

### 545. F. Foerster: Zur weiteren Kenntniss des chemischen Verhaltens des Glases.

[Untersuchung, ausgeführt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.]  
 (Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 12. Juni 1893.)

#### A. Ueber die Einwirkung der Säuren auf Glas.

Die Untersuchungen, welche bisher an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über das chemische Verhalten des Glases ausgeführt waren, erstreckten sich auf die Einwirkung von Wasser<sup>1)</sup> sowie von wässrigen Lösungen der Alkalien und einiger Salze<sup>2)</sup>. Es blieb daher noch übrig, auch die Einwirkung von Säuren auf Glas in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Dies schien um so nothwendiger, als die neueren, diesen Gegenstand berührenden Arbeiten von Schwarz<sup>3)</sup> und von Weber und Sauer<sup>4)</sup> in mancher Hinsicht im Gegensatz zu den schon vor längerer Zeit von Emmerling<sup>5)</sup> mitgetheilten Beobachtungen stehen.

Die von mir angestellten Versuche, deren ausführliche Mittheilung in der Zeitschrift für analytische Chemie erfolgen soll, bezogen sich im Wesentlichen auf das Verhalten der gewöhnlichen, zu chemischem Gebrauche verwendeten Kalkalkaligläser gegen wässrige Säurelösungen. Sie wurden so ausgeführt, dass Rundkolben aus mehreren Glassorten mit verschiedenartigen Säurelösungen von wechselnder Concentration 6 Stunden lang genau bei 100° behandelt und alsdann durch sorgfältige Wägungen auf die dabei erlittene Gewichtsabnahme untersucht wurden.

Dabei stellte sich heraus, dass ein und dasselbe Glas stets die gleiche Gewichtsmenge verlor, gleichgültig ob es mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure behandelt war, und ob die einwirkende Säure tausendstel-normal, normal oder 10fach-normal war. Nur für noch erheblich concentrirtere Säuren ergab sich, dass ihre Einwirkung schwächer war als diejenige der verdünnteren, welche ihrerseits, wie bekannt, wesentlich geringer ist als der von reinem Wasser auf Glas ausgeübte Angriff. Diese durch sehr zahlreiche Versuche festgestellten Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass Säuren in wässriger Lösung keine merkliche, unmittelbare Wirkung auf Glas besitzen, und der von ihren Lösungen auf Glas aus-

<sup>1)</sup> F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte 22, 1092; 24, Ref. 863; 25, Ref. 872.

<sup>2)</sup> F. Foerster, diese Berichte 25, 2494.

<sup>3)</sup> Schwarz, Verhandlg. des Vereins z. Beförderg. d. Gewerbofl. 1887, 95—113.

<sup>4)</sup> R. Weber und E. Sauer, diese Berichte 25, 70 und 1314.

<sup>5)</sup> Emmerling, Ann. d. Chem. 150, 257.

geübte Angriff allein dem in ihnen enthaltenen Wasser zuzuschreiben ist, dessen Einwirkung auf das Glas durch die Anwesenheit der Säuren nur vermindert wird.

Den vorstehenden ähnliche Ergebnisse wurden auch durch Versuche mit überhitzten Säuren gewonnen, welche bei Temperaturen von  $160^{\circ}$  und  $190^{\circ}$  mit verschiedenen Glassorten in der Weise vorgenommen wurden, dass man cylindrische Röhrenstücke aus denselben mit den auf ihre Wirkung zu untersuchenden Säuren in weitere Glasröhren einschloss, welche man alsdann unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln aufrecht stehend in einem Glycerinbade erhitze. Hierbei zeigte sich wieder, dass die Stärke des Angriffs der Lösungen so verschiedener Säuren, wie Schwefelsäure und Essigsäure, bei gleicher, durch die Zahl der gelösten Aequivalente gemessener Concentration die gleiche war. Es trat jedoch hier der Einfluss der Concentration erheblich mehr hervor, als bei den zuerst erwähnten Versuchen; er äusserte sich wieder in dem Sinne, dass die Stärke des Angriffs der Säuren mit der Concentration abnahm. Die gleiche Thatsache wurde schliesslich auch beobachtet, als man die Temperatur, bei welcher man die Einwirkung verschieden starker Salzsäure auf Glas vor sich gehen liess, auf  $260$ — $270^{\circ}$  steigerte.

