

41992.-

BEITRÄGE  
ZUR  
**CHEMIE DES GLASES.**

(BARYTGLAESER. ENTGLASUNG.)

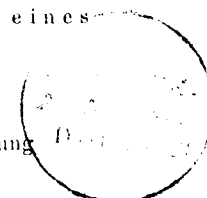
Eine mit Genehmigung  
einer Hochverordneten physiko-mathematischen Facultät  
der Kaiserl. Universität Dorpat  
behufs Erlangung der Würde eines

**Doctors der Chemie**

öffentlich zu vertheidigende Abhandlung

von

Mag. chem. H. E. Benrath.



**Dorpat.**

Druck von C. Mattiesen.

1871.

50211

## Vorwort.

Gedruckt mit Genehmigung der physico-mathematischen Facultät  
an der Universität zu Dorpat.

N<sup>o</sup> 51.

Professor Dr. C. Grewingk,  
d. Z. Decan der physico-mathematischen Facultät.

D42640

Als ich vor längerer Zeit die den Anfang des synthetischen Theils vorliegender Studie bildenden Versuche unternahm, war das mir vorschwebende Ziel, Einsicht zu gewinnen in die Rolle, welche der Baryt in der Glasindustrie spielen könne. Unvorhergesehene Erscheinungen lenkten die Aufmerksamkeit von dem zunächst rein praktischen Ziele ab, und ein Verfolgen derselben führte sie auf die theoretisch wie praktisch gleich interessante Frage über das Wesen der Entglasung, eine Frage, in Betreff deren bekanntlich an einzelnen Beobachtungen, sowie an Meinungen und Ansichten kein Mangel, wol aber ein sehr fühlbarer, an sachlicher Begründung der gegebenen Erklärungen.

Auf dem meines Wissens bisher unbetretenen Wege theilweiser Zersetzung der fraglichen Masse einschreitend, gelangte ich zu Resultaten die eine, nicht nur hypothetische Beantwortung zu fördern, geeignet erschienen. Den eingeschlagenen Weg zur Zeit weiter zu verfolgen, war mir, ausserhalb der wissenschaftlichen Sphäre liegender Hindernisse wegen, nicht möglich, und musste daher die, durch die für eine derartige Untersuchung nur allzubeschränkten Mittel eines kleinen Privatlaboratoriums, in

die Länge gezogene, Arbeit abgebrochen werden. Ohne die freundliche Aushilfe meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. C. Schmidt's in Dorpat, namentlich in Betreff der erforderlichen Literatur, hätte sie überhaupt nicht zu Stande kommen können, und fühle ich mich daher gedrungen, ihm meinen verbindlichsten Dank hiemit auszusprechen.

Die Arbeit der Oeffentlichkeit übergebend, bitte ich die Fachgenossen um gütige Beachtung, und scharfe, sachliche Kritik.

d. V.

Glashütte Lisette bei Dorpat  
im Mai 1871.

## Einleitung.

Bereits am Schlusse der zwanziger Jahre unseres Jahrhunderts finden wir, während die sonstige Technik von der Verwerthbarkeit der Barytsalze für industrielle Zwecke noch nichts wusste, den Schwerspath auf einer Französischen Glashütte practisch mit gutem Erfolge verwandt, so wie von wissenschaftlicher Seite auf den kohlen-sauren Baryt, als für diesen Zweig der Industrie von Interesse, hingewiesen; dennoch müssen die Fälle, in denen Barytsalze bisher auf Glashütten ausgedehntere Anwendung gefunden, als höchst vereinzelte bezeichnet werden, und selbst wo solches geschehen, tritt eine auffallende Thatsache merkwürdig hervor. Während wir nämlich in den ersten Nachrichten, die über Verwendung des Baryts vorliegen, diesen an der ihm im Glase gebührenden Stelle, als Vertreter des Kalks, finden, hat eine spätere Zeit, sei es aus oeconomischem Interesse, sei es in Folge der bereits von Foureroy betonten Verwandtschaft des Baryts mit den Alkalien, ihn, auf der Hütte, als Alkali zu fassen beliebt, obschon gerade hier sein dem Kalk analoges Verhalten, schon in dem Umstande hervortreten musste, dass durch einen gesteigerten Gehalt an Alkali die Gläser leichtschmelzbar werden, während bei Barytüberschuss die Schwerschmelzbarkeit derselben rasch zunahm.

