. Es lässt sich wahrscheinlich sogar das Moleculargewicht einer ganzen Reihe von Substanzen in einer Operation bestimmen, da nach vorläufigen Versuchen die Verdunstung aus Lösungen ein umkehrbarer Vorgang ist ¹⁾, und dabei hat die Methode den Vorzug, dass sie, ohne dass es eines kostbaren Apparates bedarf, leicht auszuführen ist, so dass sie ohne besondere Uebung und Sorgfalt in den Händen jedes Praktikanten gute Resultate liefern dürfte.

Wir behalten uns vor, demnächst eine grössere Reihe von Messungen (auch bei verschiedenen Concentrationen) dieser Notiz folgen zu lassen, auch Versuche mitzuthellen, welche bezwecken, die Methode für kürzere Versuchsdauer [durch Anwendung von Wasserstoff statt Luft ²⁾ oder vielleicht auch höherer Temperatur] und für geringere Substanzmengen (durch Umkehrung der Verdunstung oder Anreicherung der Luft mit Alkoholdampf vor Eintritt in die Lösung) sowie für andere Lösungsmittel, brauchbar zu machen.

226. F. Mylius und F. Foerster: Ueber die Löslichkeit von Glas in Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Februar von F. Mylius.)

Es ist eine den Chemikern wohlbekannte Thatsache, dass das Glas in Wasser löslich ist, und jeder Analytiker hat damit zu rechnen. Zumal bei genaueren Analysen können die aus dem Glase stammenden Verunreinigungen der Niederschläge sehr störend sein. Stas³⁾ hat es darum bei der Revision der Atomgewichte für nöthig gehalten, die zu seinen Versuchen erforderlichen Gefässe aus einem besonders widerstandsfähigen Glase herstellen zu lassen.

Seit jener Zeit ist in chemischen Zeitschriften die Löslichkeit des Glases oft besprochen worden, und die Fehler, welche daraus für die

¹⁾ Vergl. Zeitschr. für physik. Chem. III, 46 u. 141; Ref. 1, 47.

²⁾ Vergl. Winkelmann: Wiedemann's Ann. 22, 31.

³⁾ Stas, Chem. News 17, 1.

analytische Praxis hervorgehen können, wurden durch zahlreiche Mittheilungen hervorragender Forscher bekannt gemacht.

Durch R. Weber's ausgedehnte Untersuchungen über die Natur des Glases erhielt man näheren Aufschluss über die Abhängigkeit der Angreifbarkeit des Glases durch chemische Agentien von seiner Zusammensetzung.

Trotz dieser vielfachen Arbeiten ist das Gebiet nicht als abgeschlossen zu betrachten; die Mannigfaltigkeit der hier vorhandenen Gesichtspunkte lässt es vielmehr natürlich erscheinen, dass nach und nach immer mehr Beiträge zur Beantwortung der sich aufdrängenden Fragen geliefert werden.

Die gegenwärtige Untersuchung ist aus dem praktischen Bedürfniss hervorgegangen, über die Art der Einwirkung von Wasser auf Glas eine möglichst richtige Vorstellung zu gewinnen. Die Mittheilung unserer Versuche geschieht in der Hoffnung, dadurch sowohl einige Lücken der Literatur ausfüllen als frühere Beobachtungen bestätigen zu können. Der beschränkte Raum verbietet uns dabei, der in dies Gebiet fallenden früheren Arbeiten so eingehend zu gedenken, als es eigentlich geschehen sollte.

I. Natronwasserglas.

In welcher Weise das Wasser auf Glas einwirkt, erfährt man am besten durch Versuche mit dem einfachsten Glastypus, dem sogenannten Wasserglase. Dieser Name ist von Fuchs dem nur aus Alkali und Kieselsäure hergestellten Glase beigelegt worden, weil es ganz in wässrige Lösung übergeführt werden kann.

Wer nur an die viscose im Handel vorkommende Wasserglaslösung denkt, könnte sich die Vorstellung bilden, das Wasserglas sei in Wasser sehr leicht löslich. Bekanntlich ist diese Annahme aber nicht richtig; die technische Wasserglaslösung wird durch stundenlanges Erhitzen des zerkleinerten Glases mit Wasser unter Druck hergestellt. Die Lösungsvorgänge werden am klarsten, wenn man Natron- und Kaliwasserglas gesondert betrachtet.

18.5 g Natronwasserglas wurden als grobes Pulver von der im späteren Theil der Abhandlung zu besprechenden Beschaffenheit neun Tage lang unter häufigem Umschütteln mit 70 ccm Wasser von 20° in Berührung gelassen. Die entstandene Lösung enthielt in 60 ccm 0.045 g Natron (Na_2O) und 0.014 g Kieselsäure (SiO_2); mithin hatten sich nur 0.37 pCt. des Glases gelöst. Als bei derselben Glasmenge die Behandlung mit Wasser drei Monate dauerte, betrug das in Lösung gegangene 0.81 pCt. des Glases; 60 ccm der Lösung enthielten nämlich 0.084 g Na_2O und 0.0452 g SiO_2 . Bei diesen Versuchen betrug die wirkende Oberfläche des Glases mindestens 8 qm.

Nach der Analyse kamen in dem Wasserglase auf je 1 Mol. Natron 3.2 Mol. Kieselsäure, die in Lösung gegangene Substanz enthielt aber im ersten Versuch auf 1 Mol. Na_2O 0.32 Mol. SiO_2 , im zweiten 0.55 Mol. SiO_2 . Das Natronwasserglas hat mithin durch die Einwirkung des Wassers eine so erhebliche Zersetzung erfahren, dass man wohl annehmen darf, dieselbe sei für die Auflöslichkeit des Glases Bedingung. Man darf daher aussprechen, das Natronwasserglas sei als solches in kaltem Wasser unlöslich.

Während der in Lösung gegangene Teil des Wasserglases reicher an Alkali ist als das ursprüngliche Glas, ist der Rückstand daran ärmer. Noch vollständiger tritt diese Zersetzung hervor bei der Behandlung des fein gepulverten Glases mit einer verhältnissmässig grossen Menge Wasser; man erhält dann einen reichlichen pulverförmigen Rückstand, welcher aus Kieselsäure besteht.

Bei unseren Versuchen enthielt die so gewonnene Substanz noch etwa 1 pCt. Natron, welches durch Auswaschen nur schwer zu entfernen war. Die Substanz besass getrocknet eine mehligte Beschaffenheit und verhielt sich im Uebrigen wie geglühte Kieselsäure, d. h. sie enthielt, an der Luft aufbewahrt, gegen 25 pCt. Wasser, wovon ihr über die Hälfte leicht durch Aufbewahren über Schwefelsäure entzogen werden konnte, während der Rest beim Glühen entwich.

Die beschriebene Spaltung des Wasserglases durch Wasser in einen alkalireichen und einen alkaliarmen Theil wurde noch durch mehrere ähnliche Versuche bestätigt, bei welchen dem Fernhalten der Kohlensäure besondere Sorgfalt gewidmet war. Bei einem derartigen Versuch wurden 20 g gekörntes Wasserglas in 150 ccm Wasser durch ein Sieb aus Platindraht schwebend gehalten; nach einer 7 tägigen Digestionsdauer bei 20° befanden sich in der Lösung 0.0821 g Natron und 0.0077 g Kieselsäure, d. h. es waren auf 1 Mol. Kieselsäure 10.3 Mol. Natron in Lösung gegangen, während das ursprüngliche Wasserglas auf 1 Mol. Kieselsäure 0.34 Mol. Natron enthielt.