Wenn sich somit ganz allgemein ergibt, dass Säuren in wässriger Lösung auf die gewöhnlichen Kalkalkaligläser eine merkliche Wirkung nicht ausüben, so steht dieser Befund zumal mit manchen Angaben von Emmerling im Widerspruch; dieselben dürfen aber als irrthümliche bezeichnet werden.

Verhalten sich nun die Säuren dem Glase gegenüber indifferent, so vermindern sie offenbar, wenn sie in verhältnissmässig grosser Menge in Wasser gelöst sind, dadurch dass sie die Concentration des eigentlich wirksamen Agens, des Wassers, verringern, die Stärke des von diesem auszuübenden Angriffs.

Das Wasser wirkt nun bekanntlich in dem Sinne auf Glas ein, dass es zunächst daraus Alkali in Freiheit setzt, welches dann seinerseits den weiteren Angriff des Wassers in bestimmter Weise befördert. Da dasselbe aber bei Anwesenheit von Säuren immer wieder neutralisirt wird, so ist der Angriff ihrer wässrigen Lösungen auf Glas ein viel schwächerer als derjenige reinen Wassers. Als ganz aufgehoben aber darf man auch bei Gegenwart von Säuren die Wirkung des freien Alkalis nicht betrachten; denn da, wo die wässrige Säurelösung mit Glas in Berührung tritt, entsteht zunächst immer freies Alkali, und es wird eine bestimmte Zeit vergehen, bevor die zur Neutralisation desselben nöthigen Säureionen herangekommen sind, und während dessen kann das Alkali seine Wirkung ungehindert entfalten. Da diese Zeit um so kürzer sein wird, je concentrirter die wirkende Säure ist, so ergibt sich daraus neben dem vorher angeführten ein

zweiter, sehr wichtiger Grund dafür, dass der Angriff der stärkeren Säuren ein geringerer ist als derjenige der verdünnteren. Dieser Unterschied äussert sich aber, wie leicht ersichtlich, erst dann in merklicher Weise, wenn die aus dem Glase frei werdenden Alkalimengen den in unmittelbarer Nähe des Glases befindlichen Säuremengen gegenüber verhältnissmässig beträchtliche sind, er tritt also erst hervor, wenn der Angriff der Säuren auf Glas z. B. bei hoher Temperatur erfolgt.

Bei Gegenwart von Säuren ist somit die Wirkung des Wassers auf Glas von derjenigen des reinen Wassers nur der Stärke nach und nicht dem Wesen nach verschieden; nur der Ueberschuss an freiem Alkali wird durch die anwesende Säure an der Ausübung seiner Wirkung verhindert. Da grössere Mengen freien Alkalis, welche aus dem Glase sich lösen, zumal bei höherer Temperatur auch Kieselsäure aus dem Glase in Lösung überführen, so äussert sich der Unterschied in der Wirkungsweise wässriger Säuren und reinen Wassers auf Glas unter Anderem darin, dass durch die ersteren der Kieselsäure gegenüber viel mehr Alkali gelöst wird, als durch reines Wasser, dass also die Auslaugung des Alkalis aus Glasoberflächen viel vollständiger durch Säurelösungen erfolgt als durch reines Wasser.

In ihrem Verhalten gegen Säuren unterscheiden sich die Kalkalkaligläser sehr wesentlich von vielen anderen, Kalk und Alkali enthaltenden Silicaten, welche häufig, wie man weiss, besonders durch Salzsäure mehr oder weniger leicht vollkommen zersetzt werden können. In solchen Fällen übt die Säure einen unmittelbaren Angriff auf das Silicat aus, welcher dann auch demjenigen des Wassers weit überlegen ist und an Stärke mit der Concentration der Säure zunimmt. Besondere Versuche an einigen durch Salzsäure aufschliessbaren Mineralien, an Wollastonit und an einem Labradorit<sup>1)</sup>, haben den Unterschied im Verhalten des Glases und derartiger Silicate sehr deutlich hervortreten lassen.