Wie aus der nachstehenden Zusammenstellung der einschlagenden Literatur hervorgeht, hat Doebereiner, aber auch nur er, den Baryt in seiner Eigenschaft als Erde bewusst seinem Glase einverleibt. Seine, die erste hieher gehörige, Notiz

findet sich einer kurzen Besprechung des von ihm hergestellten Cölestinglases angeschlossen, und heisst es daselbst:\*)

„Hiebei sei es noch angezeigt, dass ich auch, jedoch nur auf mikrochemischem Wege, Barytglas aus

1 Atom kohlsauren Kali	=	70	Gewthe
1 „ „ Natron	=	54	„
1 „ „ Baryt	=	99	„
14 Atomen Kieselsäure	=	224	„

dargestellt habe, das von der reinsten Klarheit, und so hart war, dass seine scharfen Kanten Fensterglas ritzen.“

Aus dem Döbereinerschen Gemenge berechnet sich die Zusammensetzung seines Glases somit als die folgende:

Kieselsäure .	59,3
Baryt . . . .	20,0
Natron . . .	8,2
Kali . . . . .	12,5
S . . . . .	100,0 %

und liegt mithin zwischen denen der Silicate

KO, NaO, BaO 6 SiO <sup>2</sup>	und	KO, NaO, BaO 9 SiO <sup>2</sup>
Kieselsäure . . .	54,0	. . . . . 63,6
Baryt . . . . .	22,7	. . . . . 18,0
Natron . . . . .	9,3	. . . . . 7,3
Kali . . . . .	14,0	. . . . . 11,1
S . . . . .	100,0	. . . . . 100,0 %

der des ersten derselben ziemlich nahe.

Während Döbereiner seine Versuche mit kohlsaurem Baryt in kleinstem Maassstabe ausführte, verschmolzen 2 Hütten in der Nähe von Valenciennes (französisch-belgische Grenze,

\*) Poggendorffs Ann. 15, (1829) 242.

\*\*) Der Bequemlichkeit des technischen Publicums wegen, hielt ich es, da die neuere Aequivalentbezeichnung in die technische Literatur noch nicht allgemein eingedrungen, für geraten, das alte Sauerstoffäquivalent 0 = 8 bei den Formeln zu benutzen. Somit: K = 39,1; Na = 23; Ba = 68,5; Ca = 20; Al = 13,7; C = 6; J = 14; S = 16.

zwischen Arras u. Namur) in regelmässigem Betriebe Schwerspath, ohne ihn als solchen zu kennen\*), und fanden, dass das mit diesem „Spath“ geschmolzene Glas dichter, gleichartiger, leichter schmelzbar und dennoch leichter zu verarbeiten war, als das gewöhnliche. Pelouze und Baudrimont fanden bei Versuchen, zu denen sie Gemenge von 3 Aeq. Glaubersalz, 1 Aeq. Schwerspath, mit 4 Aeq. Kohle, und einer Sandquantität, deren Grösse sie verschweigen, verwandten, das resultierende Glas dem Bleiglas, sowol was Bearbeitbarkeit, als was Glanz betrifft, sehr ähnlich.

So wenig nun auch die vorstehenden Angaben im Ganzen bieten, so sind sie doch allem Anscheine nach die Quellen aus denen, ohne sie zu nennen, mancher spätere Autor seine Angaben über das Verhalten des Barytglases geschöpft, so z. B. Hartmann (Handbuch der Thon- und Glaswaarenfabrication. Berlin 1842) der nicht mehr, als das oben Verzeichnete anzugeben weiss.

Ein paar neue Angaben finden sich bei Péligré. In seinen „XII leçons sur l'art de la verrerie“\*\*) führt er als Beispiel für alkalifreies Glas ein Barytkalkglas auf, welches versuchsweise in S. Gobin hergestellt, und gut gelungen sei. Die von Péligré angegebene procentische Zusammensetzung dieses Glases:

Kieselsäure . . .	46,5
Kalk . . . . .	6,3
Baryt . . . . .	47,2
S . . . . .	100,0

über das jede nähere Angabe fehlt, entspricht annähernd derjenigen eines Silicates 2 BaO, CaO 6 SiO<sup>2</sup> welches erforderte:

\*) Baudrimont und Pelouze: Erdmanns Journ. 17, 262 nach Journ. de chim. medic. 1830 Mai.

\*\*) Ann. du Conservat. 2 (1862) 441-552.

Kieselsäure . . .	49,8
Kalk . . . . .	7,8
Baryt. . . . .	42,4
S . .	100,0

Seine Ansicht über die Bedeutung des Baryts für die Glasindustrie aussert Pélignot l. c. wie folgt: „Der Baryt hat auf mehreren Hütten in Form des künstlichen kohlensauren Salzes Anwendung gefunden, und ist es möglich, dass diese Substanz mit der Zeit sich einen Platz in der Reihe der Flussmittel erwirbt. Sie kann als solches die Pottasche oder Soda mit Vortheil ersetzen, und ist, im Grossen hergestellt, billiger, als die Alkalien.“

Weitere, wenn auch nicht viel umfassendere Angaben bietet dann P. Flamm's „Verrier du XIX siècle“ (Paris 1863). Es heisst daselbst, p. 51, nachdem zunächst die Aeusserungen Pélignot's reproducirt:

„Auch der Schwerspath findet in der Glasfabrication vielfach Verwendung. In grossen Quantitäten dem Gemenge zugefügt, bewirkt er ein fettiges Aussehen des Glases, und lässt dasselbe gegen Ende der Arbeitszeit körnig werden. Man kann ohne Gefahr bis zu 15 Thle Schwerspath auf 100 Sand dem Gemenge zusetzen, und dafür den Glaubersalzgehalt um 7 Thle verringern.“

Bei einem, im weiteren Verlaufe seines Werkes gegebenen, Gemengerecept ist dann diese Substitution, die übrigens, wie ersichtlich, dem Aequivalentverhältnisse nicht entspricht practisch durchgeführt, während gleich darauf das Döbereiner'sche Gemenge auf 100 Thle Sand umgerechnet, als Crownglasgemenge aufgeführt wird.

