

368. F. Foerster: Ueber das chemische Verhalten des Glases. Einwirkung der Lösungen von Alkalien und Salzen auf Glas.

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 11. Juli.

A. Ueber das chemische Verhalten des Glases gegen überhitztes Wasser.

Vor einiger Zeit sind von F. Mylius und mir¹⁾ Versuche angestellt worden über die Art, in welcher Wasser auf Glas einwirkt. Die gleichzeitigen und nach derselben Richtung hinielenden Untersuchungen von Pfeiffer²⁾ und von Kohlrausch³⁾ haben zu Ergebnissen geführt, welche mit unseren Beobachtungen in bestem Einklange stehen. Um die Wirkungsweise des Wassers allseitig zu erforschen, bedarf es nach den vorangegangenen Arbeiten noch einiger Versuche über die Art des Angriffes, welchen Wasser unter Druck und bei Temperaturen über seinem Siedepunkte auf Glas ausübt. Dieser Gesichtspunkt erhält für die Beurtheilung der Wasserstandsgläser für Dampfkessel, sowie der im chemischen Laboratorium gebrauchten »Einschliessröhren« ein praktisches Interesse. Versuche, wie ich sie beschreiben will, haben übrigens hinsichtlich der Wasserstandsrohren nur einen orientirenden Werth, da zur allseitigen Beurtheilung derselben die Beobachtung am Dampfkessel nothwendig sein würde. Meine Versuche waren bereits vollendet, als die Herren R. Weber und E. Sauer eine Untersuchung nach derselben Richtung hin ankündigten.⁴⁾

Diese Versuche wurden in der Weise angestellt, dass Glasrohren etwa zu drei Vierteln mit destillirtem Wasser gefüllt, ohne Entfernung der über dem Wasser befindlichen Luft zugeschmolzen und alsdann aufrecht stehend 6 Stunden im Dampfe von siedendem Anilin erhitzt wurden. Nach beendigter Digestion zeigte sich der Theil der Oberfläche, auf welchen das Wasser nach erfolgter Ausdehnung durch die Wärme eingewirkt hatte, von dem anderen Theile, welcher unter dem Einflusse des Dampfes gestanden hatte, scharf abgegrenzt. Es liess sich somit die Oberfläche der während der Digestion von Wasser benetzten Röhrentheile leicht, wenigstens angenähert, bestimmen.

¹⁾ F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte XXII, 1092. Zeitschrift für Instrumentenkunde XI, 311, diese Berichte XXIV, Ref. 863. Zeitschrift f. anal. Chemie 30, 241.

²⁾ E. Pfeiffer, Wiedem. Ann. 44, 241.

³⁾ F. Kohlrausch, diese Berichte XXIV, 3560. Wiedem. Ann. 44, 577.

⁴⁾ R. Weber und E. Sauer, diese Berichte XXV, 1818. — Diese Thatsache habe ich alsbald nach dem Erscheinen der genannten Arbeit Herrn E. Sauer mündlich mitgetheilt.

Unter dem Einflusse des hoherhitzten, gespannten Wasserdampfes überziehen sich, wie man wohl auch öfters schon beim Gebrauche von Einschliessröhren zu bemerken Gelegenheit gehabt hat, die demselben ausgesetzten Glasoberflächen mit einer, je nach der Güte des Glases mehr oder weniger dicken Schicht eines weissen, undurchsichtigen Zersetzungsproduktes. Bei guten Gläsern wird dieselbe manchmal erst sichtbar, wenn die angegriffene Oberfläche an der Luft trocknet. Es gelingt, diese corrodirtten Glastheile von den darunter befindlichen, unversehrten Schichten mechanisch abzulösen. Bei Anwendung eines gewöhnlichen Einschliessrohres konnten beträchtliche Mengen dieser vom Dampf zersetzten Glassubstanz erhalten werden, dieselbe enthielt lufttrocken 27.5 pCt. Wasser, wovon nur 7.8 pCt. bei 100° entwichen. Von der lufttrockenen Substanz ging bei mehrstündigem Behandeln mit kaltem Wasser ein Theil — ausser einer Spur Kalk, nur Kieselsäure und Alkali — in Lösung; in letzterer wurde das Verhältnis $R_2O : SiO_2 = 0.8 : 1.1$ gefunden, wo R_2O die Summe des gelösten Alkalis, von Kali und Natron, bedeutet. Die Zusammensetzung der nach diesem Ausziehen mit Wasser hinterbleibenden und geglühten Substanz ist unter I, diejenige des ursprünglichen Glases unter II verzeichnet.

| | I | II |
|-------------------------------------|-------|------------|
| CaO | 11.0 | 8.9 pCt. |
| Al ₂ O ₃ | 3.7 | 0.9 « |
| Na ₂ O, K ₂ O | 10.0 | 18.5 » |
| SiO ₂ | 75.3 | 71.7 » |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100.0 | 100.0 pCt. |

Es ergibt sich also, dass unter dem Einflusse des gespannten Wasserdampfes eine starke Hydratation des Glases erfolgt; dieselbe erstreckt sich besonders auf die Alkalisilikate und macht diese für kaltes Wasser leicht löslich. Beobachtungen, welche diesen Befund bestätigen, sind gelegentlich öfters gemacht worden, so z. B. von Daubre¹⁾.

In Folge der Einwirkung des überhitzten Wassers selbst findet man nach 6 stündiger Digestion bei 183° die Wände der Röhren mehr oder weniger stark mit einer weissen, flockigen, mechanisch leicht zu entfernenden Substanz bedeckt, von welcher auch Theile im Wasser aufgeschwemmt sind, sie besteht zum grossen Theil aus Kieselsäure neben wenig Kalk. Die in das Wasser übergehenden Mengen von Alkali sind so erheblich, dass sie selbst bei den besten bisher im Handel gebräuchlichen Röhrengläsern durch Titration mit Zehntelnormalsäure bestimmt werden konnten. Neben ihnen befinden

¹⁾ Daubre. Compt. rend. 45, 129. Jahresber. f. chem. Technol. 1858, 244.

sich auch beträchtliche Mengen von Kieselsäure in der Lösung. Das gegenseitige Mengenverhältniss der einzelnen, dem Glase durch überhitztes Wasser von 183° entzogenen Bestandtheile wurde in einem Falle bestimmt; es wurden gefunden: SiO_2 55.1, CaO 3.2, R_2O 41.7 pCt. Daraus ergibt sich, dass auch unter hohem Druck und bei einer weit über 100° liegenden Temperatur das Wasser das Glas noch in demselben Sinne auslaugt, wie es für niedrige Temperaturen der Fall ist.

Da es den Anschein hat, als erfolge der Angriff des Dampfes auf ein Glas umso energischer, je stärker derjenige des Wassers unter denselben Bedingungen ist, so wurden die Gläser behufs des Vergleiches nur in Bezug auf die Wirkung des überhitzten Wassers untersucht und die Menge des während 6 stündigen Erhitzens auf 183° vom Wasser dem Glase entzogenen gesammten Alkalis durch Titration mit Zehntelnormalsäure und unter Anwendung von ganz verdünnter, ätherischer Jodeosinlösung als Indikator bestimmt¹⁾. Die gewählte Versuchsanordnung liess in Bezug auf die Regelmässigkeit der Erhitzung zu wünschen übrig, so dass nur sehr grosse Unterschiede in der Angreifbarkeit verschiedener Gläser mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Deshalb seien vorläufig nur wenige Zahlen mitgetheilt; dieselben beziehen sich auf einzelne zu Wasserstandsrohren benutzte Gläser; sie sind Mittelwerthe aus mehreren Bestimmungen und bedeuten Milligramme Natron (Na_2O), welche von 100 qcm Oberfläche in Lösung gingen.

| | | | |
|--------|-------------------------------|---|--|
| Glas A | 22.4 mg Na_2O | | |
| » B | 13.7 » | » | |
| » C | 7.1 » | » | |
| » D | 1.1 » | » | |

Man sieht, welche erheblichen Unterschiede auch zwischen Wasserstandsgläsern in ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit vorhanden sind. A ist ein gewöhnliches, B ein besseres von einer Berliner Firma geliefertes Wasserstandsglas, C ist Verbrennungsröhrenglas aus der Hütte von Kavalier und D ist das neuerdings im Glastechnischen Laboratorium in Jena von Schott²⁾ gefertigte Verbundglas zu Wasserstandsrohren.

Diese Verbundglasrohren bestehen aus zwei Schichten; sie werden so hergestellt, dass sie von zwei coucentrisch über einander gelagerten, innig mit einander verbundenen Röhren aus verschiedenen Gläsern gebildet sind. Die Mengen und die Art der beiden Glasarten sind so bemessen, dass das innere Rohr geringere Dicke und einen

¹⁾ Vergl. F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte XXIV, 1485.