Auch das geschmolzene Natriummetasilicat,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , wird von concentrirteren Säuren stärker zersetzt als von verdünnteren und von diesen wieder mehr als von Wasser, während ein Natronwasserglas, welches auf 1 Molekül  $\text{Na}_2\text{O}$  3 Moleküle  $\text{SiO}_2$  enthält, von Säurelösungen in der gleichen Weise angegriffen wird, wie wir es für Gläser dargethan haben. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass die besondere Art der Wirkung der Säuren auf Glas in dem hohen Kieselsäuregehalt der letzteren ihren Grund hat.

Im Einklange damit steht es, dass, wenn Gläser von wesentlich geringerem Kieselsäuregehalt, als er gewöhnlich vorkommt, hergestellt werden, diese von wässrigen Säuren stark angegriffen werden. Diese

<sup>1)</sup> Vergl. P. Jannasch, diese Berichte 24, 273.

Thatsache ist schon vor längerer Zeit von Warrington<sup>1)</sup> beobachtet worden, und später hat Schwarz<sup>2)</sup> festgestellt, dass Gläser bei sonst gleicher molecularer Zusammensetzung aber abnehmendem Kieselsäuregehalt damit ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren sehr schnell vermindern.

Ganz ähnlich den Kalkgläsern erleiden auch solche Bleigläser durch Säuren keinen unmittelbaren Angriff, welche, wie die gewöhnlichen Bleikrystallgläser, einen hinreichenden Gehalt an Kieselsäure besitzen. Auch bei ihnen wirkt, wenigstens soweit die bei 100° ausgeführten Versuche ein Urtheil zulassen, in erster Linie das Wasser ein und übt daher auf sie einen stärkeren Angriff aus, als wässrige Säurelösungen es thun<sup>3)</sup>. Handelt es sich aber um bleireichere, kieselsäureärmere Gläser, wie wir sie in den Flintgläsern kennen, so findet das Umgekehrte statt, der Angriff des Wassers ist ein sehr schwacher, und die Säurelösungen wirken auf diese Gläser ausserordentlich viel stärker — und zwar je nach der Art und der Concentration der gelösten Säuren verschieden — ein.

Jedoch ist ein hoher Kieselsäuregehalt allein nicht ausreichend, um Gläser dem unmittelbaren Angriffe der Säuren gegenüber widerstandsfähig zu machen. Auch die Natur der mit der Kieselsäure verbundenen Basen ist dafür von ausschlaggebender Bedeutung. Dies ergibt sich, wenn man das zink-, kalk- und natronhaltige Jenaer Thermometerglas 16<sup>III</sup> in Bezug auf sein Verhalten gegen Säuren mit einem äquivalent zusammengesetzten Kalknatronglase vergleicht. Bei 190° ist der Angriff der Salzsäure auf das erstere Glas zwar schwächer als der des Wassers, doch nimmt derselbe mit der Concentration der Säure zu, während das letztere Glas unter den gleichen Bedingungen sich wie alle übrigen kieselsäurereichen Kalkgläser verhält.

Die Silicate werden also durch wässrige Säuren in sehr mannigfacher Weise angegriffen, und eine ausgedehntere Untersuchung nach dieser Richtung dürfte wohl Interesse beanspruchen.

Ausser mit wässrigen Säurelösungen wurden auch einige Versuche über das Verhalten reiner Schwefelsäure gegenüber Kalkalkaligläsern angestellt. Sie zeigten, dass dieselbe bei 100° in eben noch merklicher Weise auf Glas einwirkt, und dass die Stärke ihres Angriffs mit steigender Temperatur langsam zunimmt, und zwar

<sup>1)</sup> Warrington, Philos. Magaz. 26, 578. Vergl. auch Eggers, Wagner's Jahresbericht 1884, 627.

<sup>2)</sup> Schwarz, a. a. O.

