

griffen worden. Breithaupt hat ein Mineral von Ullersreuth bei Hirschberg im Voigtlande, welches dort als secundäres Product aus Wismuth und Wismuthglanz vorkommt, mit dem Namen *Bismutit* bezeichnet¹⁾. Ich würde nicht anstehen, den von mir untersuchten Wismuthspath, trotz Abweichungen in einigen Eigenschaften (z. B. des spec. Gewichts, welches nach Breithaupt nur bis 7,0 geht) damit zu vereinigen, wenn der Bismutit nicht, nach Plattners Angabe, nur äusserst wenig Wasser und ausserdem Schwefelsäure enthielte, wiewohl es sehr wahrscheinlich ist, dass der Hauptbestandtheil von Breithaupt's Bismutit die von mir untersuchte Verbindung seyn möchte.

VI. Ueber Entglasung; von D. C. Splitgerber.

Da ich Gelegenheit hatte über diesen Gegenstand mehrere Erfahrungen zu sammeln und Versuche zu machen, welche mir besonders in Rücksicht auf ähnliche Vorkommen im Obsidian und in den Schlacken nicht uninteressant zu seyn scheinen, so erlaube ich mir hier einige Mittheilungen darüber, welche die Ansicht von Fournet bestätigen, dass man unkrystallinische und krystallinische Entglasungen zu unterscheiden hat, und dass beide das Resultat der Ausscheidung von verschiedenen neuentstandenen Verbindungen sind, deren Bildung durch verschiedene Temperaturgrade und deren Dauer bedingt werden.

Dasjenige Glas, welches viel Thonerde und Kalkerde enthält, wie z. B. das gewöhnliche grüne, ist am meisten zur Entglasung geneigt und nimmt am leichtesten ein krystallinisches oder strahliges Gefüge an (Ein ausgezeichnetes Stück befindet sich im Besitz des Hrn. H. Rose und stammt vom Hamburger Brande.). Ich wandte jedoch gewöhnlich reineres Glas an, welches zuerst mit Sand umgeben in Tiegeln gepackt einem andauernden Feuer ausgesetzt wurde;

1) Pogg. Ann. Bd. 53, S. 627.

doch gab dies kein reines Resultat, und war dabei nur zu bemerken, daß um das Natronglas eine weit größere Rinde Sand anhaftete, als um das daneben befindliche Kaliglas, wegen der größern Flüssigkeit des ersteren bei gleichem Hitzgrad. Zweckmäßiger war es Glasstücke in einem thönernen Gefäß zu oft wiederholten Malen einem achtstündigen Feuer auszusetzen, welches übrigens kaum bis zur Weißglühhitze stieg und welche dann jedesmal mit dem Ofen erkalteten. Das dazu genommene Glas war gewöhnliches Spiegelglas und bestand nach der Analyse aus:

61,30 Kieselerde, worin 31,82 O.		
21,52 Kali	4,26	} $7,64 \times 4 = 30,46$
11,63 Kalkerde	3,30	
1,20 Beioxyd	0,08	
1,35 Thonerde	0,63	
		$\times 2 = 1,26.$

Beim ersten Erwärmen war keine Veränderung zu bemerken und das Glas nahm nur die Form des Gefäßes an, welches mit Kreide ausgestrichen war, deren entweichende Kohlensäure oft Blasen darin veranlaßten, welches anzeigt, daß dieselbe erst vertrieben wird, wenn das Glas schon sehr flüssig ist. Erst nach dem zweiten Aufwärmen bemerkt man eine geringe Entglasung an der ganzen Außenseite des Glasstücks, welche bei jeder Wiederholung des Erwärmens zunimmt und endlich eine vollkommen undurchsichtige Masse giebt; doch bemerkt man dabei keine krySTALLINISCHE Structur (auch im Polarisations-Apparat untersucht deutet nichts darauf hin), sondern nur eine von außen nach innen zunehmende Trübung, bis endlich das Glas in eine porcellanartige Masse verwandelt ist, in welcher sich nach außen zu eine schichtenweise Zunahme der Entglasung angedeutet findet, was jedoch nach innen zu sich verliert, wie auch der Bruch nach der Oberfläche zu eben, nach dem Innern aber feinsplittrig ist, wogegen der muschlige Bruch des Glases aber ganz mit dessen Durchsichtigkeit verschwunden ist, so wie der Glasglanz sich in Wachsglanz verwandelt hat.