Es muss hier hervorgehoben werden, dass die Zersetzung des Wasserglases durch Wasser eine durch mehrfache frühere Beobachtungen festgestellte Thatsache ist; über den Grad der Zersetzung sind die Ansichten jedoch getheilt.

Hier und da wird das Wasserglas durch die atomistische Formel $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ bezeichnet; es braucht kaum bemerkt zu werden, dass ein solcher Gebrauch unstatthaft ist, weil die Bestandtheile des Wasserglases der Menge nach in weiten Grenzen wechseln können ohne den Charakter der Substanz zu verändern. Nach Ebell's¹⁾ Untersuchungen bedarf 1 Mol. Natron im Wasserglase ungefähr $2\frac{1}{2}$ Mol. Kieselsäure zu seiner Sättigung, und die überschüssige Kieselsäure ist in dem

¹⁾ P. Ebell, *Dingl. polyt. Journ.* 228, 47 u. 160.

Glase als solche vorhanden. In diesem Sinne könnte man annehmen, dass bei der Einwirkung des Wassers dieser Ueberschuss der Kieselsäure zurückbleibt, während die gebundene sich löst. Der Umstand, dass in dem wässrigen Auszuge des Glases der Kieselsäuregehalt so auffallend gering ist, spricht gegen diese Annahme. Andererseits kann man auch leicht zeigen, dass selbst aus einem Glase, welches weniger als $2\frac{1}{2}$ Mol. Kieselsäure enthält, sich solche durch Wasser abscheidet.

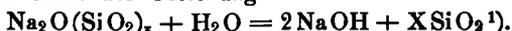
Durch Auflösen von Kieselsäure in Natronlauge, Eindampfen der Lösung und kurzes Glühen des Rückstandes wurde eine ungeschmolzene Masse von der Zusammensetzung Na_2O , 2SiO_2 gewonnen. Die birsteinartige Beschaffenheit derselben erlaubte, sie durch passende Behandlung mit Wasser in 4 Fractionen von folgender Zusammensetzung zu spalten:

Angewandte Menge 2.5 g.

Es enthielten	Na_2O	SiO_2
Das ursprüngliche Material .	34.07 pCt.	65.93 pCt.
Fraction I.	88.13 »	11.87 »
Fraction II.	41.64 »	58.33 »
Fraction III.	30.31 »	69.69 »
Fraction IV.	3.1 »	96.7 »

Fraction I war durch 5 Minuten dauernde Behandlung der zerriebenen Substanz mit kaltem Wasser, Fraction II durch Waschen mit heissem Wasser, Fraction III durch viertelstündiges Kochen mit Wasser erhalten worden, während Fraction IV, der Menge nach 0.5 g, im Rückstande blieb.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass die sauren Natriumverbindungen der Kieselsäure durch Wasser zersetzt werden, wesentlich im Sinne der Gleichung:



Wie die oben mitgetheilten Zahlen zeigen, ist es uns niemals gelungen, die Alkalilösung frei von Kieselsäure zu erhalten; es löst sich davon umsomehr, je länger die Digestionsdauer, je höher die Temperatur und je concentrirter die Lösung ist; daher gelingt es auch, durch Kochen mit wenig Wasser, Natronwasserglas vollständig aufzulösen.

Unsere Beobachtungen entsprechen also vollkommen der Ansicht von Warburg und Ihmori²⁾, dass der erste Angriff des Wassers auf das Glas Alkali in Freiheit setzt.

¹⁾ Hierbei soll der Ausdruck SiO_2 die ungelöste Kieselsäure bezeichnen, ohne Rücksicht auf deren Wassergehalt.

²⁾ Warburg und Ihmori, Wiedem. Ann. 27, 481.

Die Auflösung der Kieselsäure wird hier offenbar durch eine secundäre Wirkung des zunächst entstandenen freien Alkalis bewirkt, welche vielleicht ausschliesslich in einer Uebertragung von Wasser an die Kieselsäure besteht.

Eine solche Hydratation der Kieselsäure durch Alkali hat schon Graham seinerzeit beobachtet. Er fand nämlich, dass dialysirte Kieselsäurelösung, welche zu einer Gallerte erstarrt war, durch eine minimale Menge freien Alkalis wieder gelöst werde; ein Theil Aetznatron in 10000 Theilen Wasser gelöst, verflüssigte bei 100° eine Menge Kieselsäuregallerte, welche 200 Theilen trockener Kieselsäure entsprach. Die wasserübertragende Eigenschaft des Alkalis geht hieraus deutlich hervor.

Die eben mitgetheilte Auffassung von den bei der Lösung des Natronwasserglases sich abspielenden Vorgängen scheint auf den ersten Blick mit der Thatsache in Widerspruch zu stehen, dass aus wässrigen Lösungen wohldefinierte Silicate des Natriums gewonnen werden können. Das sogenannte Metasilicat, Na_2SiO_3 , ist von vielen unabhängigen Forschern beschrieben worden und stellt sogar ein Handelsproduct dar; die Angaben über den Gehalt an Krystallwasser schwanken jedoch von 5 bis 9 pCt. Bei unseren Analysen erhielten wir nach dem Pressen der Substanz zwischen Filtrirpapier Zahlen, welche am besten auf 10 Mol. Wasser stimmen; das wiederholt umkrystallisirte Material bestand jedoch aus so kleinen Krystallen, dass wir unseren Bestimmungen kein allzu grosses Gewicht beilegen möchten.

Ein weiteres krystallisirtes Natriumsilicat hat kürzlich R. Weber¹⁾ aus der Wasserglaslösung durch Behandeln mit Aether isolirt und dafür die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 + 12\text{H}_2\text{O}$ gefunden.

Da nun die Komponenten dieser Salze in der Lösung des Wasserglases vorhanden sind, so könnte es unverstänlich erscheinen, dass bei der Behandlung des Glases mit Wasser sowohl eine Trennung als eine Vereinigung dieser Bestandtheile vor sich gehen soll. Dieser Widerspruch löst sich ohne Weiteres, wenn man daran denkt, dass nach den neueren Ansichten die Hydrate von Natron und Kieselsäure in einer Lösung neben einander vorhanden sein können, ohne zu einem Salz vereinigt zu sein. Auch ist es wahrscheinlich, dass die aus wässrigen Lösungen der Kieselsäure erhaltenen Salze Additionsverbindungen jener Hydrate sind, worin also das sogenannte Krystallwasser als Hydratwasser auf das Natron und auf die Kieselsäure zu vertheilen wäre.