²⁾ O. Schott. Mitth. des Vereins z. Bef. des Gewerbfl. Sitzung vom 4. April 1892.

kleineren Ausdehnungscoefficienten besitzt, während das äussere stärker und von grösserem Ausdehnungscoefficienten ist. Durch diese Anordnung wird eine ausserordentlich hohe mechanische Widerstandskraft des Verbundglases erzeugt. Werden nun, wie es bei der Herstellung von Wasserstandsrohren der Fall ist, zu demselben noch Gläser von sehr hoher chemischer Widerstandsfähigkeit verwendet, so erscheinen die Vorzüge des neuen Glases noch wesentlich gesteigert. Nach freundlicher Mittheilung von Hrn. Dr. Schott ist das zu den inneren Theilen der Verbundglaswasserstandsrohren verwendete Glas das Thermometerglas 59^{III}); dasselbe besitzt die Zusammensetzung: Al_2O_3 5.0; Na_2O 11.0; Mn_2O_3 0.05; B_2O_3 12.0; SiO_2 71.95. Es liegt also hier ein kalkfreies Natriumaluminiumborosilikat vor; dasselbe erweist sich kaltem und 80° warmem Wasser gegenüber erheblich widerstandsfähiger, als irgend eines der bisher in der Reichsanstalt untersuchten kalkhaltigen Gläser des Handels. Das Glas 59^{III} bewährt sich, gleichgültig ob es für sich allein oder im Verbundglase zur Untersuchung gelangt, gegen die Wirkung überhitzten Wassers wesentlich besser als die anderen untersuchten Gläser, von denen das Glas der Verbrennungsrohren bisher für Wasserstandsgläser als das widerstandsfähigste bezeichnet wurde; es wird unter den oben genannten Bedingungen weder vom Dampf noch vom überhitzten Wasser corrodirt, sondern bleibt vollständig glatt und durchsichtig, während die übrigen Gläser unter diesen Umständen alle gegen Dampf und überhitztes Wasser mehr oder weniger das Verhalten zeigen, welches oben beschrieben wurde.

B. Verhalten des Glases gegen Alkalilösungen.

Dass Gläser durch Alkalien sehr stark angegriffen werden, ist eine jedem Chemiker geläufige Thatsache. Zahlenmässige Feststellungen über die Grösse des durch kochende Alkalilösungen erfolgenden Angriffes auf Gläser sind von R. Fresenius²⁾ und namentlich von Emmerling³⁾ vorgenommen worden.

Da in Alkalilösungen, von denen wir nur die verdünnten annehmen, ausser den Alkalien des Glases auch die Kieselsäure und Thonerde und, wie man sich durch den Versuch leicht überzeugen kann, ebenso der Kalk des Glases löslich ist, so muss die Angreifbarkeit der Gläser durch Alkalien sehr viel stärker sein als diejenige durch Wasser; sie muss sich von letzterer dadurch wesentlich unterscheiden, dass in Alkalien die Gläser sich als solche lösen, während

1) O. Schott, Zeitschrift f. Instrumentenkunde XI, 331.

2) R. Fresenius, Quantitative Analyse II, 798.

3) Emmerling, Lieb. Ann. 150, 257.

sie durch Wasser nur ausgelaugt werden. Zwischen beiden Vorgängen kann natürlich keine scharfe Grenze gezogen werden, sondern mit zunehmender Concentration wird allmählich der vom Wasser bewirkte Auslaugprocess in den von Alkalien hervorgerufenen Lösungs- bzw. Zersetzungsprozess übergehen. Zur genaueren Erkenntniss des letzteren sind die vorliegenden Versuche in erster Linie unternommen worden. Wenn auch unter den für die Herstellung der Gläser wesentlich in Betracht kommenden Materialien keines ist, welches sich nicht in Alkalien auflöst, so erschien doch in zweiter Linie ein Vergleich einzelner Glassorten in ihrem chemischen Verhalten zu Alkalien erwünscht, zumal die Frage naheliegt, ob die Reihenfolge der Gläser dieselbe bleibt, wenn man letztere nach ihrer Angreifbarkeit durch Wasser ordnet, oder wenn man die Vergleichung in Bezug auf den Angriff von Alkalilösungen durchführt. Vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalien auf Gläser sind in geringem Umfange von Emmerling vorgenommen worden; besonders in der neuesten Zeit sind auch von R. Weber u. E. Sauer¹⁾ nach dieser Richtung hin mehrere Versuchsreihen mitgetheilt worden, aus welchen die besonders hohe Widerstandsfähigkeit richtig zusammengesetzter Gläser gegenüber solchen von fehlerhafter Zusammensetzung hervorgeht. Die Untersuchungen der genannten Forscher sind (worauf auch in diesen Berichten²⁾ bereits hingewiesen wurde), gleichzeitig mit den meinen angestellt worden; sie stehen mit denselben da, wo sie sich mit ihnen berühren, im Einklange.

Der Weg bei der Untersuchung der Angreifbarkeit der Gläser durch Alkalien konnte naturgemäss nur der sein, dass die Gewichtsabnahmen bestimmt wurden, welche die Gläser bei der Behandlung mit Alkalilösungen erfuhren. Es wurden Rundkolben angewandt, deren Oberfläche leicht zu berechnen war, und dieselben dem Einflusse verschiedenartiger Alkalilösungen sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur ausgesetzt. Die Digestionszeit für die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf 50 Tage bemessen, da Vorversuche ergeben hatten, dass die in dieser Zeit gelösten Mengen Glassubstanz gross genug waren, dass ihre Bestimmung von den Wägefehlern nicht allzu stark beeinflusst wird.

Die Einwirkung der Alkalien in der Wärme ist von Emmerling sowohl als von Weber u. Sauer in der Weise untersucht worden, dass alkalische Flüssigkeiten in Glasgefässen gekocht und die dadurch bewirkten Gewichtsabnahmen bestimmt wurden.

Dieses Verfahren enthält, wenn es sich um den Vergleich des Angriffes verschiedenartiger Lösungen handelt, den Fehler, dass die ein-

1) R. Weber und E. Sauer, diese Berichte XXV, 70 u. 1814.

2) F. Mylius u. F. Foerster, diese Berichte XXV, 97.

zelen Versuchsreihen sich auf ungleiche Temperaturen, die Siedepunkte der einzelnen Lösungen beziehen. Ich habe es daher vorgezogen, die zu untersuchenden Glaskolben in einem geeigneten Bade eine bestimmte Zeit hindurch (eine Versuchsdauer von 3 Stunden war genügend, und wurde stets innegehalten), möglichst genau auf 100° zu erhitzen. Als Badflüssigkeit hat sich flüssiges Paraffin gut bewährt, denn es übt auf Glas keinerlei Wirkung aus: ein Glaskolben, welcher drei Stunden im Paraffinbade auf 100° erhitzt war, erlitt keine Aenderung seines Gewichtes. Von der anfänglich versuchten Anwendung eines grossen Luftbades musste abgesehen werden, da mit einem solchen die für die Versuche nöthige Gleichmässigkeit in der Erhitzung nicht erzielt werden konnte.

Die Versuche wurden mit vier verschiedenen Glassorten angestellt, welche die gebräuchliche Handelswaare darstellten, und ferner in ihrer Angreifbarkeit durch Wasser genügende Unterschiede aufwiesen, um auch das Hervortreten solcher beim Angriff durch Alkalien erwarten zu lassen. Um die Gläser zu characterisiren, sind dieselben in der folgenden Uebersicht 1 nach ihrer Angreifbarkeit durch Wasser geordnet und mit römischen Zahlen bezeichnet; mit denselben sollen sie auch weiterhin stets benannt werden. Die Angreifbarkeit wurde in der Weise bestimmt, wie es früher¹⁾ von F. Mylius und mir angegeben wurde; die folgenden Zahlen bedeuten Tausendstelmilligramme Natron (Na_2O):

Uebersicht 1.

| Nummer des Glases | Alkaliabgabe in 3 Tagen an Wasser von Zimmer- temperatur. | Alkaliabgabe bei einstündigem Er- hitzen mit Wasser von 80°. |
|-------------------------|--|---|
| I | 6.3 | 63 |
| II | 16.5 | 210 |
| III | 23 | 337 |
| IV | 40 | 607 |

In Uebersicht 2 ist die Zusammensetzung der Gläser in Procenten angegeben; die letzte Spalte enthält das molekulare Verhältniss $\text{Si O}_2 : \text{Ca O} : \text{R}_2 \text{O}$, wo $\text{R}_2 \text{O}$ wieder die Summe der an Kali und Natron vorhandenen Moleküle bezeichnet. Die Kieselsäure wurde in allen Fällen aus der Differenz bestimmt.

¹⁾ Zeitschrift f. Instrumentenkunde XI, 326.

Uebersicht 2.

| Nummer des Glases | Ca O | Al ₂ O ₃ (+ Fe ₂ O ₃ , Mn O) | Na ₂ O | K ₂ O | Si O ₂ | Si O ₂ : Ca O: R ₂ O |
|-------------------------|------|---|-------------------|------------------|-------------------|--|
| I | 8.0 | 0.6 | 11.8 | 5,4 | 74.2 | 8.65 : 1 : 1.70 |
| II | 9.4 | 0.9 | 10.5 | 8.7 | 70.5 | 7 : 1 : 1.56 |
| III | 7.6 | 3.0 | 12.7 | 7.4 | 69.3 | 8.6 : 1 : 2.1 |
| IV | 6.9 | 3.6 | 17.4 | 2.4 | 69.7 | 9.5 : 1 : 2.5 |

Einwirkung von Natronlauge.

