Würze mit pulverisirter schwefelsaurer Magnesia, 24 stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, Sammeln des Niederschlages auf einem Filter und Auswaschen desselben mit einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefelsaurer Magnesia, bestimmen lässt. Die hier folgende Tabelle gibt die Resultate einiger vergleichenden Bestimmungen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel- zahl	Summe
abs. Pb . .	6,89	5,99	8,45	7,53	8,08	9,62	7,76	} 13,69
abs. Fe . .	5,90	6,42	6,26	5,17	5,07	6,73	5,93	
Die Fällung mit Mg SO_4 }	14,18	12,66	14,12	15,52	14,61	15,15	14,37	

Wenn man nun dieses zum früher Angeführten legt, wird es erhellen, dass Controlbestimmungen sich für jede einzelne Proteinfällung ausführen lassen, indem das nucleinartige Spaltungsproduct — der Kürze halber mag es als »Denuclein« bezeichnet werden — sich durch Barytfällungen und direct durch Zinnfällungen bestimmen lässt, das Mucedin beziehungsweise Acidalbumin durch Fällung mit normalem Bleiacetat — die absolute Ba- beziehungsweise Sn-Fällung, das Propepton durch Fällung mit Ferriacetat — (abs. Pb- + abs. Ba-Fällung), oder aber die Summe der beiden letzt genannten Proteine lässt sich mittelst Fällung mit schwefelsaurer Magnesia in essigsaurer Flüssigkeit bestimmen. Endlich lässt die wirkliche Peptonmenge sich durch Fällung mit Phosphorwolframsäure oder Uranacetat bestimmen, indem die Pw-Fällung — (Fe + die gesammte NH_3) = Ur-Fällung — (Fe + Na) = wirkliches Pepton ist.

Kopenhagen im November 1893.

Ueber die Einwirkung von Säuren auf Glas.

Von

F. Foerster.

(Untersuchung ausgeführt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Nachdem die Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über das chemische Verhalten des Glases die Einwirkung des Wassers¹⁾ sowie der Alkali- und Salzlösungen²⁾ zum Gegenstande ge-

¹⁾ F. Mylius und F. Foerster, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1092; diese Zeitschrift **31**, 241.

²⁾ F. Foerster, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 2494.

habt hatten, blieb es zur Herstellung eines Gesamtüberblickes noch übrig, auch das chemische Verhalten des Glases gegen Säuren, besonders wässrige Lösungen derselben, etwas näher kennen zu lernen.¹⁾

In dieser Richtung sind, zumal zur Ermittlung der durch die Anwendung von Glasgefäßen herbeigeführten Fehler bei Analysen oder Atomgewichtsbestimmungen häufig Versuche vorgenommen worden.²⁾ Eingehendere Behandlung erfuhr der Gegenstand besonders durch Emmerling.³⁾ Derselbe fand, dass die kochenden, wässrigen Lösungen der Säuren, mit Ausnahme der stärker wirkenden Schwefelsäure, verschiedene Kalkalkaligläser schwächer angriffen als Wasser, und dass sie die Bestandtheile des Glases in dem Verhältniss in Lösung überführten, in welchem diese im Glase vorhanden waren. Hiervon weichen die Versuchsergebnisse von Schwarz⁴⁾ insofern ab, als aus denselben unter Anderem hervorgeht, dass bei Behandlung fein gepulverter Gläser mit 50° warmer, 10procentiger Salzsäure im Wesentlichen basische Bestandtheile aus dem Glase in Lösung gehen. Als Weber und Sauer⁵⁾ bei Versuchen zur Auffindung eines widerstandsfähigen, zu chemischem Gebrauche besonders geeigneten Glases eine Reihe sehr verschiedener Gläser auf ihre Gewichtsabnahme bei Behandlung mit kochenden, wässrigen Säuren untersuchten, zeigte sich, dass, entgegen den Versuchen von Emmerling, ein erheblicher Unterschied im Verhalten von Schwefelsäure und Salzsäure gegen Glas nicht vorhanden war; beide wirkten schwächer ein als Wasser. Nach diesen zum Theil sich widersprechenden Untersuchungen konnte ein Einblick in die Art, wie Säuren in wässriger Lösung auf Glas wirken, nicht gewonnen werden.

¹⁾ Die in manchen Fällen praktisch in Betracht kommende Einwirkung von Alkohol und seiner wässrigen Lösungen auf Glas ist von Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique* [3], **68**, 368 und von R. Weber, *Pharm. Zeitung* 1889, S. 472 untersucht worden. Hinsichtlich der Wirkung wasserhaltigen Aethers auf Glas siehe F. Mylius, *Zeitschrift f. Instrumentenkunde* **8**, 269 u. R. Weber, *Centralzeitg. f. Optik u. Mechanik* 1888, S. 253 u. *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin* **21**, 3448.

²⁾ z. B. R. Fresenius, *Quant. Analyse*, 6. Auflage, II, S. 798; Stas, *Chem. News*, **17**, 1.

³⁾ Emmerling, *Liebig's Annalen* **150**, 257.

⁴⁾ Schwarz, *Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbeff.* 1887, S. 95—113.

⁵⁾ R. Weber und E. Sauer, *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin* **25**, 70, 1814; diese *Zeitschrift* **31**, 425.

Um einen solchen zu erhalten, ist im Folgenden wesentlich die Wirkungsweise wässriger Säurelösungen auf Glas untersucht worden; ihrer Einwirkung sind zunächst die Kalkkalkaligläser unterworfen worden, als diejenigen, welche für chemischen Gebrauch allein in Betracht kommen; alsdann sind aber die Versuche auch auf Bleigläser und einige anderen Glassorten ausgedehnt worden. Schliesslich sind anhangsweise noch einige Erfahrungen mitgetheilt, welche sich auf das Verhalten reiner Schwefelsäure dem Glase gegenüber beziehen.

A. Einwirkung wässriger Säurelösungen auf Kalkgläser.

Die Methode, welche sich zur Ermittlung der Wirkungsweise wässriger Säuren auf Glas darbot, bestand darin, dass man die Gewichtsabnahme ermittelte, welche die Gläser für bestimmte, messbare Oberflächen bei Behandlung mit Säuren erlitten. Da die bei gewöhnlicher Temperatur von Gläsern an letztere abgegebenen Gewichtsmengen äusserst klein sind, empfahl es sich, die Einwirkung bei höherer Temperatur vor sich gehen zu lassen.

I. Versuche bei 100°.

Die Versuche wurden mit Rundkolben von etwa 250 cc Inhalt aus drei Glassorten ausgeführt, deren procentische und molekulare Zusammensetzung aus der Uebersicht I zu entnehmen ist.

Uebersicht I.

Bezeichnung des Glases	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MnO	Al ₂ O ₃ (+ Fe ₂ O ₃)	SiO ₂	$\frac{I}{R_2O} : CaO : SiO_2$
A	4,3	10,0	7,8	Spur	0,3	77,6	1,48 : 1 : 9,28
B	9,7	9,0	6,8	"	0,4	74,1	2,04 : 1 : 10,17
C	6,7	13,7	7,2	0,3	3,2	68,9	2,27 : 1 : 8,91

Wie man sieht, liegen sehr verschiedene Glassorten vor; das erste ist ein recht gutes, das zweite ein mittelgutes Glas, während Glas C ein Vertreter der gewöhnlichen, weicheren Gläser ist.

Nach dem Reinigen, Trocknen und Wägen wurden die Kolben in einem geräumigen Paraffinbade auf 100° erhitzt und sobald diese Temperatur erreicht war, mit der auf 100° vorgewärmten, zu dem Versuche zu verwendenden Säurelösung möglichst rasch gefüllt und nunmehr bei der unter Zuhülfenahme eines Rührwerks und durch Einschaltung eines

Druckregulators in die Gasleitung sorgfältig constant gehaltenen Temperatur von 100° 6 Stunden lang mit der Säure behandelt. Alsdann wurde die letztere rasch beseitigt und darauf die Kolben gereinigt, wobei das vom Bade her anhaftende Paraffin mittels Petroleumäther entfernt wurde. Bei der nun folgenden Trocknung wurden die Kolben im Luftstrom über der Flamme stark erhitzt, um die kleinen, vom Glase aufgenommenen Wassermengen zu entfernen. Schliesslich wurde die Gewichtsabnahme bestimmt, welche die Kolben durch Behandlung mit der Säure erlitten hatten.