Bei diesen sowie bei den übrigen Entglasungsversuchen ist wohl eine, wenn auch nur geringe Veränderung der chemischen Zusammensetzung nicht zu vermeiden, nämlich die Verflüchtigung einer geringen Menge des im Glase enthaltenen Alkalis.

So verlor ein in einen tarirten Platintiegel gelegtes Glasstück von 1,236 Grm. nach dreimaligem Aufwärmen in einer achtstündigen starken Rothglühhitze 0,005, also nur 0,404 Proc., wobei es sich, wie oben erwähnt, verändert hatte; doch war die völlig entglaste Rinde nur erst dünn, die Masse aber schon durch und durch getrübt und der muschlige Bruch hatte sich verloren. Bei dieser unkrystallinischen Entglasung fand sich, daß das specifische Gewicht des durchsichtigen Kaliglasses, welches 2,571 ist, geringer geworden, nämlich nach einem Durchschnitt von zwölf Wägungen auf 2,562 heruntergegangen war. Das Zerfallen der ursprünglichen Zusammensetzung des Glases in andere undurchsichtige Verbindungen ist ohne Zweifel die Ursache der auffallend physikalischen Veränderung, und obgleich es möglich ist, daß dieß Zerfallen durch jenen kleinen Verlust an Alkali eingeleitet wird, da es immer von außen nach innen vor sich geht ¹⁾: die directe Veranlassung des Undurchsichtigwerdens ist es aber bei seiner Geringfügigkeit gewiß nicht, da man durchsichtiges Glas mit geringern Alkaligehalt darstellen und übrigens auch die entglaste Masse ohne weitem Zusatz zu gutem Glase wieder umschmelzen kann; die Ursache ist wie gesagt vielmehr in einer Umlagerung der Atome zu andern undurchsichtigen aber nicht immer krystallischen Verbindungen in der erweichten Masse zu suchen ²⁾, während dieß beim schnelleren Erkalten im Glase verhindert wird.

1) Wie dieß übrigens auch beim geschmolzenen Zucker schnell, beim weißen Arsenikglase aber sehr langsam bei derselben Temperatur, ohne eine chemische Veränderung geschieht und wobei nur eine Veränderung des Aggregatzustandes angenommen wird.

2) Oder nach Graham (Ann. Bd. 48, S. 348) in einem Verlust an chemisch gebundener Wärme.

Auf eine andere Art wurde ferner ein sehr auffallend entglastes Natronglas erhalten, als ein Gemenge von

100	Thle.	Kieselerde
50	-	reiner zerfallener Soda
25	-	zerst. Kalkerde

in einem kleinen Tiegel in einen Spiegelglas-Schmelzofen eingelegt worden, und nachdem es zu gutem Glase geschmolzen, mit dem Ofen, da die Schmelzperiode beendet war, sehr langsam erkaltete, so daß derselbe nach zwei Monaten beim Eröffnen noch so warm im Innern gefunden wurde, daß man nicht mit bloßen Händen hineinkriechen konnte. Auf diesem Tiegel, dessen Inhalt durch die ungleiche Zusammenziehung des Thons und Glases in viele Stücke zersprungen war, hatte sich auf dem guten Glase eine undurchsichtige 6 bis 7 Millm. dicke fein unebene Kruste gebildet, welche einen theils ebenen, theils splittrigen Bruch und Wachsglanz auf demselben hat, und beim ersten Anblick keine Krystallisation zeigt, nach der Oberfläche hin zur Hälfte undurchsichtiger und ganz porcellanartig, nach unten aber weniger undurchsichtig und weiß ist, welche beide Schichten sich nicht trennen lassen, sondern wolkenartig in einander übergehen, wogegen die untere Schicht nierenförmig in das vollkommen durchsichtige Glas hineinhängt, aber scharf davon geschieden ist und sich auch mechanisch leicht davon trennen läßt. Der Unterschied dieser beiden undurchsichtigen Schichten besteht nun darin, daß man in der obern, wiewohl mit einiger Mühe mittelst der Lupe, eine Zusammenhäufung von ganz kleinen Krystallen bemerkt, die aber in der nur schwach durchscheinenden Masse fast ganz verschwinden. Man hat also hier eine unkrystallinische und krystallinische Entglasung zusammen, bei welcher die feinen Krystalle sich wohl erst später in der undurchsichtigen Masse gebildet haben, da sie nur einen Theil derselben erfüllen. Das specifische Gewicht des Glases fand ich bei 13° R. 2,485, das der Kruste 2,503, letztere also um ein Geringes schwerer, doch dieß bei allen Wägun-