Die Einwirkung der Natronlauge auf Glas wurde zunächst in Bezug auf den Einfluss untersucht, welchen die Concentration der Lauge auf die Stärke ihres Angriffes bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° ausübt. Schon hierbei musste der Mechanismus der Reaction zwischen Glas und Natronlauge etwas näher betrachtet werden. Schliesslich gestatteten die in der bezeichneten Absicht unternommenen Versuchsreihen auch einen Vergleich der einzelnen untersuchten Gläser unter einander hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Natronlauge.

Diejenigen Mengen Glassubstanz, welche bei 50tägiger Einwirkung von Natronlauge verschiedener Concentration bei Zimmertemperatur in Lösung gingen, sind in der Uebersicht 3 zusammengestellt; die Concentration der Natronlauge ist in der ersten Vertikalspalte verzeichnet und bedeutet diejenige Menge Natronhydrat in Grammen, welche in 100 ccm der Lösung enthalten ist. Die Zahlen bedeuten Milligramme und sind jedes Mal auf 100 qcm Oberfläche bezogen.

Uebersicht 3.

| Concentration der Natronlauge | I. | II. | III. | IV. |
|-------------------------------------|-----|-----|------|-----|
| 45 | 1.8 | 1.7 | 2.0 | 3.7 |
| 10 | 5.2 | 6.3 | 6.1 | 6.6 |
| 1 | 3.9 | 4.5 | 5.1 | 5.5 |

Bei Betrachtung dieser Zahlen fällt es zunächst auf, dass die hoch concentrirte Natronlauge das Glas wesentlich schwächer angreift, als verdünnte Lösungen es thun. Aehnliche Erscheinungen finden wir, wie weiter unten gezeigt werden wird, auch bei Kalilauge und bei Ammoniak wieder.

Anders ist der Einfluss, welchen bei 100° die Concentration der Natronlauge auf die Stärke ihres Angriffes auf Glas ausübt. Zur Ermittlung desselben wurden mit Glas III eine Reihe von Versuchen vorgenommen, bei welchen die angewandten Natronlösungen aus reinem,

aus metallischem Natrium gewonnenen Natronhydrat hergestellt wurden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse finden sich in Uebersicht 4; die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie in Uebersicht 3.

Uebersicht 4.

| Concentration | Versuch 1 | Versuch 2 | Versuch 3 | Versuch 4 | Bemerkungen |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| 1 | 12.0 | — | — | — | Der Kolben zeigte sich nach dem Ausspülen mit Salzsäure und Trocknen milchig getrübt. |
| 10 | 46.1 | 46.3 | 45.2 | 47.2 | Nach 2 $\frac{1}{2}$ Std. entstand ein dünner, durch Salzsäure leicht entfernbarer Beschlag. |
| 20 | 51.0 | 50.6 | — | — | Nach 2 $\frac{1}{2}$ Std. entstand ein dem vorigen ähnlicher, aber schwächerer Beschlag. |
| 30 | 51.6 | 51.6 | 52.2 | — | Die Kolben blieben während des Erhitzens und nach dem Trocknen ohne Spur von Beschlag. |

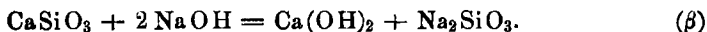
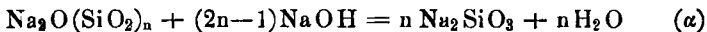
Diese Zahlen zeigen, dass bei 100° mit zunehmender Concentration der Natronlauge auch die Stärke ihres Angriffes auf Glas zunimmt, und zwar anfangs rascher, später aber nur sehr langsam. Um dieses auch für die anderen Gläser zu untersuchen, wurden die in Uebersicht 5 angeführten Versuche vorgenommen. Diesmal war jedoch die angewandte Natronlauge keine ganz reine, sondern war aus der gewöhnlichen concentrirten Natronlauge des Handels durch Verdünnen hergestellt worden.

Uebersicht 5.

| Concentration | I | II | III | IV | Bemerkungen |
|---------------|------|------|------|------|---|
| 45 | 46.6 | 52.5 | 52.7 | 52.8 | Die Kolben blieben während des Erhitzens und nach dem Trocknen frei von Beschlag. |
| 10 | 54.0 | 58.3 | 60.6 | 62.9 | Es bildete sich in kurzer Zeit ein dicker, weisser Beschlag, welcher allmählich zunahm. |
| 1 | 27.6 | 32.8 | 35.2 | 34.5 | Es trat ein dünner, weisser Beschlag auf, welcher gleich dem vorigen leicht zu entfernen war. |
| 0.1 | — | — | 18.3 | — | Der Kolben änderte sein Aussehen nicht. |

In dieser Uebersicht, in welcher verschiedene Zahlen durch Controlversuche noch besonders bestätigt wurden, tritt die überraschende Thatsache hervor, dass gewöhnliche, also unreine Natronlauge wesentlich anders auf Glas wirkt, als reine Natronhydratlösung. Während hier die Stärke des Angriffs stetig mit der Concentration zunimmt, zeigt sich in jenem Falle unter den untersuchten Concentrationen für den Werth 10 ein Maximum für die Löslichkeit des Glases in der Natronlauge. Schon bei der Betrachtung der angegriffenen Gläser mit blossem Auge ergibt sich, wie aus den in der letzten Vertikalspalte der Uebersichten 4 und 5 angeführten Bemerkungen hervorgeht, ein sehr erheblicher Unterschied zwischen der Wirkungsweise von reiner und von unreiner Natronlauge, und auf Grund dieser Beobachtungen liess sich auch die Erklärung für die erwähnte, eigenthümliche Thatsache finden. Der an den Kolben auftretende, leicht entfernbare weisse Beschlag, dessen Menge namentlich unter der Einwirkung der unreinen Natronlauge von der Concentration 10 sehr erheblich ist, konnte isolirt werden, und erwies sich als kieselsaures Calcium, CaSiO_3 ; durch die Analyse wurde das Verhältniss $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1.04$ gefunden. Der Körper ist wasserhaltig, er zieht aus der Luft Kohlensäure an und löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; das Wasser entweicht, wenigstens zum Theil, erst beim Glühen; alsdann ist die Verbindung in Salzsäure nur noch wenig löslich.

Die Entstehung dieses Körpers ist auf den Kieselsäuregehalt der unreinen Natronlauge zurückzuführen. Soweit das Glas hier in Betracht kommt, ist es als ein Kalkkalisilikat aufzufassen; die Zersetzung desselben durch Natronlauge kann man sich so vorstellen, als verlief sie gleichzeitig in den beiden folgenden Reactionen:



Hierbei soll der Einfachheit wegen unberücksichtigt bleiben, dass das Salz Na_2SiO_3 nicht als solches in Lösung geht, sondern nur auf Grund vorangegangener Aufnahme von Wasser¹⁾. Von beiden Reactionen ist die zweite umkehrbar; sobald aus irgend welchem Grunde die Menge von gelöstem, kieselsaurem Alkali im Verhältniss zu derjenigen des wirksamen, freien Natronhydrates einen bestimmten Betrag überschreitet, wird die Reaction im Sinne der Gleichung:



vor sich gehen, und eine Fällung von kieselsaurem Kalk erfolgen.

Ist die Concentration der Natronlauge sehr gross, so wird zur Hervorbringung dieser Ausscheidung die Menge gelöster Kieselsäure

¹⁾ Vergl. die früheren Untersuchungen, diese Berichte XXII, 1096.

viel erheblicher sein müssen, als sie in den meisten Fällen thatsächlich ist; es wird also dann der Verlauf der Reaction durch die in der Lösung befindliche meist nur geringe Menge von Kieselsäure nicht geändert werden. In der That finden wir, dass die Art und die Stärke des Angriffes hoch concentrirter Alkalilauge durch vorhandene kleine Verunreinigungen von Kieselsäure nicht beeinflusst werden. Anders ist es bei der Natronlauge von der Concentration 10. Schon die geringe Menge Kieselsäure, welche aus dem Glase, zumal nach Gleichung (α), im Laufe von 2 Stunden bei 100° in die reine Natronlauge übergeht, bewirkt das Auftreten eines dünnen, bald stärker werdenden Schleiers von Calciumsilikat an den Kolbenwänden. War von vornherein Kieselsäure in der Natronlauge vorhanden, so scheidet sich der Niederschlag schon nach kurzer Digestionszeit ab, um sich alsdann rasch zu vermehren. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass diese Vorgänge nur in unmittelbarer Nähe der Glassubstanz sich abspielen, und in Folge der von mir gewählten Versuchsanordnung die an den Gefässwänden auf Grund der dort vor sich gehenden Reactionen eintretenden Konzentrationsänderungen nur verhältnissmässig langsam sich durch Diffusion ausgleichen können.