II. Kaliwasserglas.

Gemäss der stärkeren Affinität des Kalis ist seine hydratisirende Wirkung auf Kieselsäureanhydrid grösser als die des Natrons. Um

¹⁾ J. R. Weber, Centralzeitung für Optik und Mechanik 1888, 253.

uns darüber genauer zu unterrichten, wurden einige Parallelversuche angestellt, welche in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. 5 g zerriebene, geglähte Kieselsäure wurden in einem Fläschchen mit je 50 ccm Kali- resp. Natronlauge verschiedener Concentration 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt; in einem gewissen Theile des Filtrates wurde dann die aufgenommene Kieselsäure bestimmt. Natron und Kali waren in den Lösungen im Aequivalentverhältniss enthalten, und der Concentration nach waren die Lösungen $\frac{1}{8}$ -, $\frac{1}{4}$ -, $\frac{1}{2}$ -, 1-, 2- und 4fach normal. Die Mengen der dabei von 50 ccm Lösung aufgenommenen Kieselsäure betragen:

Concentration	Kalilauge	Natronlauge
$\frac{1}{8}$ Norm.-Lösung	0.12 g SiO ₂	0.12 g SiO ₂
$\frac{1}{4}$ »	0.40 » »	0.23 » »
$\frac{1}{2}$ »	0.77 » »	0.31 » »
1 »	1.45 » »	0.39 » »
2 »	2.50 » »	0.66 » »
4 »		2.65 » »

Diese Versuche sind recht roh, aber sie zeigen deutlich, dass, zumal in höheren Concentrationen, die Kieselsäure von Kalilauge sehr viel leichter gelöst wird, als von Natronlauge. Diesem Verhalten entsprechend ist bei der Einwirkung des Wassers auf Kaliwasserglas die secundäre Wirkung des freien Alkalis auf die Kieselsäure viel stärker als beim Natronwasserglas, so dass einerseits das Kaliwasserglas sehr viel löslicher ist als das Natronwasserglas, andererseits es bei jenem weit schwerer gelingt als bei diesem, durch Behandlung mit Wasser freie Kieselsäure zu isoliren. Immerhin aber ist der Nachweis, dass die ersten Auszüge des Glases alkalireicher sind als die späteren, auch hier leicht zu erbringen. In ähnlicher Weise wie oben wurde hier eine Masse von der Zusammensetzung K₂Si₄O₉ in folgende Fractionen zerlegt (angewandt 10 g):

Es enthielten	K ₂ O	SiO ₂
Das ursprüngliche Material .	28.02 pCt.	71.98 pCt.
Fraction I	93.64 »	6.36 »
» II	91.74 »	8.26 »
» III	50.78 »	49.42 »
» IV	41.57 »	58.43 »
» V	40.96 »	59.04 »
» VI	10.24 »	89.76 »
» VII	5.34 »	94.66 »

Fraction I war durch 5 Minuten langes, Fraction II durch $\frac{1}{2}$ stündiges Schütteln mit kaltem kohlenstoffreiem Wasser, Fraction III durch $\frac{1}{2}$ stündiges Schütteln mit 50° warmem Wasser, Fraction IV durch $\frac{1}{4}$ stündiges, Fraction V durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen erhalten worden, während Fraction VI — 5.6 g — im Rückstande blieb. 1 g dieses Rückstandes wurde nun mit 100 ccm Wasser noch 15 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht; der nunmehr verbliebene Rückstand — 0.8 g — ist Fraction VII.

Bei der Herstellung der anderen Fractionen kamen stets erhebliche Mengen von Wasser — nicht unter 500 ccm — zur Anwendung. Das zu dem Versuche dienende Material war durch Eindampfen einer Lösung und kurzes Glühen des Rückstandes hergestellt worden, so dass die Masse von bimsteinartiger Beschaffenheit war.

Geschmolzenes Wasserglas gab ein ähnliches Resultat: 5 g des feinen Pulvers, welches, abgesehen von Verunreinigungen, 69.58 pCt. SiO_2 , 26.12 pCt. K_2O und 2.63 pCt. Na_2O enthielt, wurde 4 mal je $\frac{1}{2}$ Stunde mit viel kaltem Wasser geschüttelt und die darauf im Wasser suspendirt gebliebenen Antheile untersucht; wir erhielten 90.39 pCt. SiO_2 und 9.61 pCt. K_2O .

Das Kaliwasserglas bildet im pulverförmigen Zustande mit wenig Wasser gekocht viel leichter eine vollständige Lösung als das Natronwasserglas. Je nach der Concentration zeigt die Lösung alle Grade der Viscosität; eine in der Wärme stark viscose Lösung erstarrt in der Kälte zu einer durchsichtigen Gallerte.

Die grosse Verwandtschaft des Kaliwasserglases zum Wasser giebt sich bei geeigneter Berührung beider in einer deutlichen Wärmeentwicklung kund. 50 g gepulvertes Kaliwasserglas, in welchem sich auf 1 Mol. K_2O 3 Mol. SiO_2 befanden, wurden mit so viel Wasser durchtränkt, dass ein dicker Brei entstanden war, in einer Flasche sich selbst überlassen; die Temperatur der Umgebung war 18° , nach einer Viertelstunde war die Temperatur in der Mischung auf 32° , also um 14° , gestiegen und hielt sich auf ähnlicher Höhe geraume Zeit. Dasselbe Glas wurde im Probirrohre mit etwas Wasser im Wasserbade auf 55° erwärmt; nach einigen Minuten betrug die Temperatur der Mischung 80° , also 25° mehr als im umgebenden Bade. Nach etwa 10 Minuten war der Brei zu einer homogenen Masse erstarrt, und die Temperatur sank wieder.

Die Eigenschaft des Kaliwasserglases, durch Aufnahme von Wasser je nach dessen Menge zu einer viscosen Lösung oder einer mehr oder weniger festen Gallerte aufzuquellen, erklärt die weitere bemerkenswerthe Eigenschaft, unter Wasser wie der hydraulische Mörtel zu erhärten; die einzelnen Theile des pulverförmigen Glases werden durch das Quellungsproduct innig verkittet, und man erhält in ein bis zwei Tagen eine steinharte, glasige Masse, deren bis zu 50 pCt.

betragender Wassergehalt bei starkem Erhitzen unter gewaltigem Aufblähen der Substanz entweicht. Um das Wasser vollständig daraus zu entfernen, ist die Hitze aber bis zur Rothgluth zu steigern. Wird Wasserglaslösung im Vacuum eingedampft, so erhält man ebenfalls zunächst das wasserhaltige Glas, welches zuletzt spröde wird und in feine Stücke zerspringt; es gelang jedoch selbst bei monatelangem Trocknen im Vacuum nicht, mehr als einen geringen Theil des gebundenen Wassers daraus zu entfernen; beim Glühen ging es unter starkem Aufblähen in eine bimsteinartige Masse über und verlor dabei 12.6 pCt. an Gewicht.

Das wasserhaltige Glas lässt mit feuchtem Lacmuspapier eine alkalische Reaction erkennen und löst sich leichter in Wasser als das wasserfreie Glas.

Durch das rasche Erhärten des Kaliwasserglases im gepulverten Zustande mit Wasser unterscheidet sich dasselbe wesentlich vom Natronwasserglase. Wird mit diesem der vorerwähnte Versuch angestellt, so ist zunächst eine Aufnahme von Wasser nicht zu bemerken. Erst im Laufe einiger Monate wird die Masse allmählich fest, wobei die über dem Gemenge befindliche Lösung immer viscoser wird und schliesslich zu einer durchsichtigen Masse erhärtet, welche die etwa noch nicht hydratisirten Glaskörnchen mit einander verkittet. Natürlich kann bei einer so langsamen Umsetzung von einer merkbaren Wärmeentwicklung nicht die Rede sein.

Es ist nach dem eben Gesagten nicht zweifelhaft, dass in solchen wasserhaltigen Gläsern das Wasser sowohl an das Alkali als an die Kieselsäure gebunden ist. In welchen Verhältnissen aber darin die beiderseitigen Hydrate vereinigt sind, ist bei dem amorphen Charakter der Masse nicht zu entscheiden. Beiläufig mag hier an die Thatsache erinnert werden, dass gallertartige Kieselsäure und andere gefällte Niederschläge aus wässrigen Lösungen Alkalien absorbiren. Diese Erscheinung, welche den hier besprochenen Thatsachen nahe verwandt ist, wurde namentlich von van Bemmelen¹⁾ mit besonderer Sorgfalt untersucht. Derselbe war früher der Ansicht, dass hier Additionsverbindungen der beiderseitigen Hydrate vorliegen; in neuerer Zeit ist van Bemmelen aber von dieser Ansicht wieder zurückgekommen, obwohl sie eine ausreichende Erklärung für die beobachteten Erscheinungen zu geben schien.