Da diese Aenderungen des Gewichtes stets nur sehr kleine waren, musste auf die Wägungen ganz besondere Sorgfalt verwendet werden. Dieselben wurden auf einer Wage vorgenommen, welche bei einer Belastung von 150 g Gewichts differenzen von 0,1 mg noch mit voller Sicherheit zu ermitteln erlaubte. Thatsächlich betrug bei wiederholter Wägung zweier Kolben die Abweichung vom Mittel höchstens $\pm 0,1$ mg, blieb aber meist erheblich unter dieser Grösse. Auch durch Ausspülen und Trocknen, sowie durch längeres Eintauchen der Kolben in Paraffin wurden keine wesentlich grösseren Gewichtsänderungen derselben beobachtet. Diese waren klein im Verhältniss zu den durch die Säuren gelösten Gewichtsmengen, welche zumeist 1—4 mg betrugen. Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass sämtliche Wägungen auf den luftleeren Raum bezogen wurden, und dass vor jeder Wägung genügend Zeit verging, damit sich zwischen dem zu wägenden Kolben und der Wage das Temperaturgleichgewicht nach Möglichkeit hergestellt hatte.

Trotz der auf die Wägungen verwendeten Sorgfalt zeigten sich doch bisweilen bei Wiederholung desselben Versuches Abweichungen in den Ergebnissen, welche nicht unerheblich grösser waren als die Wägefehler. Dieselben sind jedenfalls durch die beim Ausspülen und Trocknen vor sich gehenden Oberflächenveränderungen bedingt. Zur Sicherstellung der Ergebnisse wurden daher fast alle Versuche mehrfach wiederholt, und das Mittel aus genügend übereinstimmenden Einzelversuchen genommen.

Die so erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Uebersicht II zusammengestellt; sie drücken Milligramme aus und beziehen sich auf 100 qcm Oberfläche. Zum Vergleich sind auch die unter den gleichen Versuchsbedingungen von den Gläsern an reines Wasser sowie an reine Schwefelsäure abgegebenen Gewichtsmengen aufgeführt. Die nähere Besprechung des Verhaltens der letzteren gegen Glas erfolgt später. Die

Concentration der Säurelösungen ist durch die Zahl der im Liter enthaltenen Grammäquivalente bezeichnet.

Uebersicht II.

Art der Säure	Concentration	Gewichtsabnahme von		
		Glas A	Glas B	Glas C
Schwefelsäure	0,001	0,2	1,1	1,7
"	0,1	0,1	1,0	1,5
"	1	0,2	1,2	1,7
"	5	0,2	1,0	—
"	10	0,3	0,9	1,7
"	25	0,1	0,2	0,5
"	reine Säure sp. G. 1,84	0,1	0,1	0,2
Salpetersäure	0,1	0,2	1,2	1,7
"	1	0,2	0,7	1,8
"	5	0,1	1,0	1,5
"	10	0,4	1,2	1,5
"	16,5	0,2	—	1,0
Salzsäure	0,001	—	—	1,5
"	0,1	0,2	0,9	1,6
"	1	0,3	1,1	1,9
"	2	0,3	—	1,8
"	4	—	—	1,7
Essigsäure	0,1	0,2	0,8	1,6
"	1	0,2	0,8	1,7
"	5	0,1	—	1,4
Reines Wasser	—	1,5	4,9	6,0

Die vorstehende Uebersicht zeigt, wenn man zunächst von einigen sehr hoch concentrirten Säurelösungen absieht, dass für das gleiche Glas die Löslichkeit in wässrigen Säuren innerhalb enger Grenzen als um einen Mittelwerth unregelmässig schwankend gefunden wurde. Daraus ergibt sich das überraschende Resultat, dass dieser Werth unabhängig ist sowohl von der Natur der wirkenden Säure als von der Concentration derselben, vorausgesetzt, dass diese keine sehr hohen Werthe erreicht. Daraus folgt weiter, dass, wenn wässrige Säurelösungen bei 100° Glas angreifen, dieser Angriff nicht durch die Säure, sondern allein durch das in der Lösung befindliche Wasser erfolgt.

Im Anschluss an die Versuche bei 100° wurden nun auch solche bei Temperaturen über 100° vorgenommen.

II. Versuche bei hohen Temperaturen und unter Druck.

Ueber das Verhalten von Gläsern gegen überhitzte wässrige Säuren liegen einige Beobachtungen von Sorby¹⁾ und von Berthelot²⁾ vor, auch finden sich Angaben von Frémy und Clémandot³⁾, welche fehlerhaft zusammengesetzten Gläsern durch Behandlung mit 10- bis 20-procentiger Salzsäure bei 120°—150° und unter 2—5 Atmosphären Druck eine irisirende Oberfläche ertheilten.

Bei meinen Versuchen wurden die zu untersuchenden Gläser, in Gestalt 10 cm langer und 1 cm weiter cylindrischer Röhrenstücke, bei 100° getrocknet und gewogen und mit der Säurelösung in weitere Glasröhren eingeschlossen. Die letzteren befanden sich in eisernen mit Hülfe von Bleidichtungen gut verschliessbaren Röhren, welche zur Vermeidung des Zerspringens der Glasröhren noch etwa 50-procentigen Alkohol enthielten.⁴⁾ Die Röhren wurden jedesmal 4 Stunden hindurch im Glycerinbade auf 160° bezw. 190° erwärmt, wobei die Temperaturschwankungen $\pm 1^\circ$ kaum überschritten.

Das Constanthalten der Temperatur erfolgte durch die gleichen Mittel wie früher; das Anheizen geschah möglichst schnell und zur Beschleunigung der Abkühlung wurde nach Unterbrechung des Versuchs das Glycerin aus dem Bade abgehebert. Die mit den Säuren behandelten Röhren wurden zunächst im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gewogen, alsdann 2 Stunden im Luftbade auf 500—550°⁵⁾ erhitzt und auf's Neue gewogen. Die Differenz zwischen der ersten und dritten Wägung ergab dann die Menge der durch die wässrigen Säuren in Lösung übergeführten Bestandtheile, die Differenz zwischen der zweiten und dritten Wägung die von den Gläsern während des Versuches etwa aufgenommene Wassermenge.

Es zeigte sich, dass dieselbe, zumal bei der Einwirkung verdünnter Säuren, recht beträchtlich war, unter Umständen so erheblich, dass nach

¹⁾ Sorby, Comptes rendus **50**, 990.

²⁾ Berthelot, Annales de Chimie et de Physique [3], **68**, 368.

³⁾ Frémy und Clémandot, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 490 und **11**, 421.

⁴⁾ Vergl. Ullmann, D. P. 68536, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, Ref., 619 und **27**, 379.

⁵⁾ Entsprechend den von Bunsen gemachten Erfahrungen (Wiedemann's Annalen **24**, 321) war die Entfernung der letzten Wassermengen aus dem Glase bei 450° noch nicht zu erreichen.

dem Trocknen der Glasröhren im Vacuum das Gewicht derselben sich als grösser ergab als vor Beginn des Versuches. Wenn so grosse Wassermengen aus der Substanz des Glases entweichen, so findet, wie bekannt, ein starkes Abblättern statt, und diesem Umstande musste beim Trocknen der Glasröhren Rechnung getragen werden, um Substanzverluste zu vermeiden.