Ist eine Ausscheidung von kieselurem Kalk erfolgt, so kann die Natronlauge, ebenso wie sie es im Anfange gethan hatte, aufs Neue ihre lösende Wirkung im Sinne der Gleichung (β) entfalten; es wird sich nun, ebenso wie vorher, wieder Calciumsilikat ausscheiden, und neues dafür in Lösung gehen und so fort. So kommt es, dass die Geschwindigkeit der Reaction zwischen der Natronlauge und dem kieselurem Kalk des Glases dadurch vergrössert wird, dass in der Natronlauge Kieselsäure gelöst enthalten ist. Mit der Vermehrung der Löslichkeit des Calciumsilikates aber wird auch eine Erhöhung der Angreifbarkeit des mit diesem im Glase verbundenen Alkalisilikates Hand in Hand gehen. Welche bedeutende Steigerung hinsichtlich seiner Stärke der Angriff der Natronlauge dadurch erfährt, dass man in ihr einigermaassen beträchtliche Mengen von Kieselsäure auflöst, geht aus folgendem Versuche hervor: In reiner Natronlauge von der Concentration 10 wurde soviel Kieselsäure gelöst, dass 2.5 g derselben in 100 ccm der Lösung vorhanden waren. Als nun Kolben des Glases III einmal mit reiner und dann mit dieser stark verunreinigten Natronlauge 3 Stunden bei 100° behandelt wurden, gingen im ersten Falle 46.1, im zweiten 73 mg der Glassubstanz auf 100 qcm Oberfläche in Lösung.

Gegenüber den concentrirteren Natronlösungen vermag eine Lauge von der Concentration 1 kieselurem Kalk nur in ganz geringem Maasse zu zersetzen. Hier geht nur das Alkalisilikat des Glases in Lösung und der kieselure Kalk bleibt zum allergrössten Theil in Gestalt des in Uebersicht 4 erwähnten, in verdünnter Salzsäure un-

löslichen, milchigen Beschlages als Rückstand bei dem von der Alkalilösung auf das Glas ausgeübten Angriffes zurück.

Wird nun aber in Folge des Kieselsäuregehaltes unreiner Natronlauge die kleine Menge gelösten Kalkes wieder ausgeschieden, so löst sich neuer auf, und schliesslich geht der von der reinen Natronlauge ungelöst gelassene kieselsaure Kalk mehr oder weniger vollständig auch in Lösung. In diesem Falle ist der Unterschied in der Angreifbarkeit der Gläser durch reine und durch kieselsäurehaltige Natronlauge ein verhältnissmässig sehr grosser. So wurden aus Glas II bezw. IV durch reine Natronlauge von der Concentration 1 11.1 bezw. 12.0 mg Glassubstanz gelöst, während die entsprechenden Werthe bei Anwendung kieselsäurehaltiger Natronlauge 25.4 bezw. 27.5 mg betragen¹⁾.

Die soeben näher beschriebene Einwirkung der kieselsäurehaltigen Natronlauge auf Kalkgläser ist ein Aufschliessungsprocess; die Alkalisilikate des Glases gehen dauernd in Lösung gleich dem mit ihnen verbundenen Calciumsilikat, welches jedoch alsbald in hydratisirter Form als ein unlösliches Product dieser Aufschliessung wieder gefällt wird. Dass man es in diesem Niederschlage thatsächlich mit einer aufgeschlossenen Substanz zu thun hat, geht am besten aus seiner Löslichkeit in verdünnter Salzsäure hervor, worin das wasserfreie Calciumsilikat kaum löslich ist. Wie folgender Versuch zeigt, kann man auch das letztere für sich, ausserhalb des Glases, durch kieselsäurehaltige Natronlauge in eine in verdünnter Salzsäure lösliche Form überführen. Wird dasselbe nämlich in einem Platingefäss mehrere Stunden lang mit kieselsäurehaltiger Natronlauge auf 100° erhitzt, so findet man, dass höchstens Spuren von Kalk in Lösung gegangen sind. Vergleicht man aber den kieselsauren Kalk bei diesem Versuche vor und nach der Behandlung mit Natronlauge in Bezug auf seine Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, so findet man, dass dieselbe im letzteren Falle sehr erheblich gestiegen ist. Der kieselsaure Kalk geht offenbar anfangs in geringer Menge in Lösung und wird dann in hydratisirter Form wieder ausgeschieden. Auf das so entstandene Aufschliessungsproduct ist, wie ein besonderer Versuch zeigte, Natronlauge ohne Einfluss; es ist in derselben bei den Concentrationen 10 und 30 so gut wie unlöslich.

Schon oben wurde erwähnt, dass die Wirkung der Alkalien auf Glas von derjenigen des Wassers verschieden sein müsse, insofern

¹⁾ Die Abweichungen dieser Zahlen von den in Uebersicht 5 für die gleichen Gläser und die gleiche Concentration angegebenen Werthen dürfte auf die Verschiedenheit im Kieselsäuregehalt der in den beiden Versuchsreihen angewandten Natronlauge zurückzuführen sein.

jene das Glas als solches auflösen. Ist dies richtig, so muss der Angriff der Natronlauge auf Glas proportional mit der Zeit fortschreiten, also in gleichen Zeiten gleich gross sein. Die Kolben, welche zu den in Uebersicht III angegebenen Versuchen gedient hatten und mit Natronlauge von der Concentration 10 bzw. 1 behandelt worden waren, wurden weitere 50 Tage damit in Berührung gelassen; die nach dieser Zeit gefundenen Gewichtsabnahmen, bezogen auf 100 qcm Oberfläche und ausgedrückt in mg, finden sich in Uebersicht 6 unter b, während die Werthe unter a der Uebersicht 3 entnommen sind. Schliesslich wurden die Kolben, welche nunmehr 100 Tage mit Natronlauge von der Concentration 10 in Berührung gewesen waren, noch in der Weise in ihrem Verhalten gegen kaltes Wasser geprüft, wie dies mit den frischen Gläsern geschehen war; auch hier sind unter b die neu gefundenen Zahlen den früher ermittelten unter a an die Seite gestellt; sie bedeuten Tausendstelmilligramme.

Uebersicht 6.

| Nummer des Glases | Einwirkung von Natronlauge der Concentration 1 | | Einwirkung von Natronlauge der Concentration 10 | | Einwirkung von kaltem Wasser | |
|-------------------------|---|-----|--|-----|------------------------------------|------|
| | a | b | a | b | a | b |
| I. | 3.9 | 4.6 | 5.2 | 5.7 | 6.6 | 6.0 |
| II. | 4.5 | 5.1 | 6.3 | 6.2 | 16.5 | 12.6 |
| III. | 5.1 | 6.4 | 6.0 | 6.7 | 23 | 22.5 |
| IV. | 5.5 | 5.0 | 6.6 | — | — | — |

Die eingangs aufgestellte Ansicht wird durch diese Versuche bestätigt; die Wirkung der Natronlauge wächst proportional der Zeit, und das Glas verhält sich nach längerer Behandlung durch Natronlauge dem Wasser gegenüber nicht anders als im frischen Zustande; es kann also nur eine Schicht der Glassubstanz selbst an ihrer Oberfläche durch die Natronlauge beseitigt sein. Für verdünnte Natronlösungen wird dies freilich nicht uneingeschränkt richtig sein, dort wird die Wirkung des Wassers gegen diejenige der Alkalien noch mehr oder weniger überwiegen.

Wenn nun im Allgemeinen die Natronlauge das Glas als solches auflöst, so folgt daraus, dass die Unterschiede, welche die Gläser in ihrer Angreifbarkeit durch Wasser zeigen, für die Löslichkeit in Natronlauge zum grössten Theil aufgehoben sein werden. Bei Betrachtung der in den Uebersichten 3 und 5 zusammengestellten Zahlen er-

giebt sich in der That, dass Unterschiede in der Angreifbarkeit der Gläser zwar noch vorhanden, aber doch verhältnissmässig gering sind; während ihre Löslichkeit in kaltem Wasser sich wie 1:2.7:4:6.7 verhielt, ist dies Verhältniss auf 1:1.08:1.13:1.17 für die Stärke des Angriffs von 100° heisser Natronlauge der Concentration 10 zurückgegangen. Es zeigt sich jedoch weiter, dass diejenigen Gläser, welche sich dem Wasser gegenüber widerstandsfähiger erwiesen haben als andere, dies auch der Natronlauge gegenüber thun. Dort, wo gelegentlich eine Zahl hiermit in Widerspruch steht, kann man diese Unregelmässigkeit ohne Zwang auf Versuchsfehler zurückführen.