<sup>3)</sup> Dass die Bleikrystallgläser durch Säuren nur sehr wenig angegriffen werden, ist durch langjährige Erfahrung erhärtet; andernfalls würde sich nämlich die Herstellung von Weingläsern aus Bleikrystallglas längst als unzulässig herausgestellt haben.

derart, dass siedende Schwefelsäure die gewöhnlichen Kalkalkaligläser noch wesentlich schwächer angreift als siedendes Wasser. Wirken bei noch höherer Temperatur ihre Dämpfe auf Glas ein, so erfolgt eine verhältnissmässig starke Zersetzung desselben, und es bedeckt sich an seiner Oberfläche mit reifartigen Beschlägen von Alkalisulfaten. Solche werden daher sehr häufig da beobachtet, wo die schwefelsäurehaltigen, heissen Verbrennungsproducte von Steinkohle oder Leuchtgas mit Glasoberflächen in Berührung kommen.

B. Ueber die Verwitterung der Gläser und die Art, wie Wasser auf dieselben einwirkt.

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen wurde auch die Einwirkung der Kohlensäure auf Glas etwas näher ins Auge gefasst, da sie zusammen mit der atmosphärischen Feuchtigkeit die Verwitterungserscheinungen an den Gläsern hervorruft.

Die Versuche wurden so angestellt, dass von ganz frischen Glaskolben einige längere Zeit hindurch dem Angriffe des blossen Wasserdampfes, andere unter gleichen äusseren Bedingungen demjenigen feuchter Kohlensäure ausgesetzt wurden, und dass die so behandelten Kolben alsdann hinsichtlich ihrer Angreifbarkeit durch Wasser mit den frischen Kolben verglichen wurden. Diese konnte sehr genau bestimmt werden, indem die von den Gläsern an Wasser abgegebenen Alkalimengen nach der Methode von Mylius und mir<sup>1)</sup> mit Hilfe von ätherischer Jodeosinlösung colorimetrisch ermittelt wurden.

Es ergab sich, dass auch die Kohlensäure, ganz ebenso wie die übrigen untersuchten Säuren, auf Glas eine unmittelbare, zersetzende Wirkung nicht ausübt. Bei der Verwitterung greift zunächst der Wasserdampf das Glas an und setzt, wie dies schon Warburg und Ihmori<sup>2)</sup> fanden, Alkali in Freiheit. Erst mit diesem kann die Kohlensäure reagiren. Daher vermag, wie die Versuche Bunsen's<sup>3)</sup> ergeben, trockene Kohlensäure auf ganz wasserfreies Glas keinerlei Wirkung auszuüben.

Wie nun aus dem Verhalten der Säuren gegen Glas der Schluss gezogen werden kann, dass die Angreifbarkeit eines Glases durch wässrige Säuren bestimmt ist von derjenigen, welche es durch Wasser erfährt, so ergibt sich auch, dass die letztere ein Maass ist für die Verwitterungsfähigkeit, die Hygroskopicität, eines Glases. Es ist also möglich, ein Glas durch seine Angreifbarkeit durch Wasser, welche gemessen wird durch die von ihm an dieses abgegebene Alkalimenge, in sehr weitgehender Weise zu charakterisiren.

<sup>1)</sup> F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte 24, 1482.

<sup>2)</sup> Warburg und Ihmori, Wiedem. Ann. 27, 481; diese Berichte 19, Ref. 279.

<sup>3)</sup> R. Bunsen, Wiedem. Ann. 24, 321 und diese Berichte 19, Ref. 729.

Auch über die Art, in der Wasser auf Glas einwirkt, konnten nach einigen Erfahrungen, welche bei den über die Verwitterung von Gläsern angestellten Versuchen gewonnen wurden, die bisher darüber bestehenden Vorstellungen ein wenig erweitert werden.