Es muss hier hervorgehoben werden, dass die Aufnahme von Wasser durch Wasserglas schon öfters in der Literatur Erwähnung gefunden hat. Am bekanntesten ist die Thatsache, dass Kaliwasserglas leicht Wasser aus der Luft anzieht, während dies bei den Natronwassergläsers bei Weitem nicht in dem Maasse der Fall ist. Zwei ver-

¹⁾ van Bemmelen, diese Berichte XXI, 470 Ref., 825 — 827 Ref.

schiedene Natronwasserglassorten des Handels enthielten nach längerem Liegen an der Luft das eine 0.62 pCt., das andere 0.86 pCt. Wasser, während der Wassergehalt länger aufbewahrten Kaliwasserglases viel grösser gefunden wurde. Vor einigen Wochen hat O. Schott¹⁾ auf die grosse Bedeutung dieser Erscheinung für die Haltbarkeit von Glasgeräthschaften aufmerksam gemacht. Die hygroskopische Beschaffenheit findet sich nämlich auch bei manchen kalkhaltigen technisch verwerthbaren Gläsern, welche von den Alkalien vorwiegend Kali enthalten. Derartige Gläser saugen aus der Luft das Wasser in sich auf, so dass auf ihnen allmählich eine wasserhaltige Oberflächenschicht entsteht, welche die Haltbarkeit des Glases wesentlich vermindert, und welche um so gefährlicher ist, als sich ihr Vorhandensein durch nichts ohne Weiteres dem Auge verräth. Die wasserhaltige Schicht wird jedoch beim Erhitzen des Glases an der Erscheinung des Abblätterns leicht erkannt. Diese Thatsachen sind zum Theil schon früher, u. A. von Geuther²⁾, von Splittgerber³⁾, von Vogel und Reischauer⁴⁾ und von Weber⁵⁾ besprochen worden. Schott hat gefunden, dass kalihaltige Gläser auch bei der Behandlung mit Wasser stets relativ beträchtliche Mengen von Wasser in ihre Masse aufnehmen, welche er dem Gewichte nach bestimmen konnte. Er gelangt zu dem Schlusse, dass zur Herstellung feinerer Glasapparate die Natrongläser den Kaligläsern aus diesem Grunde vorzuziehen seien.

III. Die Löslichkeit der Natrongläser im Vergleich mit derjenigen der Kaligläser.

Während unter denjenigen, welche mit der Natur des Glases näher vertraut sind, kein Zweifel darüber herrschen kann, dass die Kaligläser weniger widerstandsfähig sind als die Natrongläser, ist dies den Fernstehenden weniger bekannt. Der Grund für die über diesen Punkt bei den Chemikern herrschenden Zweifel ist wohl namentlich darin zu suchen, dass das schwer schmelzbare böhmische Kaliglas in dem Rufe einer besonders grossen Widerstandsfähigkeit steht, und dass man nur selten Gelegenheit findet, Natron- und Kaligläser von äquivalenter Zusammensetzung mit einander zu vergleichen.

Durch diese Erwägung sind wir bestimmt worden, einen derartigen Vergleich durchzuführen, um auf diese Weise zu einem zahlenmässigen Nachweis der Unterschiede in der Löslichkeit der beiderseitigen Gläser zu gelangen. Zu diesem Zwecke sind von uns

1) O. Schott, Zeitschrift für Instrumentenkunde IX, 86.

2) Geuther, Wagner's Jahresbericht 1896, 166.

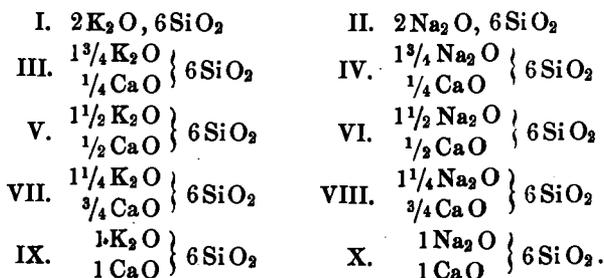
3) Splittgerber, Dingl. Polytechn. Journ. 159, S. 158.

4) Vogel u. Reischauer, Dingl. Polytechn. Journ. 152, 181.

5) R. Weber, Wiedem. Ann. 6, S. 431.

eine Reihe von Glasflüssen in einem dazu beschafften Seger'schen Gasschmelzofen hergestellt worden. Die Schmelzriegel waren aus einer besonders festen Chamottmasse gefertigt, welche der Director der Königl. Porcellanmanufactur, Herr Dr. Heinecke, mit dankenswerther Güte eigens für unsere Zwecke zusammengestellt hat. Die Aufnahme der Thonerde aus diesen Schmelzriegeln war nur gering und betrug noch nicht 1 pCt. des Glases. Da diese Verunreinigung bei allen Gläsern im gleichen Sinne vorhanden war, so glaubten wir, sie für den vorliegenden Zweck nicht besonders berücksichtigen zu sollen. Die jedesmal geschmolzene Glasmasse ging nicht über 500 g hinaus.

Um eine Vergleichung der beiderseitigen Gläser zu ermöglichen, mussten Natron und Kali offenbar im Aequivalentverhältnisse stehen. Die Zusammensetzung der zur Untersuchung gelangten Gläser leitet sich aus den Schemata $2K_2O, 6SiO_2$ und $2Na_2O, 6SiO_2$ ab, indem nach einander an Stelle von Kali oder Natron 1, 2, 3, 4 Viertel Moleküle Kalk eingeführt wurden. Die Endglieder der Reihe entsprechen dann den Schemata $K_2O, CaO, 6SiO_2$ und $Na_2O, CaO, 6SiO_2$, welche häufig als »Normalformeln« für gutes Glas gebraucht werden. Die Schmelzflüsse erhielten daher folgende Zusammensetzung:



Aus diesen molecularen Formeln berechnet sich folgende Tabelle für die procentische Zusammensetzung der Gläser:

Glas No.	Kieselsäure pCt.	Kali pCt.	Natron pCt.	Kalk pCt.
I.	65.7	34.3	—	—
II.	74.4	—	25.6	—
III.	66.8	30.6	—	2.6
IV.	74.6	—	22.5	2.9
V.	68.0	26.7	—	5.3
VI.	74.3	—	19.4	5.8
VII.	69.3	22.6	—	8.1
VIII.	75.0	—	16.2	8.8
IX.	70.6	18.4	—	11.0
X.	75.3	—	13.0	11.7

Einer besonderen Besprechung bedarf die Wahl der Methode zur Bestimmung der Löslichkeit dieser Glastypen. Wo bei früheren Versuchen die Löslichkeit der Gläser bestimmt wurde, da geschah es gewöhnlich, indem Gefässe oder Röhren mit messbaren Oberflächen mit Wasser gekocht wurden. So hat Emmerling ¹⁾ Kolben benutzt, deren Oberfläche er maass; Schott ²⁾ hat seine Versuche mit cylindrischen Röhren angestellt, welche er in Porzellanschalen erhitzte. Für unsere Zwecke bedurften wir einer Methode, welche die Anwendung des zerkleinerten Glases erlaubte, da angesichts der Absicht, die in Lösung gegangenen Bestandtheile einzeln zu bestimmen, es geboten erschien, eine nicht zu geringe Oberfläche dem Angriffe des Wassers auszusetzen. Bisweilen ist dieser Weg schon betreten worden, so z. B. in neuerer Zeit von Rieth ³⁾ und von Schwarz ⁴⁾, welche das Glas behufs Untersuchung seiner Löslichkeit in ein feines Pulver verwandelten.