Die mit der vorbeschriebenen Versuchsanordnung ermittelten Gewichtsabgaben der Gläser an wässrige Säuren sind in der folgenden Uebersicht III zusammengestellt, in welcher die Zahlen, mehrfach Mittelwerthe aus mehreren Versuchsreihen, dieselbe Bedeutung haben wie in Uebersicht II. Zum Vergleich sind auch hier wieder die bei den gewählten Versuchsbedingungen von den Gläsern an Wasser abgegebenen Gewichtsmengen angeführt, andererseits sind in Klammern bei mehreren Versuchen diejenigen Wassermengen bemerkt, welche bei ihnen in die Glassubstanz übergingen. Die Uebersicht IV enthält die procentische Zusammensetzung der zu den vorliegenden Versuchen angewandten Gläser, unter denen D von schlechterer, E und F aber von recht guter Beschaffenheit sind.

Uebersicht III.

Bezeichnung des Glases	Temperatur ° C.	Wirkung der Säuren												Wirkung des Wassers
		1/10 - normal			normal			5 fach normal			10 fach normal			
		HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	
D	160	14	12	13,7	14,6 (12,8)	14,9 (12,8)	14,5 (12,3)	9,2	11,6	11,2	5,0 (3)	8,7 (3)	8,0 (4)	41 (16,5)
D	190	—	—	—	90,3 (141)	94,6 (167)	94,4 (156)	—	—	—	10 (5)	17 (20)	20 (34)	428 (90)
E	190	—	—	—	4,8 (7)	8,8 (8)	8,4 (7)	—	—	—	4,6	6,0	5,8	50 (9)
F	190	—	—	—	2,6 (1)	2,1 (1)	2,3 (1)	—	—	—	—	2,4	1,4	43 (0,7)

Uebersicht IV.

Bezeichnung des Glases	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MnO	Al ₂ O ₃ (+ Fe ₂ O ₃)	SiO ₂	$\frac{I}{R_2O} : CaO : SiO_2$
D	5,5	13,3	5,8	0,4	2,5	72,5	2,63 : 1 : 11,66
E	11,7	4,1	8,1	—	0,5	75,6	1,32 : 1 : 8,71
F	1,8	12,9	11,0	—	1,3	73,0	1,16 : 1 : 6,2

Bei Betrachtung der Uebersicht III ersieht man, dass, mit wenigen Ausnahmen, die Wirkung von Säuren gleicher Concentration auf Gläser die gleiche ist, dass die Stärke dieser Wirkung aber, soweit nicht zu kleine Werthe in Frage kommen, deren genaue Bestimmung Schwierigkeiten bietet, bei höheren Concentrationen abnimmt, und zwar bei verschiedenen Säuren um gleich viel. Wenn dies für Säuren der Fall ist, deren Stärke so grosse Unterschiede zeigt, wie die der Schwefelsäure und der Essigsäure, so kann die genannte Einwirkung ihrer wässrigen Lösungen nicht von der Säure selbst herrühren. Wir gelangen also auch hier zu dem schon aus den ersten Versuchsreihen gezogenen Schluss, dass Säuren in wässriger Lösung gegenüber Gläsern von der Art der gewöhnlichen Kalkalkaligläser eine merkliche Wirkung nicht äussern. Der von Säurelösungen auf Gläser ausgeübte Angriff ist allein dem in ihnen enthaltenen Wasser zuzuschreiben.

Auch wenn dieser Angriff bei einer erheblich höheren Temperatur geschieht, als sie bei den bisherigen Versuchen angewandt wurde, äussert eine concentrirte Säure einen schwächeren Angriff auf Glas als eine verdünntere. Unter solchen Bedingungen ist freilich eine eingehendere, ganz exacte Untersuchung schwer ausführbar, doch dürften folgende Versuche genügen, die Richtigkeit des Gesagten darzuthun. Als ein sehr feines Glaspulver 12 Stunden mit starker Salzsäure auf etwa 270° erhitzt wurde, erstreckte sich die Zersetzung nur auf einen sehr geringen Theil desselben, während Wasser unter den gleichen Bedingungen eine fast vollkommene Aufschliessung bewirkte. Ferner wurde aus einem Glase von der Zusammensetzung: K_2O 2,4; Na_2O 17,4; CaO 6,9; Al_2O_3 3,6; SiO_2 69,7 v. H. durch Sieben ein gleichmässiges, grobes Pulver hergestellt, so dass gleiche Gewichtsmengen desselben etwa gleichen Oberflächen entsprachen. Je 1 g dieses Pulvers wurde im Rohr 6 Stunden mit normaler, beziehungsweise 10-fach normaler Salzsäure auf 260° erhitzt. Dabei wurden aus dem Glaspulver aufgenommen:

	von normaler Salzsäure	von 10-fach normaler Salzsäure
SiO_2 . . .	14 mg	3 mg
Na_2O . . .	96 «	51 «
K_2O . . .	14 «	8 «
CaO . . .	3 «	4 «
	<hr/> 127 mg Substanz	<hr/> 66 mg Substanz.

Wir bemerken also auch hier im Wesentlichen das gleiche Verhalten des Glases den Säuren gegenüber wie bei niederer Temperatur. Allerdings hat es den Anschein, als ob bei so hoher Temperatur eine selbständige Wirkung der Salzsäure auf Glas, wenn auch in untergeordnetem Maasse, sich geltend zu machen begänne, da der Angriff ihrer concentrirten Lösung verhältnissmässig stark erscheint.

Die bisher mitgetheilten Versuche zeigen, dass die Eingangs angeführten Angaben Emmerling's über den verschiedenen Wirkungsgrad der einzelnen Säuren auf Glas nicht zutreffen; den Grund dieses Irrthums vermag ich jedoch nicht anzugeben. Die viel geringeren Unterschiede in der Stärke des Angriffs verschiedener Säuren auf Glas, welche aus den Versuchen von Weber und Sauer sich ergeben, lassen sich leicht dadurch erklären, dass diese Forscher bei den verschiedenen Siedetemperaturen der angewandten Säuren und nicht, wie ich, unter stets genau gleichen äusseren Bedingungen arbeiteten.

Hinsichtlich des Einflusses der Concentration der Schwefelsäure auf die Stärke ihres Angriffes auf Glas stimmen die Beobachtungen Emmerling's mit den meinen überein. Für die Salzsäure fand er jedoch, dass für ihren Wirkungsgrad ein Minimum bestände, wenn ihre Concentration etwa 1,5 v. H. beträgt. Da dies aber nur der Fall sein kann, wenn die Salzsäure dem Glase gegenüber eine eigene Wirkung besitzt, so wurde zur Prüfung der Angabe Emmerling's mit dem Glase C eine besondere Versuchsreihe, zumal mit verdünnten Salzsäurelösungen, unternommen; die dabei erhaltenen Werthe, welche dieselbe Bedeutung haben wie die früher angegebenen, sind in der folgenden Uebersicht V zusammengestellt. Auch hier sind die angegebenen Zahlen zumeist Mittelwerthe aus mehreren Versuchen.

Uebersicht V.

Concentration der Salzsäure in Aequivalenten im Liter	4	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,01	0,003	0,001
Gelöste Glassubstanz in Milligrammen	1,7	1,8	1,9	1,8	1,6	1,6	1,5	1,5	1,7	1,5

Das Vorhandensein eines Minimums im Wirkungsgrade der Salzsäure auf das angewandte Glas lässt sich aus diesen Zahlen nicht erkennen, und die Angabe Emmerling's dürfte auf einem Irrthum beruhen.

III. Ueber die Art der Wirkung wässriger Säuren auf Glas.

Aus den vorstehenden Versuchen über die Stärke der Einwirkung wässriger Säuren auf Glas ergab sich für die Art und Weise dieses Angriffs, dass er lediglich durch das vorhandene Wasser erfolge, und dass die Säuren den Kalkalkaligläsern gegenüber wirkungslos sind. Sind sie in grösserer Menge vorhanden, so vermindern sie dann offenbar die Concentration des eigentlich wirksamen Agens, des Wassers, und dadurch wird zum Theil der Umstand bedingt, dass die hoch concentrirten Säuren Glas erheblich schwächer angreifen als die verdünnten.