gen ganz constant, welches wohl auf die darin stattgefundene Krystallisation deutet, nach der Erfahrung, daß dieselbe Masse im amorphen Zustand leichter ist, als im krystallinischen, obgleich sie es hier nicht ganz geworden ist, während dagegen oben gefunden wurde, daß das noch ohne eine Spur von Krystallisation entgaste Kaliglas eher etwas specifisch leichter geworden war.

Trotz des auffallenden physikalischen Unterschiedes dieses Glases und seiner Kruste in Hinsicht der Durchsichtigkeit, der Farbe und des Bruches, so geben die Analysen, welche öfter wiederholt worden sind, keinen bedeutenden Unterschied zwischen beiden, und weichen diejenigen derselben Masse oft ebenso viel von einander ab; auch kann der auffindbare chemische Unterschied wohl nur in einer Differenz des Natrongehalts hier bestehen, insofern davon mehr auf der Oberfläche verdampft ist. Diefes Glas, welches nach der oben angegebenen Zusammensetzung aus

100,00 Kieselerde
29,29 Natron
14,07 Kalkerde

hätte bestehen müssen, gab bei der Analyse des durchsichtigen Theils:

75,73 Si, worin	39,35 O, oder	100 Si
13,18 Na	3,40	17,40 Na
9,58 Ca	2,70	12,65 Ca
1,51 Al	0,70	1,99 Al
	<u>6,8</u>	<u>6</u>
	$6,8 \times 6 = 40,8.$	

wobei also 11,89 Theile Natron sich verflüchtigt haben, oder auf 100 Theile des angewandten Natrons 40 Th., und der Sauerstoff der Kieselerde ungefähr das Sechsfache desjenigen der übrigen Bestandtheile beträgt. Ebenso verhält es sich mit der entglasten Kruste, deren Analyse gab:

76,27 Si, worin	39,63 O, oder	100 Si
13,06 Na	3,37	17,12 Na
9,32 Ca	2,66	12,21 Ca
1,35 Al	0,63	1,77 Al
	$6,66 \times 6 =$	39,96

also 0,12 oder bei 100 Kieselerde 0,28 weniger Natron als das darunter befindliche Glas. Noch ist zu bemerken, daß die Kruste sich sehr leicht in wässriger Flusssäure auflöst, während das Glas nur sehr schwer davon angegriffen wird; mit Salzsäure gekocht verlor das Glaspulver 0,47 Proc., das der Kruste 1,01 Proc., welches anzeigt, daß die undurchsichtigen Verbindungen viel leichter zersetzbar, als wie sie im durchsichtigen Glase enthalten sind, denn beide Massen besitzen wohl eine ziemlich gleiche procentische, aber ungleiche atomistische Zusammensetzung.

Der Vergleichung wegen hatte ich zugleich mit und neben diesem Natronglase einen Tiegel mit Kaliglas, zusammengesetzt aus:

100 Th. Kieselerde
60 Th. Pottasche
35 Th. zerfallener Kalkerde,

jener langsamen Erkaltung ausgesetzt, welches aber vollkommen gut und durchsichtig geblieben war und keine Spur einer Entglasung zeigte.