Für die nachstehenden Versuche erschien es zweckmässiger, ein gröberes, von Staubtheilen freies Pulver anzuwenden, da es uns nicht sowohl auf eine vollständige Erschöpfung der Glasmasse als auf den Angriff mässig grosser, jedoch vergleichbarer Oberflächen ankam. Die verschiedenen Glassorten wurden im eisernen Mörser zerkleinert und mit Hilfe zweier Siebe, von denen das eine 72, das andere 121 Maschen auf das Quadratcentimeter hatte, auf ein bestimmtes Korn gebracht. Gleiche Volumina der verschiedenen Gläser mussten dann nahezu gleichen Oberflächen entsprechen; ja man konnte, unter der Annahme, die kleinen Fragmente seien Kugeln, den Mindestbetrag dieser wirkenden Oberfläche berechnen; sie beträgt bei den von uns angewandten Mengen 763 qcm; thatsächlich musste dieselbe natürlich stets grösser sein.

Damit bei der Ausführung der Versuche gleiche Volumina zur Verwendung kämen, mussten solche Mengen der Gläser, welche ihren specifischen Gewichten proportional waren, der Einwirkung des Wassers ausgesetzt werden; wir gingen dabei von dem Volumen von 20 g Jenaer Thermometerglas aus. Diese Mengen wurden in einem Kolben aus Platinblech 5 Stunden lang mit 70 ccm Wasser von 100° erhitzt; der Platinkolben, welcher in ein siedendes Wasserbad tauchte, war dabei mit einem kleinen Rückflusskühler aus Platin und zum Schutze gegen die Kohlensäure der Luft mit einem Liebig'schen Kaliapparat verbunden. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtrirt und die in 60 ccm des Filtrats gelösten Bestandtheile bestimmt. Das zu diesen Versuchen benutzte Wasser war frei von festen Bestandtheilen.

¹⁾ Emmerling, Ann. Chem. Pharm. 150, 257.

²⁾ O. Schott, l. c.

³⁾ Rieth, Zeitschr. für Vermessungswesen 16, 297.

⁴⁾ Schwarz, Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbfl. 1887, 204.

Es muss bemerkt werden, dass diese Bestimmung der Löslichkeit des Glases nur eine annähernde ist, bei welcher, wenn die zu bestimmenden Mengen sehr klein sind, die erhaltenen Werthe bis zu 30 pCt. schwanken können. Die Hauptfehlerquelle sind die Schwankungen der wirkenden Oberfläche. Dieselben lassen sich einigermassen vermindern, wenn man das Glaspulver einer Controle durch Zählen unterwirft und dafür sorgt, dass ein bestimmtes Volumen Glas immer einer bestimmten Anzahl von Fragmenten entspricht. Das ist freilich sehr mühevoll, da man gewöhnlich nur durch wiederholte Anwendung der Siebe zum Ziele gelangt. In der folgenden Tabelle schwankt die Anzahl der Fragmente für 1 ccm von 7300 bis 7624.

No.	Molecularformel	Spec. Gewicht	Angew. Menge	Anzahl Körner in 1 ccm	Summe des Gelbsten in mg	Kiesel-säure in mg	Kali in mg	Natron in mg	Alkali-sauerstoff in mg	Auf 1 Mol. Kieselsäure kommen Mol. Alkali
I.	$6 \text{ SiO}_2, 2 \text{ K}_2\text{O} \dots\dots$	2.433	18.824	7300	6624	4246.8	2377.2	—	404.6	0.36
II.	$6 \text{ SiO}_2, 2 \text{ Na}_2\text{O} \dots\dots$	2.453	18.979	7492	2987	2144.7	—	842.4	217.3	0.38
III.	$6 \text{ SiO}_2, 1\frac{1}{2} \text{ K}_2\text{O}, \frac{1}{2} \text{ CaO} \dots$	2.449	18.948	7420	4674	2997.6	1675.8	—	285.24	0.36
IV.	$6 \text{ SiO}_2, 1\frac{1}{2} \text{ Na}_2\text{O}, \frac{1}{2} \text{ CaO} \dots$	2.453	18.979	7510	507.6	303.9	—	202.8	52.33	0.64
V.	$6 \text{ SiO}_2, 1\frac{1}{2} \text{ K}_2\text{O}, \frac{1}{2} \text{ CaO} \dots$	2.456	19.002	7595	223.5	65.1	158.4	—	26.92	1.56
VI.	$6 \text{ SiO}_2, 1\frac{1}{2} \text{ Na}_2\text{O}, \frac{1}{2} \text{ CaO} \dots$	2.471	19.118	7333	42.4	8.1	—	34.3	8.86	4.1
VII.	$6 \text{ SiO}_2, 1\frac{1}{2} \text{ K}_2\text{O}, \frac{1}{2} \text{ CaO} \dots$	2.465	19.072	7624	32.1	5.4	26.69	—	4.54	3.15
VIII.	$6 \text{ SiO}_2, 1\frac{1}{2} \text{ Na}_2\text{O}, \frac{1}{2} \text{ CaO} \dots$	2.489	19.257	7620	17.4	5.9	—	11.5	2.97	1.9
IX.	$6 \text{ SiO}_2, 1 \text{ K}_2\text{O}, 1 \text{ CaO} \dots$	2.472	19.125	7424	9.5	3.5	5.99	—	1.02	1.1
X.	$6 \text{ SiO}_2, 1 \text{ Na}_2\text{O}, 1 \text{ CaO} \dots$	2.505	19.381	7500	7.4	3.2	—	4.19	1.08	1.27

Die beiderseitigen Wassergläser hatten sich bei diesen Versuchen nur soweit gelöst, als die aufgeführten Zahlenwerthe angeben; an Stelle der Glasfragmente befand sich nach dem Erkalten im Kolben eine zusammenhängende amorphe Masse, welche beim Kaliwasserglas homogen, beim Natronwasserglas von unvollständig angegriffenen Körnern durchsetzt erschien und sich beim weiteren Kochen mit Wasser vollkommen löste. Es war also hier durch Aufnahme von Wasser eine ähnliche Vereinigung der Glaspartikel erfolgt, wie eine solche schon oben erwähnt wurde. Von den übrigen Gläsern zeigte nur das Kaliglas mit $\frac{1}{4}$ Mol. Kalk ein dem Wasserglase ähnliches Verhalten, während die übrigen Glassorten nach dem Versuche in vollkommen isolirten Körnern vorhanden waren.