Man wird also die Fehler, welche beim Gebrauch der Gläser zu wissenschaftlichen Zwecken in Folge der Löslichkeit des Glases in Alkalilösung entstehen können, nicht wesentlich vermindern, wenn man statt des Glases IV beispielsweise Glas I anwenden würde. Die Fehler dieser Art, welche durch solche Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur herbeigeführt werden, scheinen gelegentlich überschätzt zu werden. Ueber die Grösse einiger solcher Fehler kann man sich an der Hand der Zahlen der Uebersicht 3 ein ungefähres Bild verschaffen. Man kann ohne Weiteres berechnen, dass Normalnatronlauge aus 100 qcm Oberfläche eines besseren Glases in 50 Tagen etwa 5 mg desselben auflösen wird; damit dadurch ein bei der Kalibrirung deutlich bemerkbarer Fehler in der Theilung einer gewöhnlichen Bürette von 50 ccm Inhalt und 50 cm Skalenhöhe hervortrete, müsste man in dieser Bürette Normalnatronlauge 50000 Tage aufbewahren. Hebt man, um ein ferneres Beispiel anzuführen, Normalnatronlauge in einer Literflasche von der gewöhnlichen Form auf, so wird, wenn man in dem Glase einen Basengehalt (Alkali und Kalk) von 20 pCt. annimmt, der Titer der Natronlauge in 50 Tagen erst um 0.0001 gestiegen sein.

Einwirkung von Kalilauge.

Die Einwirkung verdünnter heisser Kalilauge auf Glas ist schon von Emmerling untersucht worden. Bezüglich der Angreifbarkeit durch normale Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur ist eine grössere Anzahl von Gläsern von Weber und Sauer untersucht worden. Soweit sich die von diesen gefundenen Werthe mit den Ergebnissen meiner Untersuchung vergleichen lassen, stimmen sie mit diesen überein. Letztere liegen in der Uebersicht No. 7 vor.

Die gewählten Concentrationen 14 und 1.4 sind den entsprechenden Werthen 10 und 1 bei der Natronlauge äquivalent, die Zahlen haben durchweg dieselbe Bedeutung wie oben.

Uebersicht 7.

| Nummer des Glases | Einwirkung von Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur | | | | | Einwirkung von Kalilauge bei 100° | | | | | |
|-------------------------|---|-----|-------------|-----|--------------|--------------------------------------|------|-------------|------|-------------|--|
| | Conc. 49 | | Conc. 14 | | Conc. 1.4 | Conc. 10 | | Conc. 49 | | Conc. 14 | |
| | Tag | | Tag | | Tag | Tag | | Stunde | | Stunde | |
| | 1—50 | | 1—50 | | 1—50 | 51—100 | | 1—3 | | 4—6 | |
| I. | 2.9 | 4.3 | 3.6 | 3.9 | 3.6 | 20.8 | 20.9 | 22.3 | 21.2 | | |
| II. | 3.5 | 4.6 | 4.4 | 4.4 | 4.0 | 21.6 | 20.6 | 23.0 | 23.7 | | |
| III. | 2.8 | 5.1 | 4.3 | 4.6 | 3.9 | 21.6 | — | 26.5 | 27.4 | | |
| IV. | 4.2 | 5'0 | 4.2 | 5.2 | 4.4 | 24.6 | 23.6 | 28.0 | 29.1 | | |

Aus diesen Zahlen ergeben sich ganz dieselben Thatsachen, wie sie bereits für Natronlauge gefunden wurden, so dass eine eingehendere Besprechung derselben übergangen werden kann.

Der Einfluss der Concentration der Kalilauge auf die von ihr gelöste Menge von Glassubstanz wurde durch besondere Versuche an Glas IV ermittelt, deren Ergebnisse in der üblichen Ausdrucksweise in Uebersicht 8 zusammengestellt sind,

Uebersicht 8.

| Concentration der Kalilauge | 1.4 | 14 | 21 | 28 | 42 | 49 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Versuch 1 . . | 17.5 | 28.0 | 23.3 | 27.2 | 23.6 | 24.6 |
| Versuch 2 . . | 19.0 | 29.1 | — | — | — | 23.6 |
| Versuch 3 . . | 15.8 | 27.4 | — | — | — | — |

Die Einwirkung mittlerer und höher concentrirter Kalilauge zeigt also in ihrer Stärke kaum irgend welche Unterschiede. Da die angewandten Lösungen mit Rücksicht auf die praktische Bedeutung der zu gewinnenden Zahlen aus gewöhnlichem und nicht aus ganz reinem Kalihydrat hergestellt waren, so kam auch bei den obigen Versuchen die secundäre Wirkung des kieselsauren Alkalis zu der primären des kaustischen in derselben Weise hinzu, wie es oben für die entsprechenden Verhältnisse beim Natron ausführlich dargelegt ist. Dem Maximum des Angriffs, welcher durch Kalilauge der Concentration 14 bis 21 ausgeübt wird, entspricht auch für den Augenschein sehr deutlich das Maximum der Abscheidung von kieselsaurem Kalk.

Die auffallendste Thatsache, welche aus den beiden vorigen Uebersichten hervorgeht, ist die, dass Kalilauge erheblich schwächer

angreift als Natronlauge von äquivalenter Concentration. Um zu sehen, in wie weit diese Erscheinung von der Art des Glases, zumal der Art des in demselben enthaltenen Alkalis abhängig ist, wurden einige der früher ¹⁾ in der Reichsanstalt hergestellten reinen Kali- bzw. Natrongläser auf ihr Verhalten gegen Kali- und Natronlauge untersucht. In der Uebersicht 9 ist in der zweiten und dritten Spalte angegeben, wie viel, in Procent ausgedrückt, von den angewandten Glassorten sich auflöst, wenn dieselben unter den in der vierten Spalte verzeichneten Bedingungen dem Angriffe von je 100 ccm der Alkalien ausgesetzt wurden.

Uebersicht 9.

| Zusammensetzung der Gläser | Abgabe an Natronlauge Concent. 10 | Abgabe an Kalilauge Concent. 14 | Bemerkungen |
|--|---|---------------------------------------|--|
| $2 K_2O, 6 SiO_2$. . . | 13.4 | 13.7 | 3.5 g groben Pulvers; 72 Std. bei gewöhnlicher Temperatur. |
| $2 Na_2O, 6 SiO_2$. . . | 6.14 | 4.84 | } 5 grobes Pulver 3 Std. bei 100°. |
| $1\frac{3}{4} Na_2O, \frac{1}{4} CaO, 6 SiO_2$ | 4.2 | 2.8 | |
| $Na_2O, CaO, 6 SiO_2$. . | 28.4 | 21.9 | } 5 g feines Pulver 2 Std. bei 100°. |
| $K_2O, CaO, 6 SiO_2$. . | 31.2 | 17.3 | |

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass der Unterschied in der Angreifbarkeit der Gläser durch Kali- und Natronlauge bei den kalkfreien Wassergläsern stark vermindert, bzw. aufgehoben erscheint. Immerhin aber bleibt die bemerkenswerthe Thatsache bestehen, dass Kalilauge diese Gläser nicht stärker angreift als Natronlauge. Aus früheren Versuchen von F. Mylius und mir könnte man geneigt sein, das Umgekehrte zu erwarten. Wir fanden damals, dass Kaligläser durch Wasser leichter angegriffen werden als die äquivalent zusammengesetzten Natrongläser und brachten dies in Zusammenhang mit der Thatsache, dass Kieselsäure von Kalilauge leichter als von Natronlauge aufgelöst wird. Man kann nicht sagen, dass diese mit der jetzt beobachteten Erscheinung in unmittelbarem Widerspruche steht; eine Erklärung für die letztere kann freilich zur Zeit nicht gegeben werden.

Einwirkung von Ammoniak.

Beobachtungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Glas sind von Emmerling mitgetheilt worden; nach denselben ist der von Ammoniak in der Siedehitze ausgeübte Angriff unabhängig von

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1101.

der Concentration und insofern seiner Art nach mit demjenigen des Wassers verwandt, als er in der ersten Zeit verhältnissmässig stark ist und in weiterer Folge der Zeit proportional verläuft. Die Erklärung hierfür ist wohl darin zu suchen, dass bei Siedehitze in Folge Entweichens von Ammoniakgas sich stets dieselbe niedrige Concentration herstellt, und dass auf Grund davon die alkalische Wirkung des Ammoniaks gegenüber derjenigen des Wassers nur wenig in Betracht kommt.

Die Einwirkung von heissen Ammoniaklösungen auf Glas ist von Cowper¹⁾ in der Weise ermittelt worden, dass er jene in Röhren aus böhmischem Verbrennungsröhrenglas einschloss und auf 100° erhitzte. Es ergab sich, dass Ammoniak vom spec. Gew. 0.98 ganz erheblich stärker auf Glas wirkte als solches vom specifischen Gewicht 0.88; wurde letzteres allmählich mit Wasser verdünnt, so wuchs die Stärke des Angriffes dieser Lösungen auf Glas, bis sie bei einer Lösung von 1 Vol. Ammoniak (spec. Gew. 0.88) in 5 Vol. Wasser ein Maximum erreichte; von da an sank sie wieder.