Ein weiterer, wohl noch wichtigerer Grund für diese Erscheinung ergibt sich durch die folgende Erwägung. Die Wirkung des Wassers auf Glas besteht, wie in früheren Arbeiten gezeigt ist, in erster Linie darin, dass es Alkali daraus in Freiheit setzt, welches dann seinerseits den weiteren Angriff des Wassers in bestimmter Weise stark zu befördern vermag. Erfolgt der letztere nun bei Gegenwart von Säure, so wird das freie Alkali neutralisirt und an der Ausübung seiner sonst geäusserten Wirkung verhindert. Daher wird Glas von wässrigen Säuren schwächer angegriffen als von Wasser. Aber auch in ihrer Gegenwart darf man sich die Wirkung des aus dem Glase frei gewordenen Alkalis nicht als vollkommen aufgehoben denken. Es wird vielmehr stets unter diesen Umständen eine gewisse Zeit lang freies Alkali an der Berührungsstelle des Glases mit der wässrigen Säure verbleiben, bis die zu seiner Neutralisation nothwendigen Säureionen herangekommen sind. Je concentrirter die wirkenden Säuren sind, um so kürzer wird jene Zeit sein und um so geringer die Erhöhung, welche der Angriff des Wassers durch das frei gewordene Alkali erfährt; daher ist die Einwirkung concentrirter Säuren auf Glas eine schwächere als diejenige der verdünnten.

Werden aber die Versuchsbedingungen so gewählt, dass überhaupt die sich lösende Alkalimenge eine geringe ist, so wird offenbar eine Aenderung in der Concentration der Säure einen weniger erheblichen Einfluss auf die Stärke ihres Angriffs ausüben, als wenn die vom Glase abgegebenen Alkalimengen sehr viel grössere wären. Daher ist der Unterschied zwischen den von starker und schwacher Säure aus Gläsern gelösten Substanzmengen, wie die Zahlen der Uebersicht II und III bestätigen, um so grösser, je höher einerseits die Versuchstemperatur und je grösser andererseits unter den gegebenen Bedingungen die Angreifbarkeit der betreffenden Gläser durch Wasser ist.

Die in der Uebersicht III zusammengestellten Zahlen zeigen wiederholt, dass die Salzsäure anders auf Glas wirkt als Schwefelsäure und Essigsäure. Da sie stets schwächer angreift als diese, so ergibt sich ohne Weiteres, dass auch ihr eine unmittelbare Wirkung auf Glas bei den für jene Versuche angewandten Temperaturen nicht zukommt. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann zur Zeit nicht gegeben werden; sie könnte vielleicht, wenn sonst ein Anhalt nach dieser Richtung vorläge, darin gesucht werden, dass Salzsäure schneller zu dem zu neutralisirenden Alkali gelangen kann als Schwefelsäure und Essigsäure.

Die dargelegte Anschauung über die Wirkungsweise des Wassers auf Glas bei Gegenwart gelöster Säuren zeigt, dass dieselbe von derjenigen reinen Wassers nur der Stärke nach und nicht dem Wesen nach verschieden ist. Dies geht ja auch schon aus dem Umstande hervor, dass hier wie dort eine starke Aufnahme von Wasser in die Substanz des Glases stattfindet, welche, wie in einer folgenden Abhandlung besonders gezeigt werden soll, hauptsächlich auf die Einwirkung des aus dem Glase frei werdenden Alkalis zurückzuführen ist. Daher erfolgt auch, wie aus der Uebersicht III ersichtlich ist, die Hydratation des Glases bei der Einwirkung der Säuren um so schwächer, je geringer die von diesen aus dem Glase gelösten Substanzmengen sind.

Da es lediglich der Ueberschuss an frei werdendem Alkali ist, welcher bei der Behandlung von Glas mit wässrigen Säurelösungen an seiner Wirkung verhindert wird, ein solcher aber, zumal bei höherer Temperatur, auch reichliche Mengen von Kieselsäure in Lösung überzuführen vermag, so wird der Unterschied der Angriffsweise reinen Wassers und wässriger Säuren auf Glas sich unter Anderem darin äussern, dass durch die letzteren verhältnissmässig viel mehr Alkali der Kieselsäure gegenüber in Lösung übergeführt wird, als durch reines Wasser.

Schon der in Betreff der Wirkung der Salzsäure bei $260 - 270^{\circ}$ ausgeführte Versuch zeigte, dass fast nur Alkali in Lösung ging, während doch unter dem Einflusse überhitzten Wassers schon bei erheblich niedrigerer Temperatur in der Lösung stets die Kieselsäure dem Alkali gegenüber in beträchtlichem Ueberschuss ist.¹⁾ Ein besonderer Versuch hat Aehnliches, wie bei $260 - 270^{\circ}$ gefunden wurde, auch für 100° ergeben und damit die eingangs besprochenen von Schwarz gemachten Angaben gegenüber denjenigen von Emmerling bestätigt. Es wurden

1) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 2496.

von je zwei Kolben von nahezu gleicher Oberflächengrösse aus Glas B und C je einer mit destillirtem Wasser und mit tausendstel-normaler Säure 6 Stunden auf 100° erhitzt und darauf ihre Gewichtsabnahme bestimmt. Das in Lösung gegangene Alkali wurde durch Titration mit Tausendstel-Normallösungen bestimmt. Zur Berechnung seiner Gewichtsmenge aus den verbrauchten Cubikcentimetern der tausendstel-normalen Säure¹⁾ wurde die sehr wahrscheinliche Annahme gemacht, dass Kali und Natron in dem Verhältniss in Lösung gehen, in welchem sie im Glase vorhanden sind. Aus der Differenz des Gesamtgewichtsverlustes der Kolben und des Gewichtes der gelösten Alkalien ergibt sich die Menge der in Lösung gegangenen Kieselsäure; denn, wie bekannt, ist die unter den vorliegenden Versuchsbedingungen von Glas an Wasser abgegebene Menge von Kalk so gering, dass sie vernachlässigt werden kann.

Von Glas B wurden abgegeben:

an Wasser . . . 2,3 mg Alkali und 3,1 mg Kieselsäure,
an $\frac{1}{1000}$ Normal-Säure 1,9 « « « 0,9 « «

Von Glas C wurden abgegeben:

an Wasser . . . 4,5 mg Alkali und 3,6 mg Kieselsäure,
an $\frac{1}{1000}$ Normal-Säure 3,5 « « « 0,4 « «

Was hierdurch für ganz verdünnte Säuren dargethan ist, gilt offenbar in gleicher Weise für concentrirtere, und wir finden somit die zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Glasoberflächen vielfach benutzte Thatsache bestätigt, dass die Auslaugung des Alkalis aus den äussersten Glasschichten durch heisse, verdünnte Säuren viel vollständiger erfolgt als durch heisses Wasser.²⁾ Die auch in die Säurelösung übergegangenen kleinen Mengen von Kieselsäure sind offenbar von der ursprünglich entstandenen Lösung von freiem Alkali aufgenommen worden und bleiben in Lösung, da, wie wir wissen, verdünnte Alkalisilicatlösungen durch verdünnte Säuren nicht gefällt werden.

Was soeben über das Verhältniss der von wässrigen Säuren aufgenommenen Mengen von Kieselsäure und Alkali durch Versuche bei höherer Temperatur ermittelt wurde, darf um so eher auch für gewöhnliche Temperatur als richtig gelten, als bei dieser schon vom Wasser fast nur Alkali dem Glase entzogen wird. Diese Thatsache wurde früher aus Beobachtungen gefolgert, welche sich auf das Verhalten des Wasser-

¹⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 1485; diese Zeitschrift **31**, 249.