Ein ander Mal, als ein aus:

100 Kieselerde
50 reiner zerfallener Soda
12½ zerfallener Kalkerde

geschmolzenes Glas in einem kleinen Ofen abkühlte, welches schon nach zehn Tagen der Fall war, fanden sich aus dem guten Glase rundliche undurchsichtige weisse Körner ausgeschieden, welche theils auf der Oberfläche wie Tropfen erschienen, theils in der Glasmasse, einige wenige aber auf dem Boden des Tiegels befindlich waren, so daß

man annehmen kann, daß sie an der Oberfläche gebildet und sich dann heruntergesenkt haben. Die meisten dieser ungefähr 2 Mlln. großen Körner hatten sich anders als die Glasmasse zusammengezogen und waren ringsum durch einen Sprung von derselben getrennt, oder wenn dies nicht der Fall war, zeigten im Apparate um diese undurchsichtigen Körper herum regelmäßige Polarisations-Erscheinungen, welche in einem schwarzen Kreuz oder einem weissen und schwarzen Ringe bestanden, die Spannung im Glase an. Eine krystallinische Structur war aber an den Körnern selbst nicht zu bemerken, sondern sie erschienen im Innern porcellanartig, und kaum findet man bei einigen jener Tropfen an der Oberfläche ein strahliges Gefüge angedeutet. Man kann nun annehmen, daß die vorher beschriebene Kruste aus einer größern Zusammenhäufung von solchen Körnern entstanden ist, welche bei der langsamen Abkühlung Zeit gehabt hat sich zu bilden, sowie die feinen Krystalle darin.

Dem bisher Vorgetragenen schließt sich der folgende Befund wohl passend an: in einer unreinen grünlichen aber durchsichtigen Glasmasse oder vielmehr Glasschlacke, welche auf dem Boden eines Glasofens zusammengeflossen war, hatten sich nämlich undurchsichtige weisse linsenförmige Körner ausgeschieden, welche, näher betrachtet, deutlich die Tendenz zu einer regelmäßigen Krystallbildung zeigen, die aber durch die Zähigkeit der Masse gehemmt worden, indem es sechsseitige Täfelchen und zwar häufig zwei symmetrisch verwachsen sind, welche aber keine scharfen Kanten und Seiten haben.

In einer im Besitz des Hrn. H. Rose befindlichen wohl bleihaltigen Glasschlacke, welche derselbe von Hrn. Faraday erhalten, sah ich ganz ähnliche aber viel schärfer und größer ausgebildete sechsseitige Krystalle, welches wohl berechtigt anzunehmen, daß diese Masse viel leichtflüssiger als die obige war.

Die von jenen Krystallen gemachte Analyse gab:

69,34	Si	worin	36,00	O.
13,94	K		2,36	} $5,57 \times 6 = 33,42$
11,31	Ca		3,21	
5,41	Al		2,52	
				<u>2,52</u>
				35,94.

Das reine Glas hat hierbei also viel von seinem Alkali verloren und viel Thonerde aufgelöst. Die Analyse, welche Dumas von krystallisirtem Glase gemacht hat und welche giebt:

68,2	Si	worin	35,46	O.
14,9	N		3,81	
12,0	Ca		3,43	
4,9	Al		2,28	

stimmt auf dem ersten Anblick damit überein, obgleich das Alkali verschieden ist, sehr wenig dagegen diejenige von Kersten.

Eine fernere Art Entglasung zu erhalten, wobei eine Krystallisation sich deutlich zeigte, bestand darin, daß nachdem das Glas gut geschmolzen war, 5 bis 6 Stunden lang nicht weiter geschürt wurde, wodurch die Temperatur des Schmelzofens bedeutend sank und dann aus mehreren Glasmischungen sich feine nadelförmige Krystalle ausschieden, welche Aehnlichkeit mit Schneeflocken hatten, die aber alsbald wieder verschwanden und sich auflösten, so wie man das Feuer verstärkte; zuweilen wurde auch die ganze Masse dabei weiß, undurchsichtig und steif, doch bei erhöhter Hitze wieder durchsichtig und flüssig.

Diese Erscheinung habe ich nur bei kalkhaltigem Glase erhalten, wie z. B. bei den folgenden Sätzen:

100 Th.	Kieselerde	40 Th.	Soda	10 Th.	kohlens. Kalkerde
100 -	-	45 -	-	15 -	-

wogegen sich Glas aus 100 Kieselerde 45 Soda und 10 Kalkerde bei Verringerung der Hitze nicht trübte.