Meine Versuche in Bezug auf die Einwirkung von Ammoniak auf Glas sind nur bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen worden. Die Ergebnisse derselben sind in der folgenden Uebersicht 10 zusammengestellt. Es wurde mit dem concentrirten, 25-procentigen, und dem verdünnten, 10-procentigen Ammoniak des Handels gearbeitet; ausserdem wurden Lösungen angewandt, welche 4.3 g bzw. 0.43 g Ammoniak in 100 ccm enthielten, also der Natronlauge von der Concentration 10 und 1 äquivalent waren. In der letzten Spalte ist schliesslich zum Vergleich die unter den gleichen Bedingungen wie die des Ammoniaks bestimmte Einwirkung des Wassers verzeichnet. Die Zahlen bedeuten wie üblich Milligramme und beziehen sich auf 100 qcm Oberfläche.

Uebersicht 10.

| Art und Stärke des angew. Reagenz | A m m o n i a k | | | | | | | Wasser |
|-----------------------------------|-----------------|------------|----------|-------------------|------------|-------------|------------|----------|
| | 25 pCt. | | 10 pCt. | Concentration 4.3 | | | Conc. 0.43 | |
| Zeit des Versuchs | Tag 1—50 | Tag 50—100 | Tag 1—50 | Tag 1—50 | Tag 51—100 | Tag 101—150 | Tag 1—50 | Tag 1—50 |
| | Glas I. | 0.9 | 0.5 | — | 3.5 | 2.3 | 2.8 | — |
| » II. | 1.0 | 0.6 | 3.2 | 3.5 | 2.7 | 2.3 | 3.6 | 0.4 |
| » III. | 1.0 | 0.5 | 3.6 | 3.5 | 2.8 | 3.0 | 3.4 | 0.5 |
| » IV. | 0.9 | 0.7 | 4.1 | 3.5 | 2.7 | 2.4 | 3.2 | 0.7 |

Es ergibt sich aus dieser Uebersicht wieder, dass die Stärke des Angriffes des Ammoniaks ähnlich dem der Natron- und Kalilauge

auf die einzelnen untersuchten Gläser im Allgemeinen die gleiche ist. In Folge der Kleinheit der beobachteten Werthe fallen die Beobachtungsfehler hier schon so erheblich ins Gewicht, dass Regelmässigkeiten aus den gefundenen Zahlen nicht mehr mit Sicherheit abgeleitet werden können. Es steht aber auf Grund der beobachteten Werthe nichts der Annahme entgegen, dass auch durch Ammoniak diejenigen Gläser stärker angegriffen werden, welche auch in Wasser am löslichsten sind, eine Annahme, welche in den von Weber und Sauer gefundenen Zahlen ihre Bestätigung findet. Die Einwirkung des concentrirten Ammoniaks ist auch bei gewöhnlicher Temperatur, ähnlich wie es Cowper für 100⁰ fand, so gering, dass sie sich kaum von derjenigen des Wassers unterscheidet. Für die weiteren Lösungen verschiedener Concentration liess sich, soweit dieselben untersucht wurden, eine wesentliche Aenderung in der Stärke ihrer Wirkung auf Glas nicht wahrnehmen.

Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dass, wenn man reines Ammoniak herstellen und aufbewahren will, es nicht so sehr auf die Beschaffenheit des dazu angewandten Glases ankommt — vorausgesetzt, dass man es überhaupt mit mittleren oder besseren Glassorten zu thun hat —, als vielmehr darauf, dass man sich eine möglichst concentrirte Lösung herstellt.

Aus den angeführten Zahlen könnte es, zumal wenn man die für die Concentration 4.3 bei drei auf einander folgenden 50-tägigen Behandlungen gewonnenen Werthe betrachtet, den Anschein gewinnen, als sei die Einwirkung des Ammoniaks derjenigen des Wassers ähnlich, da die bei der ersten Versuchsreihe erhaltenen Zahlen etwas höher sind als die später gefundenen. Wenngleich der Unterschied der genannten Zahlenreihen nicht gross genug ist, um einen solchen Schluss ohne Weiteres gerechtfertigt erscheinen zu lassen, so habe ich mich durch nachträgliche Behandlung einiger der zu den obigen Versuchen gebrauchten Kolben mit kaltem Wasser davon überzeugt, dass unter den von mir innegehaltenen Versuchsbedingungen eine Auslaugung durch Ammoniak nicht stattfindet; in Folge seiner Fähigkeit Kieselsäure zu lösen, greift das Ammoniak das Glas in seiner ganzen Masse an.

C. Einwirkung von Salzlösungen auf Glas.

Einwirkung der Lösungen von Alkalicarbonaten.

Ueber die Einwirkung von Sodalösungen auf Glas finden sich unter den Emmerring'schen Versuchsreihen mehrere; einmal zeigt derselbe, wie sehr schon durch ganz geringe Zusätze von Natrium-

¹, Cowper, Journ. of the Chem. Soc. 41 (1882), 254, diese Berichte XV, 2224.

carbonat der Angriff des Wassers gesteigert wird, und andererseits werden mehrere Gläser in Bezug auf ihre Angreifbarkeit durch Soda-lösungen verglichen; dabei stellte sich heraus, dass die Gewichtsabnahme bei dem alkaliärmsten und gleichzeitig kieselsäurereichsten der untersuchten drei Gläser am grössten war.

Die von mir mit kohlen-sauren Alkalien vorgenommenen Versuche wurden ganz ähnlich den oben beschriebenen angestellt; zur Untersuchung gelangten Lösungen von Kalium- und Natriumcarbonat, welche den Natronlaugen von der Concentration 10 und 1 äquivalent waren. Die bei der Behandlung der Gläser mit diesen Lösungen entstandenen Gewichtsabnahmen der Kolben sind in der folgenden Uebersicht 11 in der oben mehrfach gebrauchten Ausdrucksweise zusammengestellt.

Uebersicht 11.

| Art des Alkali | N a t r i u m c a r b o n a t | | | | Kaliumcarbonat | |
|----------------|-------------------------------|------------|--------|----------------------|----------------|--------|
| | Bei gewöhnlicher Temperatur | Bei 100° | | Bei gewöhnl. Temper. | Bei 100° | |
| Concentration | 13.2 | | 13.2 | 1.32 | 17.2 | 17.2 |
| Zeit | Tag 1—50 | Tag 51—100 | 3 Std. | 3 Std. | 50 Tage | 3 Std. |
| Glas I. | 4.4 | 3.5 | 75.8 | 46.4 | 2.0 | 48.1 |
| » II. | 4.6 | 4.3 | 83.3 | 49.5 | 2.1 | 52.8 |
| » III. | 2.2 | 1.7 | 45.2 | 26.3 | 0.8 | 21.2 |
| » IV. | 2.0 | 1.4 | 41.2 | 24.8 | 0.9 | 20.0 |

Aus diesen Zahlen ergibt sich zunächst, dass das Kali ebenso wie als Hydrat auch in Gestalt seines kohlen-sauren Salzes sehr viel schwächer auf Glas einwirkt als Natron in der gleichen Gestalt. Die gefundenen Werthe zeigen ferner, dass gelegentlich der von kohlen-sauren Alkalien ausgeübte Angriff stärker sein kann als derjenige der äquivalenten Lösungen der entsprechenden kaustischen Alkalien.

Vergleicht man ferner die für die einzelnen Gläser erhaltenen Werthe unter einander, so fällt alsbald in die Augen, dass die Gläser III und IV etwa nur halb so stark angegriffen werden als I und II, obgleich die letzteren gegenüber kaustischen Alkalien, namentlich aber gegenüber dem Wasser eine geringere Löslichkeit zeigen als jene. Diesem Befunde entsprechend, ist die Menge an kohlen-saurem Kalk, welche sich als körniger Niederschlag in den Kolben absetzt, bei I und II am grössten. Der Grund für das genannte Verhalten ist naturgemäss in der Zusammensetzung der Gläser zu suchen, in

der grösseren oder geringeren Festigkeit der Bindungen in den das Glas bildenden Doppelsilikaten.

Ein Blick auf die in Uebersicht 2 mitgetheilten Analysen der vier untersuchten Gläser zeigt, dass es der Thonerdegehalt ist, durch welchen sich Glas III und IV sehr wesentlich von I und II unterscheiden. Diese grössere Widerstandsfähigkeit der Thonerdedoppelsilikate gegen kohlensaures Alkali, welche offenbar darin ihren Grund hat, dass Thonerde in Alkalicarbonaten unlöslich ist, ist auch von Weber und Sauer beobachtet worden¹⁾. Dieselben fanden, dass bei gleichem Alkaligehalte ein ziemlich beträchtlicher Thonerdegehalt eine grosse Vermehrung in der Widerstandsfähigkeit der Gläser bewirkt. Es verdient jedoch auf Grund der obigen Zahlen hervorgehoben zu werden, dass schon ein verhältnissmässig geringer Zusatz von etwa 3 pCt. Thonerde zu einem Glase die Widerstandsfähigkeit desselben gegen die Lösungen kohlensaurer Alkalien derartig erhöht, dass die Gläser trotz ihres hohen Alkali- und geringen Kalkgehaltes in dieser Hinsicht wesentlich besser erscheinen als solche, welche wenigstens in Bezug auf das Verhältniss von Alkali und Kalk als »normal« gelten können. Ich glaube nicht unterlassen zu dürfen, auf die Nützlichkeit eines Zusatzes von mehreren Procent Thonerde auch zu guten Gläsern besonders hinzuweisen.