²⁾ Ausführlicher wird dieser Gegenstand in der Zeitschrift für Instrumentenkunde zur Sprache kommen.

glases bezogen, ¹⁾ sie findet durch folgenden Versuch für das Glas ihre unmittelbare Bestätigung. Ein grösserer Kolben aus einem recht schlechten Natronglase wurde mit Wasser beschickt und verschlossen unter einer Glocke neben Kalihydrat 12 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte der Kolben 1,1 mg abgenommen, während 0,9 mg Na_2O in Lösung gegangen waren. ²⁾

Die von Gläsern an Wasser abgegebenen Alkalimengen sind, wie aus dem Vorhergehenden unmittelbar folgt, ein Maass für die relative Angreifbarkeit der Kalkalkaligläser durch Säuren. Zur Prüfung der Gläser in dieser Hinsicht bedarf es daher keiner besonderen Methode mehr, zumal die in das Wasser in der Hitze und bei gewöhnlicher Temperatur übergehenden Alkalimengen bequem und genau gemessen werden können.

IV. Vergleichende Versuche über die Angreifbarkeit einiger anderen, nicht glasartigen, kalk- und alkalihaltigen Silicate durch wässrige Säurelösungen.

Durch den Umstand, dass Kalkalkaligläser von Säurelösungen angegriffen werden, ohne dass die darin enthaltenen Säuren auf sie eine Wirkung äussern, unterscheiden sich diese Silicate sehr wesentlich von vielen anderen, welche Kalk oder Alkali oder diese beiden Basen enthalten. Es ist ja bekannt, dass sowohl durch Schwefelsäure wie namentlich durch Salzsäure eine grosse Anzahl von Silicaten aufgeschlossen werden kann. Die Zersetzung durch die letztere Säure ist oft schon bei gewöhnlicher Temperatur nach verhältnismässig kurzer Zeit eine vollständige. In anderen Fällen bedarf es der Anwendung höherer Temperatur, um die Einwirkung zu beschleunigen, und Jannasch ³⁾

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1095.

²⁾ Nach einer vor Kurzem erschienenen Mittheilung (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 2998) hat Herr F. Kohlrausch bei Behandlung seiner Glaspulver gefunden, dass aus ihnen dem Alkali gegenüber sehr viel mehr Kieselsäure in das Wasser übergeht, als es nach obigem Versuche bei Berührung glatter Glasoberflächen mit Wasser der Fall ist. Die Anwendung von Glaspulvern ist aber, worauf F. Mylius und ich schon vor einiger Zeit aufmerksam gemacht haben (diese Zeitschrift **31**, 247, 263 u. 264), dann keine ganz zweckmässige, wenn es sich um Feststellung des Verhältnisses handelt, in welchem Alkali und Kieselsäure vom Wasser aus dem Glase aufgenommen werden.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 273. In der Zeitschrift f. anorgan. Chemie **6**, 72 theilte Herr Jannasch kürzlich mit, dass er seine Versuche bis zu 400° ausgedehnt habe und über die dabei erhaltenen Ergebnisse demnächst berichten werde.

zeigte erst kürzlich, dass man unter Umständen ein sonst durch Salzsäure nur schwer zersetzbares Silicat dadurch leicht vollständig aufschliessen könne, dass man es mit starker Salzsäure im Rohr auf etwa 200° erhitzt.

Um zwecks eines Vergleiches mit den bisher besprochenen Gläsern auch das Verhalten der durch Säuren aufschliessbaren Silicate gegenüber diesen Reagentien etwas näher kennen zu lernen, wurden zunächst Versuche mit Wollastonit, CaSiO_3 , als einem einfach zusammengesetzten, durch Säuren besonders leicht zersetzbaren, kalkhaltigen Silicate vorgenommen. Von einem durch Sieben auf etwa gleiches Korn gebrachten groben Pulver dieses Minerals wurden je 2 g abgewogen und jedesmal die gleiche Zeit mit einer bestimmten Menge verdünnter Salzsäure bis zur vollständigen Entfernung von allem oberflächlich als Verwitterungsproduct anhaftenden Calciumcarbonat gewaschen. Nachdem alsdann die Säure durch Wasser vollständig beseitigt war, wurden die einzelnen Mengen des Wollastonitpulvers mit je 25 cc verschiedener Säurelösungen unter wechselnden Bedingungen behandelt; die Mengen der dabei in Lösung gehenden Bestandtheile des Minerals sind in der folgenden Uebersicht VI zusammengestellt.

Uebersicht VI.

Von 2 g Wollastonit wurden abgegeben					
an die Säure	von der Con- centration (Zahl der Aequivalente in 1 l)	von der Temperatur	in der Zeit	Gramme Ca O	Gramme Si O ₂
Essigsäure	2	17°	1/2 Std.	0,010	0,000
Salzsäure	0,1	17°	1/2 Std.	0,017	0,004
"	2	17°	1/2 Std.	0,108	0,040
"	2	50°—60°	2 Std.	0,698	0,263
"	10	50°—60°	2 Std.	0,756	0,020

Diese Zahlen sowie der Umstand, dass Wasser bei 60° aus Wollastonit nur Spuren von Kalk löst und dabei auch einen späteren Angriff von Säuren nicht merklich befördert, ergeben, dass Calciummetasilicat durch Säuren einen unmittelbaren Angriff erleidet. Es zeigt sich aber, dass derselbe auf zwei Vorgängen beruht. Der eine wird durch die Gleichung

wiedergegeben und führt zur Abscheidung der pulverförmigen, in Wasser und Salzsäurelösungen unlöslichen Metakieselsäure. Der zweite

Vorgang besteht darin, dass das Calciummetasilicat zunächst hydratisirt wird, und dass die Säure alsdann das entstandene, hydratisirte Silicat, etwa wie manche Orthosilicate, vollständig auflöst, indem auch die Kieselsäure in Lösung geht. Dampft man die letztere ein, so führt dies zunächst zur Abscheidung gallertartiger Kieselsäure; es kann also, nebenbei bemerkt, ein und dasselbe Mineral, je nach den Versuchsbedingungen unter Abscheidung pulverförmiger oder gallertartiger Kieselsäure von Salzsäure zersetzt werden. Die Fähigkeit, die geringfügige Wirkung des Wassers auf Calciummetasilicat stark zu beschleunigen, also dasselbe zu hydratisiren, kommt nur den verdünnten Säuren zu, und wir haben es hier mit einer Wirkung zu thun, ähnlich derjenigen, welche die Säuren bei der Inversion des Rohrzuckers oder bei der Verseifung der Ester nach Maassgabe ihres Dissociationsgrades ausüben. Diese Analogie zeigt ein Vergleich des Verhaltens der Essigsäure und desjenigen der Salzsäure dem Wollastonit gegenüber. Da aber die in Lösung gehende Kieselsäuremenge viel geringer ist als dem gelösten Kalk äquivalent wäre, so tritt der zweite Vorgang dem ersten gegenüber stets zurück, und unter dem Einflusse concentrirter Salzsäure findet ausschliesslich der letztere statt.

Aehnliches ergab sich für einen Labradorit, ein Mineral, für welches sich auch Jannasch's Aufschliessverfahren für Silicate gut bewährte. Von dem Mineral wurde ein grobes, etwa gleichförmiges Pulver hergestellt und je 1,5 g desselben 4 Stunden auf 250—270° im Rohr mit je 10 cc 2-fach beziehungsweise 10-fach normaler Salzsäure erhitzt. Es wurden aufgenommen:

von 2-fach normaler HCl: 0,012 g SiO_2 ; 0,151 g Al_2O_3 ; 0,084 g CaO

von 10-fach normaler HCl: 0,001 « « ; 0,434 « « ; 0,145 « «

Das in Lösung gegangene Alkali wurde nicht bestimmt. Man sieht auch hier, dass die Menge der an die stärkere Säure abgegebenen basischen Bestandtheile viel grösser ist, als die von der verdünnteren aufgenommene, während für die gelösten Kieselsäuremengen das Umgekehrte gilt. Der in starker Salzsäure unlösliche Rückstand bestand aus fast reiner, 13% Wasser enthaltender Kieselsäure. Diese hatte die Form des ursprünglichen Pulvers vollkommen bewahrt und zeigte stellenweise noch den für Labradorit charakteristischen Oberflächenschiller.