Die Tabelle zeigt zunächst, dass die Löslichkeit der Gläser, wie es bekannt ist, mit zunehmendem Kalkgehalte in sehr schneller Weise abnimmt, sowohl in der Kali- als in der Natronreihe. Aus der Vergleichung der beiderseitigen Zahlenreihen geht als Hauptergebniss die unzweifelhafte Thatsache hervor, dass die Natrongläser gegen die Einwirkung des Wassers widerstandsfähiger sind als die Kaligläser. Die Beobachtung zeigt jedoch, dass der Unterschied mehr und mehr verschwindet, je kalkreicher die Gläser werden. Eine Zusammenstellung der Summe des Gelösten in Milligrammen ergibt:

Kalkgehalt	Natron- gläser	Kali- gläser	Verhältniss der gelösten Bestandtheile beider Gläser
$\frac{1}{4}$ Molekül	507.6	4674	1 : 9.2
$\frac{1}{2}$ »	42.4	223.5	1 : 5.3
$\frac{3}{4}$ »	17.4	32.1	1 : 1.8
1 »	7.4	9.5	1 : 1.3

Die letzte Columme enthält das Verhältniss der in Lösung gegangenen Bestandtheile bei beiden Gläsern. Wenn man nur die gelösten Mengen von Alkali mit einander vergleicht, ausgedrückt in Milligrammen des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs, dann ergibt sich folgende Zusammenstellung:

Kalkgehalt	Natron- gläser	Kali- gläser	Verhältniss des Gelösten
$\frac{1}{4}$ Molekül	52.33	285.2	1 : 5.5
$\frac{1}{2}$ »	8.86	26.9	1 : 3.3
$\frac{3}{4}$ »	2.97	4.54	1 : 1.5
1 »	1.0	1.0	1 : 1.0

Essigsäure unter starker Wärmeentwicklung in seine Bestandtheile zerlegt. Die geringe Angreifbarkeit durch Wasser erklärt sich aber in natürlicher Weise aus dem Mangel an löslichen Bestandtheilen.

In der Tabelle finden sich sowohl Natron- als Kaligläser, und namentlich die am Anfange stehenden schlechten Glassorten sind stark kalihaltig, während Fensterglas, grünes Flaschenglas und Thermometerglas nur Natron enthalten. In Thüringen, wo man in den Hütten noch häufig auf Holzfeuerung angewiesen ist, pflegt man Kali neben Natron zu benutzen, um eine niedrigere Schmelztemperatur der Glasmasse zu erzielen. Es soll beiläufig daran erinnert werden, dass derartige Gläser, wegen ihrer grossen thermischen Nachwirkungen, zur Herstellung von Thermometern unbrauchbar sind.

Die oben aufgestellte Zahlenreihe drückt die relative Angreifbarkeit der Gläser bei 5 stündiger Behandlung mit heissem Wasser aus. Man darf aber nicht voraussetzen, dass dieselbe Reihe auch für den Angriff des kalten Wassers gilt. Das Glas giebt an kaltes Wasser so wenig lösliche Stoffe ab, dass eine Prüfung in der oben besprochenen Weise für kaltes Wasser unausführbar erscheint. Man ist hier auf qualitative Reactionen beschränkt. Die Stärke des ersten Angriffs lässt sich ungefähr aus den Färbungen beurtheilen, welche bei der Prüfung mit Hülfe von ätherischer Eosinlösung erhalten werden¹⁾. Die so erhaltene Scala entspricht nicht völlig der für heisses Wasser aufgestellten Reihe. Es zeigt sich z. B. bei der Prüfung, dass das böhmische Glas von Kavalier weniger gefärbt also von kaltem Wasser weniger leicht angegriffen wird als das Thermometerglas aus Jena, obwohl das letztere sich gegen heisses Wasser günstiger verhält. Dieser Umstand ist in der Verschiedenheit der Glastypen begründet. Während das Thermometerglas einen hohen Gehalt an Kalk und an Zinkoxyd besitzt, durch deren Einfluss das Natron gebunden gehalten wird, enthält das böhmische Glas relativ wenig Kalk, dafür aber umsomehr Kieselsäure. Es besitzt dadurch gewissermaassen den Charakter des Wasserglases, welches sich beim ersten Angriff des kalten Wassers fast unlöslich zeigt, dem heissen Wasser aber wenig Widerstand entgegensetzt.

Wie am Anfange der Mittheilung auseinandergesetzt wurde, besteht der erste Angriff kalten Wassers auf Glas wesentlich in der Bildung von Alkali, welches nach und nach, besonders in höherer Temperatur, die Auflösung der Kieselsäure bedingt. Von der Angreifbarkeit der oben genannten Glassorten durch kaltes Wasser würde man daher eine ungefähr richtige Vorstellung gewinnen, wenn man die Gläser nicht nach der Gesamtsumme des Gelösten, sondern nach der Menge der in Lösung gegangenen Alkalien ordnet, welche

¹⁾ F. Mylius, diese Berichte XXII, 310.

Vergleichende Bestimmungen der Löslichkeit verschiedener Glasarten sind häufig ausgeführt worden; so von Emmerling¹⁾, von Kreuzler und Henzold²⁾, von Rieth³⁾, von Schwarz⁴⁾ und von Schott⁵⁾. Gewöhnlich beschränkte sich die Zahl der untersuchten Glasarten auf diejenigen, welche mit der Pfeife bearbeitet werden konnten, da entweder Kolben oder cylindrische Röhren zu den Versuchen dienten. Die Bestimmungen wurden dann meist auf die Oberflächeneinheit bezogen. Wenn, wie bei den Versuchen von Rieth und von Schwarz gepulvertes Glas zur Anwendung gelangte, konnten zwar alle Glassorten geprüft werden, allein es fehlte die zur Vergleichung nöthige Controlle der Oberfläche.

Bei der von uns im vorigen Abschnitte beschriebenen Methode war man ebenfalls von der Form des Glases unabhängig; die jedesmalige Controlle der wirkenden Oberfläche erlaubte aber eine annähernd genaue Vergleichung der verschiedenen Gläser. Wir waren bemüht, die Versuche auf möglichst verschiedenartige Glastypen auszudehnen.

Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Resultate, welche nicht ohne Mühe gewonnen worden sind, können als annähernd richtig gelten.

Da die aufgeführten Werthe von zwei unabhängigen Beobachtern ermittelt wurden (in der Tabelle bedeutet M: Mylius, F: Foerster) so war hier vollauf Gelegenheit, sich über die Zuverlässigkeit der Methode ein Urtheil zu bilden. Bei den kleinen Mengen der zu bestimmenden Substanzen war übrigens nur eine mässige Uebereinstimmung der beiderseitigen Beobachtungen zu erwarten⁶⁾. Der Tafel über die Löslichkeit der Gläser ist eine zweite beigelegt, aus welcher die Zusammensetzung der untersuchten Gläser zu ersehen ist.

1) Emmerling, Ann. Chem. Pharm. 150, 257.

2) Kreuzler und Henzold, diese Berichte XVII, 34.

3) Rieth, Zeitschr. f. Vermessungswesen XVI, 297.

4) Schwarz, Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbf. 1887, 204.

5) Schott, Zeitschr. f. Instrumentenkunde IX, 86.

6) E. Pfeiffer (Wiedemann's Ann. 31, 836) hat auf die Möglichkeit hingewiesen, die Löslichkeit verschiedener Glassorten aus dem elektrischen Leitungsvermögen damit in Berührung befindlichen Wassers zu erschliessen. Wir glauben nicht, dass diese Methode zu praktisch brauchbaren Werthen führen würde, weil die Oberfläche von Glasröhren zu leicht veränderlich ist.

Löslichkeit verschiedener Glassorten 1).