Die Thatsache, dass gelöste kohlensaure Alkalien gewissen Gläsern gegenüber wesentlich anders wirken als kaustische Alkalien, führt es herbei, dass gegenüber der Einwirkung sehr verdünnter Alkalilaugen die Reihenfolge in der Angreifbarkeit der Gläser nicht immer derjenigen entspricht, welche sich aus dem Angriffe des Wassers und der concentrirteren Laugen ableiten lässt, sondern gelegentlich nicht unerhebliche Abweichungen zeigt. Schon die geringen, bei den einzelnen Manipulationen von den Alkalilösungen angezogenen Kohlenensäuremengen brachten es zu Wege, dass bei Anwendung von Natronlauge von der Concentration 0.1 oder von Kalilauge von der Concentration 1.4 bei mehreren Versuchsreihen bei 100° ganz unregelmässige Werthe erhalten wurden.

Einwirkung einiger anderer Salzlösungen.

Es erschien von Interesse, zu untersuchen, in wie weit das Verhalten der kohlensauren Alkalien gegen Glas als typisch für Salze überhaupt gelten kann, ob es also zulässig wäre, dass man ein Glas gegen die Lösung irgend eines Salzes für widerstandsfähiger erklärt als ein anderes, welches sich gegen kohlensaures Alkali weniger gut gehalten hat als jenes. Da sich bald herausstellte, dass diese Erwartung sich nicht erfüllte, so habe ich den Versuchen nach dieser

¹⁾ Weber u. Sauer, diese Berichte XXV, 1817.

Richtung nur eine geringe Ausdehnung gegeben. Einerseits wurde eine Lösung von schwefelsaurem Natrium angewandt, welche 17.8 g des wasserfreien Salzes in 100 ccm enthielt, also einer Natronlauge von der Concentration 10 äquivalent war, und andererseits eine Lösung von phosphorsaurem Natron, welche 5.9 g wasserfreies Salz in 100 ccm enthielt und demnach der Concentration 5 für Natronlauge entsprach. Mit diesen Lösungen wurden die Gläser in der gewöhnlichen Weise 3 Stunden bei 100^o behandelt; die dabei beobachteten Gewichtsabnahmen der Kolben sind in der früheren Ausdrucksweise in Uebersicht 12 zusammengestellt.

Uebersicht 12.

| Nummer des Glases. | Gewichtsabnahme unter der Einwirkung von Natriumsulfatlösung | Gewichtsabnahme unter der Einwir- kung von Natrium- phosphatlösung |
|--------------------------|---|---|
| I. | 1.8 | 28.4 |
| II. | 3.1 | 71.6 |
| III. | 1.6 | 20.6 |
| IV. | 2.3 | 18.3 |

Die für die Einwirkung des schwefelsauren Natrons gefundenen Werthe sind ihrer Grösse nach unter Berücksichtigung der möglichen Versuchsfehler zu gering, als dass sie sichere Schlüsse zu ziehen erlaubten. Aehnliches würde auch für andere Neutralsalze wohl der Fall gewesen sein, und deshalb sind Lösungen derselben auch nicht weiter in das Bereich der Versuche gezogen worden. Es scheint, dass die Angreifbarkeit durch schwefelsaures Natron für Glas II am grössten ist.

Sehr viel stärker ist, wie ja schon längst bekannt, die Angreifbarkeit der Gläser durch phosphorsaures Natron. Auch hier erweisen sich wieder die thonerdehaltigen Gläser III und IV trotz ihrer geringen Widerstandsfähigkeit gegen Wasser als die am wenigsten löslichen; Glas I unterscheidet sich nur wenig von jenen, während Glas II ganz ausserordentlich stark angegriffen wird. Dieser Befund, welcher sich auch bei einer zweiten, hier nicht angegebenen Versuchsreihe ergab, wird schon durch den Augenschein bestätigt. Glas II überzieht sich nämlich während des Versuches schon nach Verlauf der ersten halben Stunde mit einer Schicht von phosphorsaurem Kalk, welche bei weiterer Digestion immer stärker wird, während sie auf den anderen Kolben erst viel später entsteht und bei Weitem auch nicht in dem Maasse, wie es dort der Fall ist. Nach dem Aus-

spühlen und Trocknen der Kolben schillern die Innenwände derselben sehr hübsch in den Farben dünner Blättchen, und auch diese Erscheinung tritt auf dem Glase II am stärksten auf.

Schon aus den wenigen angegebenen Zahlen ergibt sich, dass bezüglich der Wirkung der Salzlösungen auf Glas nichts allgemein Gültiges gesagt werden kann. Dass dem so sein muss, lässt sich leicht aus einer näheren Betrachtung dieser etwas verwickelten Wirkungsweise ableiten. Es kommen hier naturgemäss zwei Faktoren in Betracht, nämlich der Angriff des Wassers und derjenige des gelösten Salzes auf die Silikate des Glases. Der erstere wird in seiner Art nicht anders erfolgen, als es für reines Wasser bekannt ist, er wird aber in seiner Stärke dadurch verändert werden, dass die gelösten Salze ihrerseits eine hydratisirende Wirkung auf Kieselsäure ausüben können, wie es die kohlen sauren Alkalien thun, oder aber dadurch, dass solche Salze die durch Wasser bewirkte Hydratation zu hindern streben. Letzteres ist, wie man weiss, für Neutralsalze der Fall, und dies ist der Grund für die von Emmerling gemachte Beobachtung, dass die Lösungen derselben, z. B. die der Chloride von Kalium, Natrium und Ammonium, auf Glas umso schwächer wirken, je concentrirter sie sind.

Die Stärke der Einwirkung der gelösten Salze auf Glas ist abhängig von der anwesenden Masse derselben; sie kann daher, wenn ein Salz nicht auch gleichzeitig hydratisirend auf Kieselsäure wirkt, erst für verhältnissmässig concentrirte Lösungen neben derjenigen des Wassers merklich in Betracht kommen; es findet dann ein doppelter Austausch zwischen den Bestandtheilen des Glases und denen des in Lösung befindlichen Salzes statt, etwa so, als wenn durch den Einfluss überschüssiger Kochsalzlösung auf kohlen sauren Kalk auch Chlorcalcium und Natriumcarbonat in die Lösung übergehen. Sind alle bei der Reaktion entstandenen Salze löslich, so wird sich allmählich ein Gleichgewichtszustand herstellen; ist aber eines der entstandenen Reaktionsprodukte unlöslich, so wird dies nicht geschehen können, und der Angriff der Lösung wird keinem Stillstande sich nähern, sondern immer weiter erfolgen. So kommt es, dass nach Emmerling's Angaben die Lösungen derjenigen Salze, deren saurer Bestandtheil mit Kalk ein unlösliches Salz bildet, Glas stärker angreifen als Wasser und die Lösungen solcher, deren saures Radikal ein lösliches Kalksalz giebt. Dass in diesem Falle die Stärke des Angriffes der Salzlösungen mit der Concentration derselben zunehmen muss, ist ohne weiteres klar. Auf die öfters auftretenden starken Ausscheidungen unlöslicher Kalksalze bei der Einwirkung von Salzlösungen auf Glas hat bereits Emmerling hingewiesen, und auch oben ist wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden. Diese ganzen Umsetzungen aber werden in ihrer Geschwindigkeit bedingt, ausser durch die wirken-

den Massen, auch durch die Affinitäten des gelösten Salzes und diejenigen, welche im Glase selbst sich geltend machen, und welche bekanntlich von der Art und den gegenseitigen Mengenverhältnissen seiner Bestandtheile abhängen.

Von der Wirkungsart der kaustischen Alkalien oder derjenigen des Wassers muss die Art, in welcher Salzlösungen Glas angreifen, wesentlich verschieden sein, da man, wie gezeigt wurde, aus der Stärke des Angriffs, welcher auf verschiedene Gläser durch jene Reagentien erfolgt, keinen Schluss auf das Verhalten derselben Gläser gegen Salzlösungen ziehen darf; immerhin aber bleibt es sehr bemerkenswerth, dass gerade diejenigen Salze, deren wässrige Lösung alkalisch reagirt, das Glas besonders stark angreifen.

Auf eine nähere Untersuchung dieser schwierigen Verhältnisse bin ich nicht eingegangen. Ein ungefähres Bild über die Art, in welcher verschiedene Salzlösungen Gläser angreifen, kann man gewinnen, wenn man die Gläser vor und nach der Einwirkung der Salzlösungen in ihrem Verhalten gegen Wasser untersucht. In der folgenden Uebersicht 13 sind einige so erhaltenen Zahlen zusammengestellt, dieselben bedeuten Tausendstelmilligramme Natron und beziehen sich auf die Alkalimenge, welche von den aufgeführten Kolben an kaltes Wasser abgegeben wurde, nachdem dieselben der in der ersten Horizontalspalte verzeichneten Einwirkung von Salzlösungen ausgesetzt gewesen waren.