Von diesen kalkhaltigen Silicaten unterscheidet sich das Natriummetasilicat Na_2SiO_3 dadurch, dass auch verdünnte Salzsäure aus ihm fast keine Kieselsäure auflöst, also auch eine der Zersetzung voraus-

gehende Hydratation dieses Silicates kaum veranlasst. Es wurde durch Schmelzen aus Soda und reiner Kieselsäure hergestellt, und alsdann wurden von ihm je 2 g eines groben, durch Sieben annähernd gleichförmig gemachten Pulvers $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit je 25 cc Wasser, 2-fach und 10-fach normaler Salzsäure unter häufigem Umschwenken behandelt. Es wurden abgegeben:

an Wasser:	an 2-fach normale HCl:	an 10-fach normale HCl:
0,072 g Na ₂ O	0,241 g Na ₂ O	0,345 g Na ₂ O
0,072 g SiO ₂	0,008 g SiO ₂	0,008 g SiO ₂ .

Auf Natriummetasilicat übt also Wasser den schwächsten, die concentrirtere Säure den stärksten Angriff aus, woraus folgt, dass es der unmittelbaren Wirkung der Säuren unterliegt. Vermehren wir nun die an Natron gebundene Kieselsäuremenge und gelangen so zu dem gewöhnlichen Natronwasserglas, so zeigt dieses den Säuren gegenüber wieder vollkommen das oben besprochene Verhalten des Glases. Von einem Präparat, welches auf 1 Molecül Na₂O 3 Molecüle SiO₂ der Analyse nach enthielt, wurde je 1 g eines groben Pulvers mit Wasser, normaler Salzsäure und Essigsäure und 10-fach normaler Salzsäure 2 Stunden lang im Rohr auf 125° erhitzt. Während Wasser bis auf kleine Mengen ausgeschiedener, flockiger Kieselsäure die ganze Substanzmenge gelöst und dabei 0,261 g Na₂O aufgenommen hatten, gingen in

Normal-Essigsäure	Normal-Salzsäure	10-fach normale Salzsäure
0,235 g	0,220 g	0,051 g Na ₂ O

über. Der von Normalsalzsäure nicht gelöste Rückstand enthielt 20 v. H. Wasser, während das Hydrat H₂SiO₃ 23,1 v. H. Wasser verlangt.¹⁾

Aus dem durch die vorstehenden Versuche dargelegten Verhalten der Natronsilicate ist der Schluss zu ziehen, dass ebenso wie bei ihnen auch bei den Kalkgläsern in ihrem hohen Kieselsäuregehalt die Veranlassung für ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zu suchen ist. Bestätigt wird diese Ansicht dadurch, dass auch schon

¹⁾ Bei niederer Temperatur wurde von je 2 g des groben Wasserglaspulvers abgegeben an

Wasser	Normal-Essigsäure	Normal-Salzsäure	10-fach normale Salzsäure
0,018 g	0,071 g	0,072 g	0,023 g Na ₂ O.

Obgleich die Säuren keine unmittelbare Wirkung auf das Wasserglas ausüben, lösen sie hier doch mehr Alkali auf als Wasser. Darum greift dieses aber nicht weniger an als jene; es erzeugt eine starke Quellung des Wasserglases, ohne dass die Quellungproducte vollständig in Lösung gehen. Erst bei höherer Temperatur werden dieselben durch das freigewordene Alkali gänzlich gelöst.

Jannasch und Vogtherr¹⁾ fanden, dass kieselsäurereichere Silicate dem Angriffe überhitzter starker Salzsäure hartnäckigen Widerstand leisten, und Schwarz beobachtete, dass seine gepulverten Gläser bei abnehmendem Kieselsäuregehalt aber sonst gleicher molecularer Zusammensetzung schnell ihre Widerstandsfähigkeit gegen 50° warme, 10-procentige Salzsäure verminderten. Auch Warrington²⁾ theilte schon vor längerer Zeit mit, dass Flaschen aus einem sehr kieselsäurearmen Glase, von der Zusammensetzung: SiO_2 49,00; CaO 24,75; Na_2O 7,25; K_2O 2,00; FeO 10,10; Al_2O_3 4,10; MgO 2,00 v. H., schon nach kurzer Zeit von verdünnter Schwefelsäure vollkommen zerstört wurden und auch schon bei 24-stündiger Berührung mit verdünnter Weinsäurelösung eine reichliche Krystallisation von Calciumbitartrat veranlassten.

B. Das Verhalten der Bleigläser und einiger anderen Glassorten gegen wässrige Säuren.

Im Vorhergehenden war nur von Kalkalkaligläsern beziehungsweise ihnen ähnlichen Silicaten die Rede; die Versuche sind nun auch auf Bleigläser ausgedehnt worden und diese sind bei 100° auf ihr Verhalten gegen wässrige Säurelösungen untersucht worden, wobei im Wesentlichen in der gleichen Weise verfahren wurde wie früher bei den Kalkgläsern. In der folgenden Uebersicht VII findet man die procentische Zusammensetzung der angewandten Gläser angegeben und in der Uebersicht VIII sind die Gewichtsabnahmen zusammengestellt, welche diese Gläser bei Behandlung mit Wasser und Säurelösungen erlitten. Die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie in Uebersicht II.

Uebersicht VII.

Bezeichnung des Glases	SiO_2	CaO	BaO	PbO	MnO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	As_2O_5
G	69,4	14,2	—	2,2	—	1,7	0,7	12,3	—
H	57,3	—	—	30,0	—	—	12,7	—	—
J ³⁾	53,9	—	4,0	33,8	0,1	—	7,5	0,5	0,2

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 3208.

2) Philos. Magaz. **26**, 578.

3) Kolben aus diesem Glase verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Dr. Schott in Jena.

Uebersicht VIII.

Bezeichnung des Glases	Gewichtsabgabe der Gläser an				
	Wasser	normale Salzsäure	5 fach normale Salzsäure	normale Essigsäure	normale Schwefel- säure
G	1,0	0,3	—	—	—
H	2,0	1,2	1,3	0,9	1,2
J	1,9	1,4	—	—	—

Diese Zahlen zeigen, dass der Angriff des Wassers auf die Bleigläser G, H und J stärker ist als derjenige wässriger Säurelösungen, welcher von der Natur und Concentration der Säuren so gut wie unabhängig, und daher auf das in der Lösung enthaltene Wasser zurückzuführen ist.

Auffällig ist es jedoch, dass im Vergleich zu dem entsprechenden Verhalten der Kalkgläser, der Angriff des reinen Wassers gegenüber dem der wässrigen Säuren auf die genannten Bleigläser ein verhältnissmässig schwacher ist. Dies erklärt sich dadurch, dass, wie sich herausstellte, auf Bleigläsern durch Wasser eine von diesem schwer, von Säuren jedoch leicht zersetzbare Schicht erzeugt wird, in welcher wir ein Hydratationsproduct, vermuthlich ein wasserhaltiges Bleisilicat, anzunehmen haben, während bei Kalkgläsern die Entstehung eines hydratisirten Kalksilicates nicht beobachtet wurde. Eine solche Substanz entsteht unter dem Einfluss des Wassers schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Bleigläsern und reagirt, wenn man diese der Eosinprobe unterwirft, mit dem als Säure wirkenden Jodeosin, wie Mylius¹⁾ fand, unter Bildung eosinsauren Bleis. Behandelt man ferner Bleigläser mit heissem Wasser, so ist, wie früher²⁾ gefunden wurde, die Menge der in Lösung gehenden Kieselsäure im Vergleich zu der des gelösten Alkalis viel kleiner, als unter ähnlichen Verhältnissen bei Kalkgläsern der Fall sein würde. Dies steht offenbar mit der Bildung des in Wasser unlöslichen, hydratisirten Bleisilicates im Zusammenhange, doch bedürfen diese Verhältnisse noch eingehenderer Untersuchung.