No.	Glassorten	Spezifisches Gewicht	Angewandte Menge	Zahl der Körner in 1 ccm	Summe des Gelösten in mg	Kieselsäure in mg	Kali in mg	Natron in mg	Alkalisauerstoff in mg
1	Gelbes, alkalireiches Glas . . .	M. 2.514	19.451	—	249	80.0	60.0	95.0	34.6
	»	F. »	»	7489	249.5	89.4	58.0	102.1	36.52
2	Schlechtes Thüringer Glas . . .	F. 2.472	19.125	7497	91.4	14.3	18.1	59.0	18.4
3	Glas v. Tittel & Co. in Geiersthal . . .	M. 2.495	19.304	7601	30.4	8.7	7.8	13.9	4.92
	»	F. »	»	7565	25.3	5.2	5.24	14.9	4.73
4	Flaschengl. v. Schilling in Gohlberg . . .	M. 2.466	19.079	7486	13.0	6.3	1.64	5.14	1.60
	»	F. »	»	7666	10.4	4.3	1.76	4.39	1.43
5	Böhmisches Glas von Kavalier . . .	M. 2.387	18.468	7686	10.1	5.6	4.54	—	0.77
	»	F. »	»	7562	11.5	5.5	6.0	—	0.9
6	Rheinisches Fensterglas	M. 2.451	18.963	7500	8.4	4.1	—	4.35	1.12
	»	F. »	»	7612	9.4	4.5	—	4.87	1.26
7	Bleikrystallglas aus Ehrenfeld . . .	M. 3.043	23.543	7525	8.5	2.1	6.4	—	1.09
	»	F. »	»	7572	9.44	1.8	7.64	—	1.29
8	Grünes Flaschenglas aus Charlottenburg	M. 2.606	20.162	7200	6.5	3.7	—	2.76	0.71
	»	F. »	»	7657	5.5	2.8	—	2.70	0.70
9	Grünes Flaschenglas aus Charlottenburg	M. 2.585	20.000	7706	6.4	3.4	—	3.03	0.78
	»	F. »	»	7330	5.4	2.0	—	3.39	0.87
10	Thermometerglas 16m aus Jena . . .	M. 3.596	27.814	—	3.3	1.9	1.4	Spur	0.24
	»	F. »	»	7156	3.3	1.1	2.2	—	0.37
11	Bleisilicat	M. 6.336	49.021	—	0.6	0.6	—	—	—

1) Dem Glastechnischen Laboratorium zu Jena sind wir für die freundliche Ueberlassung zahlreicher Proben von Glas zu bestem Danke verpflichtet.

Procentische Zusammensetzung der Gläser.

Glassorten	SiO ₂	$\left. \begin{matrix} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{matrix} \right\}$	MnO	ZnO	PbO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	As ₂ O ₃	B ₂ O ₃	S	Summe
Gelbes alkalireiches Glas	60.49	1.77	3.90	—	—	5.42	0.05	13.25	15.41	—	—	0.22	100.51
Schlechtes Thüringer Glas	69.92	2.95	0.40	—	—	3.75	0.08	6.6	16.5	—	—	—	100.20
Glas von Tittel & Co.	71.5	0.4	0.2	—	—	6.7	0.2	7.1	14.3	—	—	—	100.4
Flaschenglas aus Gehlberg	75.2	0.7	—	—	—	8.3	Spur	4.2	11.9	—	—	—	100.3
Böhmisches Glas von Kavalier	78.3	0.5	—	—	—	6.8	—	13.3	1.4	—	—	—	100.3
Rheinisches Fenster-glas	71.2	1.6	—	—	—	13.4	—	—	13.5	—	—	—	99.7
Bleikrystallglas aus Ehrenfeld	56.0	—	—	—	31.2	—	0.06	12.1	0.6	—	—	—	99.96
Grünes Flaschenglas	63.5	4.9	2.9	—	—	14.0	3.9	1.3	9.5	—	—	—	100.0
Thermometerglas 16 ^{mm} aus Jena	67.5	2.5	—	7.0	—	7.0	—	—	14.0	—	2.0	—	100.0
Bleiglas No. 484 aus Jena	44.75	0.5	0.05	—	47.0	—	—	7.3	0.2	0.2	—	—	100.0
Bleisilikat	21.7	—	—	—	78.3	—	—	—	Spur	—	—	—	100.0

In der vorstehenden Tabelle sind die untersuchten Glassorten nach ihrer Löslichkeit durch heisses Wasser geordnet, d. h. nach dem Gewichtsverlust, welchen sie bei der 5 stündigen Behandlung damit erleiden. Diese Gewichtsverluste schwanken bei den untersuchten Glassorten zwischen 0.6 und 250 Milligrammen, sind also ausserordentlich verschieden.

Den Anfang der Reihe bilden die alkalireichen Sorten »Thüringer Glas«, von welchen das in Gehlberg hergestellte Fabrikat einen sehr guten Ruf geniesst. Während auch das Glas von Tittel & Co. für Glasbläserversuche noch als brauchbar gelten kann, sind die ersten Glieder der Reihe zu diesem Zwecke nicht mehr verwendbar. Es würde ein grosser Gewinn sein, wenn derartige Gläser aus dem Handel verschwinden würden; einstweilen ist dies aber noch nicht der Fall. Das Glas No. 2 wird von Berliner Firmen in Gestalt von Röhren zum Laboratoriumsgebrauch abgegeben, obwohl es nicht dazu verwendbar ist. Seine schlechte Beschaffenheit ergibt sich schon daraus, dass es nach kurzer Zeit mit einer Schicht von krystallisirtem kohlen-sauren Natron bedeckt ist. Das Glas No. 1 war durch Schwefelalkali gelb gefärbt. Die Glasröhren wurden in stark verwittertem Zustande von einem hiesigen Glasbläser entnommen, welcher sie als unbrauchbar bei Seite gestellt hatte. Abgesehen von anhaftenden Carbonaten und Sulfaten bestand hier das Produkt der Verwitterung in einer $\frac{1}{50}$ mm dicken Oberflächenschicht, welche spiegelnd und zunächst nicht erkennbar war, jedoch beim leichten Erwärmen des Rohrs und schon beim Liegen über Schwefelsäure in feinen Schuppen abblätterte. Diese Rinde enthielt neben den sonstigen Bestandtheilen des Glases noch 8 pCt. Wasser und 0.03 pCt. Kohlensäure.

Das sonst als so widerstandsfähig geltende böhmische Kaliglas steht in der Reihe ziemlich weit oben, noch vor dem besseren Flaschen- und Fensterglase.

Das Thermometerglas aus Jena, welches einen hohen Grad von Widerstandsfähigkeit gegen heisses Wasser besitzt, enthält neben Kalk noch Zink. Gegen Säuren verhält es sich ebenso günstig wie gegen Wasser; durch Alkalien wird es aber viel leichter angegriffen, indem Zinkoxyd in Lösung geht.

Die geringste Angreifbarkeit unter den bekannteren Glassorten ergibt sich aus obiger Tabelle für die bleihaltigen Flintgläser. Dies Resultat erscheint insofern bemerkenswerth, als die Flintgläser in dem Rufe leichter Zersetzbarkeit stehen. In der That sind dieselben auch zu chemischem Gebrauche untauglich, da sie sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren zersetzt werden und zwar um so energischer, je reicher sie an Blei sind. Das reine Bleisilicat wird im gepulverten Zustande schon beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure oder

Essigsäure unter starker Wärmeentwicklung in seine Bestandtheile zerlegt. Die geringe Angreifbarkeit durch Wasser erklärt sich aber in natürlicher Weise aus dem Mangel an löslichen Bestandtheilen.