Uebersicht 13.

| Nummern des Glases. | Die Kolben waren 3 Std. mit Na_2CO_3 (Conc. 13.2) bei 100° behandelt. | Die Kolben waren 3 Std. mit Na_2HPO_4 (Conc. 5.9) bei 100° behandelt. | Die Kolben waren 12 Std. mit Na_2SO_4 (Conc. 17.8) bei 100° behandelt. | Die Kolben waren un- gebraucht. |
|---------------------------|--|--|---|---------------------------------------|
| I. | 5.0 | — | 16.1 | 6.3 |
| II. | 13 | 12.7 | 41.5 | 16.5 |
| III. | 22 | 13.6 | 71 | 23 |
| IV. | 45 | 28.5 | 141 | 40 |

Durch Behandlung mit Sodalösung hat sich also die Oberflächenbeschaffenheit der Gläser nicht geändert, dieselben sind als solche in Lösung gegangen, entsprechend der Fähigkeit von Alkalicarbonatlösungen, auf Kieselsäure hydratisirend einzuwirken. Für das phosphorsaure Natron ergibt sich aus den obigen Zahlen, mit aller Deut-

lichkeit wenigstens für Glas III und IV ¹⁾, dass eine Auslaugung stattgefunden hatte und eine von Wasser schwer angreifbare, vermutlich aus Kieselsäure bestehende Oberflächenschicht zurückgeblieben war, deren Vorhandensein übrigens sich schon dadurch zu erkennen gab, dass, wie oben erwähnt ist, nach dem Angriff durch die Natriumphosphatlösung die Kolben die Farben dünner Blättchen zeigen. Nach 12 stündiger Behandlung mit starker Natriumsulfatlösung ist die Angreifbarkeit der Kolben durch kaltes Wasser auf das 2—3 fache gestiegen. Diese Thatsache vermag ich mir nur so zu erklären, dass das schwefelsaure Natron auf das Calciumsilikat der Gläser stärker zersetzend eingewirkt hat als auf das Alkalisilikat, also die Oberfläche kalkärmer und darum durch Wasser angreifbarer gemacht hat.

Die genauere Kenntniss der Einwirkung sehr concentrirter Salzlösungen auf Glas ist von keiner hohen praktischen Bedeutung. Wenn in der analytischen Chemie der von Salzlösungen auf Gläser ausgeübte Einfluss in Frage kommt, so handelt es sich sehr oft nur um verdünnte Lösungen, deren Wirkungsweise von derjenigen des Wassers nur unerheblich abweicht. Hierbei werden aber die Verhältnisse zu meist noch dadurch sehr verwickelt, dass man es nicht mit neutralen, sondern mit sauren oder alkalischen Salzlösungen zu thun hat. Diese Seite der Sache ist auch bei Emmerling's Versuchen gelegentlich in Betracht gezogen worden. Während man die Gläser in ihrem Verhalten gegen verdünnte neutrale Salzlösungen nach demjenigen gegen Wasser beurtheilen darf, wird man sich für die Lösungen derjenigen Salze, welche schon in ziemlich grosser Verdünnung Glas stark angreifen, daran zu erinnern haben, dass ihr Verhalten von dem des Wassers erheblich abweichen kann. In diesem und überhaupt in allen Fällen, in denen in der messenden Chemie die durch Glasgeräthe in ihrer Berührung mit wässrigen Salzlösungen entstehenden Fehler von Belang sind, wird es nach dem Vorangegangenen erforderlich sein, die Grösse und Art dieser Fehler für alle besonderen Verhältnisse besonders zu bestimmen.

Ob es ein Glas giebt, welches wenigstens den meisten der wichtigeren chemischen Reagentien gegenüber in gleichem Maasse ein Maximum von Widerstandsfähigkeit besitzt, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Nach dieser Richtung hin werden die vorliegenden

¹⁾ Dass dies bei Glas II, an welchem die irisirende Schicht sich am stärksten zeigte, nicht in demselben Maasse der Fall ist, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass in Folge des sehr starken, vom phosphorsauren Natron grade auf dieses Glas ausgeübten Angriffes die ausgelaugte Schicht verhältnissmässig grob und dementsprechend für Wasser leichter durchlässig war. Ueberhaupt zeigen die obigen Zahlen, dass die ausgelaugte Oberflächenschicht für die darunter liegenden Glastheile nur geringen Schutz gewährt.

Versuche fortzusetzen sein, nachdem zunächst noch, ähnlich wie es für die Alkalien und einige Salze geschehen ist, die Wirkungsweise der Säuren auf Gläser einer eingehenderen Untersuchung unterworfen sein wird.

Die aus den vorstehenden Versuchen sowie den von anderen gewonnenen Ergebnissen zu folgernden Thatsachen über das Verhalten der Lösungen von Alkalien und Salzen gegen Glas sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

1. Lösungen kaustischer Alkalien wirken auf Glas sehr viel stärker ein als Wasser, indem sie, wenn man von ganz verdünnten Lösungen absieht, alle Bestandtheile des Glases, also das Glas als solches auflösen.

2. Von den kaustischen Alkalien wirkt Natronlauge am stärksten ein, dann folgt Kalilauge und schliesslich Ammoniak und Barytwasser.

3. Die Steigerung der Temperatur vermehrt die Stärke des Angriffs der Alkalien sehr beträchtlich.

4. Mit der Concentration der wirkenden Alkalilösungen wächst bei erhöhter Temperatur die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, um aber alsdann nur langsam weiter zuzunehmen.

5. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken stark concentrirte Alkalilösungen schwächer als verdünntere Lösungen auf Glas ein.

6. Reine, nicht zu hoch concentrirte Alkalilösungen wirken schwächer auf Gläser als solche, welche durch geringe Mengen von Kieselsäure verunreinigt sind.

7. Kohlensäure Alkalien greifen schon in sehr verdünnten Lösungen Glas sehr viel stärker an als Wasser. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von kaustischen Alkalien als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquivalenter Concentration wirken die Lösungen von Natriumcarbonat stärker als diejenigen von Kaliumcarbonat.

8. Die Einwirkung von Salzlösungen auf Glas setzt sich, je nach deren Concentration und der Art des gelösten Salzes in wechselnder Weise aus der Einwirkung des Wassers und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen.

9. Beide Arten des Angriffes werden von der Zusammensetzung des Glases verschieden beeinflusst.

10. Von den Salzen greifen diejenigen stark (stärker als Wasser) an, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu.

11. Weniger als Wasser greifen die an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden, bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab ¹⁾.

Charlottenburg, im Juli 1892.

**369. Spencer Umfreville Pickering:
Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.**

(Eingegangen am 2. Juli.)

VI. Theil. Verschiedene Substanzen in Wasser und Benzol.

Der Gegenstand der vorliegenden Bestimmungen war es, festzustellen, ob Nichtelektrolyte, wenn sie sich in einer sehr schwachen Lösung befinden, eine Depression zeigen, welche innerhalb der Versuchsfehler mit den durch die van 't Hoff'sche Gleichung gegebenen Werthen übereinstimmen. Eine Uebersicht dieser Resultate ist schon veröffentlicht worden und es ist daher hier nur noch nöthig, über die Einzelheiten der Arbeit zu berichten.

Es wurden Bestimmungen mit Lösungen von etwa fünf verschiedenen Stärken ausgeführt, und zwar bei wässrigen Lösungen von 0.02 bis 1.3 Molekülen auf 100 Moleküle des Lösungsmittels und bei Benzollösungen von 0.05 bis 1.6 Moleküle. Die gelösten Substanzen waren bei Anwendung von Wasser:

Aethylalkohol, getrocknet, Siedepunkt 78.74° bei 778 mm.

Aceton, getrocknet, Siedepunkt 56.06° bei 762 mm.

Aether, getrocknet, Siedepunkt 34.53° bei 759 mm.

Essigäther, getrocknet, Siedepunkt 76.5° bei 766 mm.

Phenol, Schmelzpunkt constant bei 40.37°.

Harnstoff und Pyrogallol.

Bei Anwendung von Benzol waren es folgende Substanzen:

Azobenzol, Schmelzpunkt constant bei 66.63°.

Nitrobenzol, Schmelzpunkt constant bei 5.64°.

Chloroform, getrocknet, Siedepunkt 61.1—61.3° bei 762 mm.

Phosphortrichlorid, Siedepunkt 75.32—75.37° bei 764.5 mm.

Schwefelkohlenstoff, getrocknet, Siedep. 46.15° bei 760.5 mm.

Aether, Essigäther, Aceton, Naphtalin, Aethylalkohol, Phenol und Phosphorpentachlorid.

Die Resultate sind in Tabelle I und II wiedergegeben, von denen die erstere auch einige Bestimmungen mit dem Elektrolyten Oxalsäure enthält. Die Werthe für Alkohol, Harnstoff und Aether in Wasser und für Alkohol und Naphtalin in Benzol sind in meinen früheren Mittheilungen gegeben worden ²⁾.

¹⁾ Die beiden letzten Sätze sind der Abhandlung von Emmerling entlehnt.

²⁾ Diese Berichte XXV, 1854 und 2012.