Die oben untersuchten bleihaltigen Gläser G, H und J sind verhältnissmässig reich an Kieselsäure; das zu den gewöhnlichen Bleikrystallgläsern gehörende Glas H enthält Kieselsäure, Bleioxyd und Kali in

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 22, 313.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 22, 1107.

dem Verhältniss 7:1:1. Diese Gläser verhalten sich also Säuren gegenüber ganz so wie die entsprechend zusammengesetzten, gewöhnlichen Kalkalkaligläser. Diese Thatsache wurde schon von Schwarz gefunden, welcher zeigte, dass, wenn man der sogenannten »Normalformel« $6 \text{ SiO}_2, \overset{\text{II}}{\text{RO}}, \overset{\text{I}}{\text{R}_2\text{O}}$ entsprechende Gläser herstellte und dabei in diese für $\overset{\text{II}}{\text{RO}}$ einmal Kalk und ein anderes Mal Bleioxyd einführte, dadurch ein wesentlich verschiedenes Verhalten dieser Gläser gegenüber 50° warmer 10-procentiger Salzsäure nicht veranlasst wurde.

Erst wenn wir zu bleireichen und kieselsäurearmen Gläsern übergehen, wie wir sie in den Flintgläsern kennen, zeigt sich, ebenso wie für die kieselsäurearmen Kalkgläser, dass dieselben von Säuren sehr leicht zersetzt werden. Nur für solche trifft die in der Litteratur häufig als ganz allgemein gültig hingestellte Angabe zu, dass die Bleigläser durch Säuren ausserordentlich angreifbar seien. Von dem reinen Bleisilicat weiss man,¹⁾ dass es in gepulvertem Zustande von Essigsäure unter Wärmeentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen zersetzt wird.

Als Beispiel für das Verhalten der Flintgläser den Säuren gegenüber sei folgender Versuch angeführt, bei welchem ich mich eines im glastechnischen Laboratorium zu Jena hergestellten Glases, von der procentischen Zusammensetzung: SiO_2 39,85; PbO 52,8; K_2O 6,5; Na_2O 0,5; MnO 0,05; As_2O_3 0,3 bediente. Von diesem wurde ein grobes Pulver von möglichst gleicher Korngrösse hergestellt, und je 10 g desselben mit 100 cc Wasser, Normallessigsäure und Normalsalzsäure unter Rückflusskühlung 6 Stunden gelinde gekocht. Dabei gingen an Bleioxyd über: in das Wasser nur Spuren, in die Essigsäure 0,033 g und in die Salzsäure 1,055 g. Im letzteren Falle wurden gleichzeitig 0,170 g K_2O aus dem Flintglase gelöst, so dass dieses also bei dem Versuche im Ganzen etwa 12 v. H. seines Gewichtes an die Salzsäure abgegeben hatte; die auf dem Glaspulver zurückgebliebene Kieselsäure gab seiner Oberfläche ein porzellanartiges Aussehen.

Aus dem Umstande, dass das Verhalten der Bleigläser gegen Säuren, soweit es aus den vorstehenden Versuchen erkannt werden kann, demjenigen der Kalkgläser in allen wesentlichen Punkten gleicht, könnte man den Schluss ziehen, dass der Kieselsäuregehalt eines Glases allein für seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren maassgebend sei. Dass

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 22, 1109.

dies nicht ohne Weiteres zutrifft, zeigen die folgenden Versuche, welche mit den beiden Jenaer Thermometergläsern 16^{III} und 59^{III} vorgenommen wurden.

Die Zusammensetzung derselben ist nach den Angaben von Herrn Dr. Schott folgende:

16^{III}: Na₂O 14,0; CaO 7,0; ZnO 7,0; Al₂O₃ 2,5; SiO₂ 67,5; B₂O₃ 2,0 %

59^{III}: Na₂O 11,0; MnO 0,05; Al₂O₃ 5,0; SiO₂ 71,95; B₂O₃ 12,0 %.

Da diese Gläser durch Säurelösungen bei 100° nur sehr wenig angegriffen werden, so wurden sie nach dem oben beschriebenen Verfahren auf ihr Verhalten gegen Säurelösungen bei 190° untersucht. Die folgende Uebersicht IX enthält die dabei gewonnenen Ergebnisse in der früheren Ausdrucksweise; zum Vergleich sind auch hier die unter den nämlichen Versuchsbedingungen für den Angriff des Wassers gefundenen Werthe angegeben.

Uebersicht IX.

Bezeichnung des Glases	Wirkung von Säuren									Wirkung des Wassers
	normale			5 fach normale			10 fach normale			
	H Cl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	H Cl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	H Cl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	
16 ^{III}	16	10	3	21	8	—	24	4	2	34
59 ^{III}	15	15	3	—	—	—	3	4	0	39 ¹⁾

Aus diesen Zahlen ergibt sich einerseits deutlich eine unmittelbare Wirkung der starken Säuren auf Glas 59^{III}; dieselbe nimmt aber mit der Concentration dennoch ab und das gleiche Verhalten zeigt die Schwefelsäure dem Glase 16^{III} gegenüber; zur Erklärung dieses auffälligen Verhaltens reichen aber die bisherigen Erfahrungen noch nicht aus. Andererseits wird das Glas 16^{III} von Wasser zwar stärker angegriffen als von Salzsäure, von dieser aber um so mehr, je concentrirter sie ist. Schon daraus geht hervor, dass die Salzsäure eine beträchtliche unmittelbare Wirkung diesem Glase gegenüber besitzt und dies wird durch den Augenschein bestätigt, da die mit 5-fach und 10-fach normaler Salzsäure behandelten Röhrenstücke aus diesem Glase stark getrübt erscheinen,

1) Die bei diesen Versuchen benutzten Röhren aus Glas 59^{III} zeigten eine nicht unerheblich höhere Angreifbarkeit als sonst an Glas 59^{III} beobachtet wird; sie entstammten vermuthlich einer zufällig etwas zu alkalireichen Schmelze.

was für die Kalkgläser, zumal nach Behandlung mit starken Säuren nicht beobachtet wurde.

Ein Vergleich des Glases 16^{III} mit dem oben erwähnten ihm etwa äquivalent zusammengesetzten Glase F zeigt, dass ausser dem hohen Kieselsäuregehalt auch die Natur der Basen bestimmend ist für die Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen Säuren. Das Verhalten der Silicate gegen die letzteren ist, wie wir somit sehen, ein sehr verschiedenartiges und mannigfache Uebergänge werden bei den einzelnen Gliedern dieser zahlreichen Körperklasse in der Angriffsweise bestehen, welche Säuren ihnen gegenüber entfalten. Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse würde gewiss Interesse bieten.

Anhang.

C. Einwirkung reiner Schwefelsäure auf Glas.

Nachdem wir im Vorhergehenden die Einwirkung der Säuren in wässriger Lösung auf Glas erörtert haben, empfiehlt es sich, auch diejenige reiner Säuren in Betracht zu ziehen. Unter diesen ist allein die Schwefelsäure hinsichtlich ihres Verhaltens dem Glase gegenüber von praktischer Bedeutung; man weiss, dass ein beträchtlicher Theil der zur Concentration der Schwefelsäure in der Technik dienenden Apparate aus Glas hergestellt wird. Dies würde nicht möglich sein, wenn reine Schwefelsäure das Glas in erheblichem Maasse angriffe. Aus der Uebersicht II geht nun hervor, dass dies wenigstens zunächst bei 100° nicht der Fall ist. Mehrfache Wiederholung der bezüglichlichen Versuche ergab, dass die sehr kleinen Gewichtsabnahmen, welche als die Folge der Einwirkung 100° heisser Schwefelsäure auf Gläser bemerkt wurden, nicht etwa von zufälligen Versuchsfehlern herrühren. Ob unter diesen Umständen der Angriff der Schwefelsäure auf die kleinen, in ihr noch vorhandenen Wassermengen zurückzuführen oder ihr selbst zuzuschreiben ist, entzieht sich vorläufig der Beurtheilung.

Um die Stärke der Einwirkung siedender Schwefelsäure auf Glas zu ermitteln, wurden Röhrenstücke aus den Gläsern B und C an Platindraht in Schwefelsäure gehängt, welche in geräumigen Kolben aus sehr gutem Glase 6 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten wurde. Die Gewichtsverluste, welche die Gläser bei dieser Behandlung erlitten, sind, auf 100 qcm Oberfläche bezogen, die folgenden:

Glas B 1,5 mg, Glas C 2,6 mg.