Das mit Pottasche bereitete Glas verträgt in dieser Hinsicht einen bei weitem größern Zusatz von Kalkerde, denn

Glas aus 100 Th. Kieselerde, 50 Th. Pottasche und 50 Th. kohlsaurer Kalkerde wurde nicht trübe, wohl aber mit 60 Theilen Kalkerde, ebenso wurde solches aus 100 Th. Kieselerde, 60 Th. Pottasche und 50 kohlsaurer Kalkerde bei der Abkühlung trübe, nicht aber bei der Zusammensetzung von 100 Th. Kieselerde mit 60 Th. Pottasche und 40 Th. kohls. Kalkerde. Es hängt bei diesen Versuchen natürlich viel davon ab, bis zu welchen Punkt die Abkühlung stattfindet, auch sind dieselben fortzusetzen.

Es dürfte hier der Ort seyn, noch einige Beobachtungen über Schmelzversuche anzuschließen, um zu zeigen, daß der Verlust an Alkali durch Verdampfung von mehreren zusammenwirkenden Umständen abhängig ist, nämlich von der Zusammensetzung der Masse, vom Hitzgrade und von der Dauer desselben.

Eine Schmelzung von 100 Th. Kieselerde und 50 Th. reiner zerfallener Soda also von 100 $\ddot{\text{Si}}$ und 29,29 $\ddot{\text{N}}$ hatte ein ziemlich gutes durchsichtiges Glas gegeben, welches aber an der Luft etwas beschlug und dessen spezifisches Gewicht bei 14° R. 2,386 war. Die Analyse gab 79,68 $\ddot{\text{Si}}$ und 20,32 $\ddot{\text{Na}}$ oder 100 $\ddot{\text{Si}}$ und 25,5 $\ddot{\text{Na}}$, worin der Sauerstoff der Kieselerde beinahe das Achtfache der Base beträgt und es hatten sich also 3,79 Theile Natron verflüchtigt; das sind beinahe 13 Proc.

Zur Vergleichung untersuchte ich ein Glas, welches aus 100 Th. Kieselerde und 50 Th. reiner Pottasche, also aus 100 $\ddot{\text{N}}$ und 34,04 $\ddot{\text{K}}$ zusammengeschmolzen worden, welches aber viel schlechter als das vorige Sodaglas war, aus der Luft stark Feuchtigkeit anzog und mit der Zeit gänzlich undurchsichtig wurde und verwitterte; es hatte ein spezifisches Gewicht von 2,372, löste sich leicht in wässriger Flusssäure auf und bestand aus 76,79 $\ddot{\text{Si}}$ und 23,21 $\ddot{\text{K}}$ oder 100 $\ddot{\text{Si}}$ und 30,22 $\ddot{\text{K}}$, worin der Sauerstoff der Kieselerde also beinahe das Zehnfache der Basen ist; es haben sich 3,82 Theile Kali verflüchtigt, das sind 11,2 Proc. des verwendeten.

Da der bei beiden Schmelzen angewandte Hitzgrad als gleich angenommen werden kann, so bestätigt sich, daß das Natron leichter als das Kali verdampft.

Ein Glas, aus 100 Th. Kieselerde, 45,5 zerfallenem Soda und 12,72 Th. zerfallenem kohlensauren Kalk geschmolzen, also aus:

100 Si
26,6 Na
7,06 Ca

gab bei der Analyse:

78,78 Si oder 100 Si
15,96 Na 20,2 Na
5,26 Ca 6,6 Ca;

es waren also 6,4 Theile Natron verdampft, das sind 24 Proc., welcher Verlust offenbar durch den Zusatz der Kalkerde veranlaßt ist, welche das Alkali durch seine gröfsere Feuerbeständigkeit verdrängt hat. Der Sauerstoff der Kieselerde beträgt hier über das Siebenfache der beiden Basen, welches man wohl als ein Sexsilicat ansehen kann, in welchem sich noch mehr Kieselerde aufgelöst hat.

Hiermit ist noch die oben angeführte Analyse des Glases zu vergleichen, welches bei der langsamen Abkühlung auf der Oberfläche entglast war, und durch die länger andauernde Hitze verbunden mit dem doppelten Kalkgehalt 40 Proc. Natron und darüber verloren hatte und ein Sexsilicat war.

Diese Versuche geben auch in technischer Beziehung einigen Aufschluß über die Vorgänge beim Glasschmelzen, und zeigen wie andere Verhältnisse man im Glase als im Satze hat.