In der Tabelle finden sich sowohl Natron- als Kaligläser, und namentlich die am Anfange stehenden schlechten Glassorten sind stark kalihaltig, während Fensterglas, grünes Flaschenglas und Thermometerglas nur Natron enthalten. In Thüringen, wo man in den Hütten noch häufig auf Holzfeuerung angewiesen ist, pflegt man Kali neben Natron zu benutzen, um eine niedrigere Schmelztemperatur der Glasmasse zu erzielen. Es soll beiläufig daran erinnert werden, dass derartige Gläser, wegen ihrer grossen thermischen Nachwirkungen, zur Herstellung von Thermometern unbrauchbar sind.

Die oben aufgestellte Zahlenreihe drückt die relative Angreifbarkeit der Gläser bei 5 stündiger Behandlung mit heissem Wasser aus. Man darf aber nicht voraussetzen, dass dieselbe Reihe auch für den Angriff des kalten Wassers gilt. Das Glas giebt an kaltes Wasser so wenig lösliche Stoffe ab, dass eine Prüfung in der oben besprochenen Weise für kaltes Wasser unausführbar erscheint. Man ist hier auf qualitative Reactionen beschränkt. Die Stärke des ersten Angriffs lässt sich ungefähr aus den Färbungen beurtheilen, welche bei der Prüfung mit Hülfe von ätherischer Eosinlösung erhalten werden¹⁾. Die so erhaltene Scala entspricht nicht völlig der für heisses Wasser aufgestellten Reihe. Es zeigt sich z. B. bei der Prüfung, dass das böhmische Glas von Kavalier weniger gefärbt also von kaltem Wasser weniger leicht angegriffen wird als das Thermometerglas aus Jena, obwohl das letztere sich gegen heisses Wasser günstiger verhält. Dieser Umstand ist in der Verschiedenheit der Glastypen begründet. Während das Thermometerglas einen hohen Gehalt an Kalk und an Zinkoxyd besitzt, durch deren Einfluss das Natron gebunden gehalten wird, enthält das böhmische Glas relativ wenig Kalk, dafür aber umsomehr Kieselsäure. Es besitzt dadurch gewissermaassen den Charakter des Wasserglases, welches sich beim ersten Angriff des kalten Wassers fast unlöslich zeigt, dem heissen Wasser aber wenig Widerstand entgegensetzt.

Wie am Anfange der Mittheilung auseinandergesetzt wurde, besteht der erste Angriff kalten Wassers auf Glas wesentlich in der Bildung von Alkali, welches nach und nach, besonders in höherer Temperatur, die Auflösung der Kieselsäure bedingt. Von der Angreifbarkeit der oben genannten Glassorten durch kaltes Wasser würde man daher eine ungefähr richtige Vorstellung gewinnen, wenn man die Gläser nicht nach der Gesamtsumme des Gelösten, sondern nach der Menge der in Lösung gegangenen Alkalien ordnet, welche

¹⁾ F. Mylius, diese Berichte XXII, 310.

man zweckmäÙig in derselben Einheit, durch die Mengen des in ihnen enthaltenen Sauerstoffes, ausdrückt. Dann gewinnt man die folgende Tabelle:

No.	Glassorte	Sauerstoff der Alkalien in mg	Auf 1 Mol. SiO_2 kommen im Mittel Moleküle Alkali
1.	Gelbes alkalireiches Glas .	34.6—36.5	1.5
2.	Schlechtes Thüringer Glas .	18.4	4.8
3.	Glas von Tittel & Co. . .	4.73—4.92	2.7
4.	Flaschenglas aus Gehlberg .	1.43—1.60	1.1
5.	Rheinisches Fensterglas . .	1.12—1.26	1
6.	Bleikrystallglas	1.09—1.29	2.3
7.	Thermometerglas	0.78—0.88	1.2
8.	Böhmisches Glas von Kavalier	0.77—0.9	0.6
9.	Grünes Flaschenglas	0.7	0.9
10.	Bleiglas No. 483 (Jena) . .	0.24—0.37	—
11.	Bleisilicat	—	—

Die beigegefügtten Zahlen drücken das moleculare Verhältniss des in der Lösung befindlichen Alkalis zur Kieselsäure aus. Wie zu erwarten war, ist das Verhältniss bei den verschiedenen Glassorten sehr schwankend, je nach der grösseren oder geringeren Festigkeit, mit welcher die Bestandtheile des Glases zusammengehalten werden. Man ersieht aus diesen Zahlen, dass die durch heisses Wasser bewirkte Lösung fast aller Glassorten mehr Alkali im Verhältniss zur Kieselsäure enthält als der Verbindung Na_2O , SiO_2 entsprechen würde. Als besonders schlecht tritt hier wieder das Glas No. 2 hervor, von dem auf 1 Mol. Kieselsäure über 4 Mol. Alkali in Lösung gegangen sind. Dieses Glas entspricht in seiner Zusammensetzung etwa denjenigen der oben beschriebenen Glasflüsse, in deren wässrigem Auszuge sich das Maximum von Alkali vorfand.

Die untersuchten Glassorten bestehen aus Kalk-, Zink- und Bleigläsern. Es hat sich gezeigt, dass der wässrige Auszug derselben ausser den Alkalien und der Kieselsäure auch Kalk, Zink oder Blei enthält, jedoch nur in Spuren, sodass eine Bestimmung dieser Metalle in der Lösung nicht ausführbar war. Der Kalk ist in der Lösung sicherlich als Hydrat vorhanden. Da Bleioxyd und Zinkoxyd in Wasser unlöslich sind, so ist anzunehmen, dass dieselben hier mit Hilfe der freien Alkalien in Lösung übergeführt werden. Analog den Kalkgläsern verhalten sich auch die Barytgläser, aus welchen bei der Behandlung mit Wasser Barythydrat in Lösung geht.

Es ist früher einmal der Satz ausgesprochen worden, dass die Bestandtheile des Glases bei der Einwirkung des Wassers in demselben Verhältniss in Lösung gehen, in welchem sie im Glase selbst enthalten sind. Durch manche früheren Beobachtungen ist die Unrichtigkeit dieser Auffassung bereits widerlegt worden. In demselben Sinne lassen die in der vorliegenden Mittheilung beschriebenen Versuche keinen Zweifel darüber, dass die Einwirkung von Wasser auf Glas eine chemische Wechselwirkung beider darstellt, welche bewirkt, dass je nach den äusseren Bedingungen die Zusammensetzung der in der Lösung befindlichen Bestandtheile nicht allein sich mannichfach ändert, sondern auch von der des ursprünglichen Materials wesentlich verschieden ist.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung¹⁾ lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen, welche zum Theil schon früher bekannte That-sachen bestätigen:

1. Wasserglas zersetzt sich mit Wasser in freies Alkali und Kieselsäure, von welcher ein Theil je nach Zeit, Concentration und Temperatur durch das Alkali hydratisirt und dadurch gelöst wird.

2. Die Kaligläser sind bei Weitem löslicher als die Natrongläser, die Unterschiede verschwinden aber in dem Maasse, als die Gläser reicher an Kalk werden.

3. Natron und Kali werden im Glase sowohl durch die Kieselsäure wie durch den Kalk gebunden. Die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen Wasser wird durch das Vorhandensein von Doppelsilikaten von Kalk und Natron oder Kali bedingt.

4. In heissem Wasser sind von allen bekannten Glassorten die bleihaltigen Flintgläser am wenigsten löslich.

5. Die relative Angreifbarkeit der Gläser durch heisses Wasser ist von derjenigen durch kaltes Wasser verschieden.

Charlottenburg, im April 1889.

Chemisches Laboratorium der physik. techn. Reichsanstalt.

¹⁾ Vergl. die amtlichen Mittheilungen in der Zeitschrift für Instrumentenkunde XIII, 267 und IX, 117.