Aus diesen durch mehrfache Wiederholung der Versuche vollauf bestätigten Ergebnissen geht hervor, dass siedende Schwefelsäure Glas zwar angreift, aber erheblich schwächer als siedendes Wasser.¹⁾

Auch der Dampf der Schwefelsäure vermag auf Glas einzuwirken und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Da die Verbrennungsproducte von Steinkohlen wie von Leuchtgas stets nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelsäuredämpfen enthalten, so ist, wenn jene mit Glas in Berührung kommen, den letzteren Gelegenheit gegeben, die Silicate des Glases zu zersetzen. Dasselbe überzieht sich in Folge dessen mit einem weissen Beschlage von Alkalisulfaten, welche durch Wasser leicht zu entfernen sind.

Diese Sulfatbeschläge²⁾ sind bereits von Wöhler³⁾ beobachtet

¹⁾ Es ist bekannt, dass man bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung nur Kolben aus gutem Kaliglas mehrmals hintereinander verwenden kann (vergl. diese Zeitschrift **22**, 372) und es wird manchmal die Ansicht geäußert, dass das schnelle Unbrauchbarwerden weicherer Gläser dabei auf den starken chemischen Angriff zurückzuführen sei, welchen siedende Schwefelsäure auf diese Gläser ausübt. Da obige Versuche aber diese Annahme als unzutreffend darthun, konnte man daran denken, die genaunte Beobachtung auf die Entstehung von Ammoniumbisulfat zurückzuführen, von welchem Lachaud und Lepierre (Bull. de la soc. chim. de Paris [3], **7**, 603) gezeigt haben, dass es unter Alkalientziehung Glas vollständig zu zersetzen vermag. In der That übt reines Ammoniumbisulfat einen sehr starken Angriff auf Glas aus; als ein Rohr aus Glas C damit 6 Stunden bei etwa 320° in Berührung war, verlor es 105 mg auf 100 gcm. Lässt man jedoch eine einprocentige Lösung dieses Salzes in concentrirter Schwefelsäure auf Glas wirken, so wird dadurch die Stärke des Angriffs der letzteren nicht erhöht. Vielleicht ist daher der Grund für die bei Behandlung mit kochender Schwefelsäure hervortretende geringe Haltbarkeit mancher Gläser gar nicht auf chemischem, sondern eher auf mechanischem Gebiete zu suchen; weiss man doch, dass gerade gute Kaligläser starken und schnellen Temperaturschwankungen gegenüber besonders widerstandsfähig sind.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass geschmolzenes Kaliumbisulfat, welches sich ja nicht, wie Ammoniumbisulfat, mit den Alkalisilicaten des Glases umzusetzen vermag, auf dieses nicht stärker einwirkt als Schwefelsäure unter entsprechenden Bedingungen.

²⁾ Mit diesen Sulfatbeschlägen auf Gläsern sind andere nicht zu verwechseln, welche als Verwitterungsproducte auf Gläsern wiederholt beobachtet wurden. Wird nämlich bei der Glasbereitung Glaubersalz angewandt, so bleiben stets kleine Mengen von Alkalisulfat beziehungsweise -sulfid im Glase zurück (vergl. Pelouze, Comptes rendus **43**, 107 und Siegwart, Dingler's polyt. Journ. **205**, 51) und machen sich bemerklich, wenn die oberflächlichen Glasschichten verwittern.

³⁾ Vergl. C. Rieth, Zeitschrift f. Vermessungswesen **16**, 297.

worden, und wohl Jeder hat sie an Cylindern von Gaslampen schon gesehen; über ihre Entstehung sind wiederholt Vermuthungen ¹⁾ ausgesprochen worden, welche sich jedoch mit der obigen Erklärungsweise nicht decken. Die letztere lässt sich durch folgenden Versuch stützen: Ein Kolben aus Glas C wurde mit einer bei etwa 300° siedenden Flüssigkeit 6 Stunden über der freien Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt und erhielt dadurch über seine ganze Oberfläche hin einen deutlich sichtbaren Beschlag von Alkalisulfaten. Dieselben wurden durch Wasser abgespült und es zeigte sich, dass dadurch einer Oberfläche von 100 qcm 1,2 mg Alkali entzogen wurden. Eine weitere Stütze meiner Auffassung ist in der beträchtlichen Veränderung von Glasoberflächen zu erblicken, welche diese erleiden, wenn sie bei höherer Temperatur mit Schwefelsäuredämpfen in Berührung kommen. Durch die dabei bewirkte starke Alkalientziehung aus den Glasoberflächen wird eine grosse und nachhaltige Vermehrung der Widerstandsfähigkeit derselben erreicht. Die Versuchsreihen, welche diese Thatsache erweisen, werden demnächst ausführlich in der Zeitschrift für Instrumentenkunde mitgetheilt werden.

Die genannten Vorgänge können bei der Herstellung der Gläser während des Kühlverfahrens sich geltend machen, wenn Verbrennungsgase von Steinkohlen die Kühlöfen durchstreichen. Doch ist zu betonen, dass dies nur ausnahmsweise in der Technik stattfindet und bessere Gläser (besonders solche zu chemischem Gebrauche) häufig in Muffelöfen oder in solchen Flammöfen gekühlt werden, durch welche nur Verbrennungsgase von Holz, also Wasserdampf und Kohlensäure, hindurchziehen. In solchen Fällen findet aber eine Veränderung der chemischen Widerstandsfähigkeit der Gläser durch das Kühlverfahren nicht statt, wie durch besondere Versuchsreihen, welche ebenfalls an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden sollen, gefunden wurde.

Die vorstehenden und andere den gleichen Gegenstand behandelnden Untersuchungen lassen die folgenden allgemeinen Schlüsse zu. Für die gewöhnlichen zu Geräthen für chemischen Gebrauch verarbeiteten Kalkalkaligläser sowie für Bleigläser, welche nicht wesentlich bleireicher sind als die Bleikrystallgläser, gelten folgende Sätze:

¹⁾ Siegwart, Dingler's polyt. Journ. **205**, 51; Priwoznik, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 2204.

1. Der Angriff des Glases durch wässrige Säurelösungen ist nicht wesentlich abhängig von der Art und — innerhalb bestimmter Grenzen — von der Concentration der Säuren.

2. Der Angriff wässriger Säurelösungen auf Glas erfolgt nur durch das in ihnen enthaltene Wasser.

3. Die Mitwirkung der gelösten Säuren besteht nur darin, das in die Lösung übergehende Alkali zu neutralisiren.

4. Wässrige Säurelösungen greifen Glas schwächer an als reines Wasser.

Ausserdem ergaben sich folgende Sätze:

5. Sehr kalkreiche Gläser sowie bleireichere Flintgläser erfahren durch wässrige Säurelösungen einen sehr starken Angriff, welcher abhängig ist von der Art und Concentration der Säurelösungen.

6. Auf gewöhnliche Kalkgläser wirkt siedende Schwefelsäure schwächer ein als siedendes Wasser.

7. Schwefelsäuredämpfe greifen bei hoher Temperatur das Glas stark an, indem Beschläge von Alkalisulfaten entstehen und bewirken eine tiefgreifende Veränderung der Glasoberfläche.

Charlottenburg, den 25. October 1893.

Ueber die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser.

Von

F. Foerster.

(Untersuchung ausgeführt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Oberflächenveränderungen von Gläsern, welche unter dem Namen der Verwitterungserscheinungen zusammengefasst werden, sind wiederholt Gegenstand der Forschung gewesen, so haben sich Vogel und Reischauer¹⁾, Splittgerber²⁾, Warburg und Ihmori³⁾, Kohl-

1) Dingler's polyt. Journ. **152**, 181.

2) Dingler's polyt. Journ. **159**, 158.

3) Wiedemann's Annalen **27**, 481.