Es ist wiederholt<sup>1)</sup> beobachtet worden, dass manche schlechten, zumal kalireichen Gläser, wenn sie längere Zeit der atmosphärischen Feuchtigkeit ausgesetzt oder mit Wasser behandelt wurden, solches in ihre Substanz aufnehmen, welches dann schon zum Theil im Vacuum über Schwefelsäure, vollständig aber erst bei etwa 500° wieder entweicht und dabei ein starkes Abblättern des Glases veranlasst. Auch gute Gläser zeigen, wenn sie mit Wasser bei hohen Temperaturen im Rohr erhitzt werden, die gleichen Erscheinungen.

Die soeben erwähnten Beobachtungen beziehen sich nur auf Fälle, in denen die Wasseraufnahme seitens des Glases eine besonders grosse ist; dieselbe findet aber auch in vielen Fällen statt, in welchen sie bisher ihrer Geringfügigkeit wegen nicht wahrgenommen wurde, und erwies sich überhaupt als ein ganz allgemeiner Vorgang, welcher stets erfolgt, sobald Wasser oder Wasserdampf auf Glas einwirken. Das Wasser wird alsdann vom Glase chemisch gebunden, und es entstehen in ihm eine Reihe mehr oder weniger weit hydratisirter Producte, und diese bilden bei dem Vorgange der Zersetzung des Glases durch Wasser den nothwendigen Uebergang zwischen dem ursprünglichen, frischen Glase und den aus diesem schliesslich in die wässrige Lösung übergehenden Bestandtheilen.

Bei dem genannten Vorgange haben wir es daher nicht mit einem eigentlichen Lösungsvorgange zu thun, bei welchem zwischen dem gelösten und dem nicht gelösten Körper ein unvermittelter Gegensatz besteht; es liegt hier vielmehr ein Quellvorgang vor, bei welchem der Unterschied zwischen der ursprünglichen, festen Substanz und den schliesslich in der Lösung befindlichen Producten durch eine stetige Reihe von Uebergangsformen überbrückt wird. Ein wesentlicher Theil des verstärkenden Einflusses, welchen das aus dem Glase frei werdende Alkali auf den Angriff des Wassers ausübt, besteht darin, die Wasseraufnahme, also die Quellung der Glassubstanz zu befördern. Es zeigt sich also, dass die früher von Mylius und mir bei der Einwirkung von Wasser auf Wasserglas oder sehr kalkarme Gläser beobachteten Vorgänge<sup>2)</sup> in ähnlicher Form stets — nur ihrer Stärke nach mehr oder weniger vermindert — eintreten, wenn Glas von Wasser angegriffen wird.

<sup>1)</sup> Vogel und Reischauer, Dingl. Journ. 152, 181; Splittgerber, Dingl. Journ. 159, 158; R. Weber, Dingl. Journ. 171, 129; Wiedem. Ann. 6, 431; R. Bunsen. a. a. O.; Kundt und Warburg, Poggend. Ann. 156, 201; O. Schott, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9, 85; F. Mylius, ebenda 9, 56; F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte 22, 1109.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1098 und 1104.

C. Vergleichende Prüfung einiger guten Glassorten  
auf ihr chemisches Verhalten.

Häufig ist schon nachgewiesen worden, welche ausserordentlich grossen Unterschiede in der Stärke des Angriffs chemischer Agentien auf verschieden zusammengesetzte Gläser bestehen, und wie vielfach solche trotz sehr mangelhafter Beschaffenheit und geringer chemischer Widerstandsfähigkeit zu Geräthen für chemischen Gebrauch verarbeitet werden. Durch Steigerung der Feinheit und Empfindlichkeit der alkalimetrischen Methoden gelangten F. Mylius und ich dahin, auch erheblich geringere Unterschiede in der Angreifbarkeit verschiedener Gläser durch Wasser zu erkennen, als man bisher auf dem Wege der Gewichtsanalyse hatte ermitteln können <sup>1)</sup>. Von besonderem Werth erschien es, als Fortsetzung dieser Prüfungen und zum Abschluss der vorstehenden Untersuchungen, nach dieser Methode die widerstandsfähigsten der zu chemischem Gebrauche hergestellten Gläser auf ihre Angreifbarkeit durch Wasser mit einander zu vergleichen, nachdem, wie oben angezeigt ist, sich ergeben hatte, dass dieselbe auch für einen erheblichen Theil des übrigen chemischen Verhaltens der Gläser maassgebend ist.

In der folgenden Uebersicht I findet man die procentische Zusammensetzung einer Anzahl der besten im deutschen Handel vorkommenden Gläser, welche zu chemischen Geräthen verarbeitet werden; daran sind einige Angaben über das moleculare Verhältniss der Bestandtheile dieser Gläser angeschlossen. In der Uebersicht II sind alsdann die für die Angreifbarkeit der Gläser (Rundkolben) durch Wasser ermittelten Werthe angeführt, und dazu kommen Angaben über ihre Löslichkeit in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien. Zum Vergleich sind den guten Gläsern Nr. 1 bis 6 am Schluss beider Uebersichten noch zwei Vertreter (Nr. 7 und 8) von weicheren im Handel besonders häufig befindlichen Glassorten angereiht.

Uebersicht I.

Nummer des Glases	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O: RO: SiO <sub>2</sub>		Zahl der Alkalimoleküle in 100 Molekülen
							I	II	
1	6.2	6.4	10.0	0.2	0.4	76.8	0.95 : 1 :	7.16	10.4
2	7.0	8.3	8.1	—	0.3	76.3	1.44 : 1 :	8.80	12.7
3	11.8	4.9	7.6	0.1	0.5	75.1	1.50 : 1 :	9.24	12.8
4	4.3	10.0	7.8	—	0.3	77.6	1.48 : 1 :	9.28	12.6
5	4.6	10.1	7.7	—	0.4	77.2	1.54 : 1 :	9.36	13.0
6	0.6	14.3	11.2	0.4	2.9	70.6	1.18 : 1 :	5.88	14.6
7	9.7	9.0	6.8	Spur	0.4	74.1	2.04 : 1 :	10.17	15.4
8	6.7	13.7	7.2	0.3	3.2	68.9	2.27 : 1 :	8.91	18.6

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 363.

## Uebersicht II.

Nummer des Glases	Alkaliabgabe an Wasser, ausgedrückt in Tausendstel Milligramm $\text{Na}_2\text{O}$ und bezogen auf 100 qcm Oberfläche		Gewichtsabgabe in Milligrammen und von 100 qcm Oberfläche in 3 Stunden bei $100^{\circ}$	
	nach dreitägiger Vorbehandlung mit Wasser von $20^{\circ}$ , in 8 Tagen an Wasser von $20^{\circ}$	bei darauf folgender dreitägiger Behandlung mit Wasser von $80^{\circ}$	an doppelt-normale Natronlauge	an doppelt-normale Sodalösung
1	13	27	37	59
2	14	56	40	77
3	14.5	45	38	79
4	15	50	38	73
5	18	66	42	79
6	27	98	31	41
7	32	217	—	—
8	77	654	46	45

Man sieht, es giebt unter den untersuchten Gläsern keines, welches allen anderen in jeder Hinsicht überlegen wäre. Als das beste derselben erweist sich im Verhalten gegen Wasser (zumal in der Hitze) sowie gegen Säuren das Glas Nr. 1. In seiner Zusammensetzung kommt es dem Glase sehr nahe, welches sich Stas <sup>1)</sup> bei Gelegenheit seiner Atomgewichtsbestimmungen herstellen liess. Dasselbe ist auch heute noch unübertroffen, und auf die Anregungen, welche die Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über das chemische Verhalten des Glases gegeben haben, ist es zurückzuführen, dass seit einiger Zeit Geräte aus dem Stas'schen Glase in den Handel kommen <sup>2)</sup>. Mit der Herstellung dieses Glases ist nun die Technik bereits der Grenze sehr nahe gekommen, welche ihr für die Herstellung chemisch widerstandsfähiger Gläser gezogen ist.

Charlottenburg, den 21. November 1893.

<sup>1)</sup> Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen (deutsch von Aronstein), S. 226.

<sup>2)</sup> Vergl. Chem. Repertorium, Suppl. z. Chem. Ztg. 16, 257.