Ungeachtet der Unbrauchbarkeit dieser ältesten Composition für Herstellung eines auch nur mässigen Ansprüchen in Bezug auf Resistenz gegen chemische Agentien genügenden Glases, hat Herr Dr. N. Gräger in seiner „Umarbeitung“ von Leng's Glasfabrication\*) dieselbe, mit 2 multiplicirt, wieder aufgeführt.

\*) Gräger: Handbuch des Glasfabrication (Weimar 1868).

Bontemps\*) der, was Kenntniss der Praxis und Literatur des Glashüttengewerbes betrifft, unzweifelhaft bedeutendste Autor auf dem Gebiete dieser Industrie, stellt der Verwendung des Baryts für den in Rede stehenden Zweck keine günstige Prognose. Er ist der Ansicht, es sei nur das kohlensaure Salz zu weissem Glase verwendbar, und dieses, bei dem hohen Atomgewichte das ihm eigen, zu theuer.

Endlich wären hier einige von Jeanne in Paris\*\*) angeblich zur Fabrication von Flaschen und Fensterglas verwandte Gemenge anzuführen, doch nur, um vor ihnen zu warnen. Beispielsweise soll aus dem folgenden ein zu diesen Zwecken brauchbares Glas resultiren:

Sand . . . . .	55 Thle
Schwerspath .	100 „
Glaubersalz. .	200 „
Kohle . . . . .	8,2 „
Kaolin. . . . .	6,6 „
Kalkstein . . .	1,6 „
	-----
	371,4 !!

Noch sei es gestattet, ehe ich zu meinen Schmelzversuchen übergehe, ein paar Gemengevorschriften zu besprechen, die mir nicht ohne Interesse erscheinen.

Nach einer mir durch meinen Freund, Herrn Civilingenieur C. Nehse in Prag gewordenen brieflichen Mittheilung, verschmilzt die Verrerie de St. Juste sur Loire (Rive de Gier) zu einem patentirten barythaltigen Feldspath-Glase das folgende Gemenge, und erlangt damit gute Resultate:

Sand . . . . .	100 Thle
Feldspath . . . .	106 „
kohlens. Baryt .	106 „
kohlens. Kalk .	76,5 „

\*) Guide du verrier (Paris 1868).

\*\*) Industriezeitung 1868 p. 519 nach Moniteur scientif. 1868 p. 1042.

Bringt man den Feldspath dieses Gemenges mit einer Durchschnittszusammensetzung wie die des Orthoklas:

Kieselsäure . . .	65,5
Kali . . . . .	16,5
Thonerde . . . .	18,0
S . . . . .	100,0

in Rechnung, so ergibt sich, als annähernde Zusammensetzung des aus obigem Gemenge zu gewinnenden Glases, die folgende:

Kieselsäure . . . .	50,0
Kali . . . . .	5,3
Baryt . . . . .	24,9
Kalk . . . . .	12,8
Thonerde . . . . .	7,0
S . . . . .	100,0

Vereinzelte Angaben über Gemenge, wie vereinzelte Glas-Analysen, haben im Allgemeinen kein theoretisches Interesse, sie gewinnen solches aber, wenn sich ein Zusammenhang mit anderen, verwandten, Angaben erkennen lässt, wenn ein bestimmtes, festes Ziel bei der Composition verfolgt wurde. Solches ist bei dem in Rede stehenden Gemenge entschieden der Fall gewesen, und es scheint mir daher ein detaillirteres Eingehen auf die Zusammensetzung dieses Glases hier geboten.

Der angeführte Satz von St. Juste erweist sich als ein Versuch von der durchschnittlichen Zusammensetzung weichen Kali-Kalkglases ausgehend, ein ähnliches glänzenderes Product billiger zu stellen, wie solches aus nachstehender Berechnung unzweifelhaft hervorgeht:

Das Gemenge von St. Juste ergibt:

100 Thle Sand, entsprechend Kieselsäure . . . . .	100
106 „ Feldspath „ „ . . . . .	69,4
	Kieselsäure . . . 169,4
106 Thle Feldspath, entsprechend Kali . . . . .	17,5
106 „ kohlens. Baryt, aequiv. 82,3 Baryt aequiv. Kali	50,5
	Kali . . . . . 68,0

106 Thle kohlen-saurer Kalk, aequiv. Kalk . . . . . 42,5

106 „ Feldspath entsprechend Thonerde . . . 19,0

Von der, wie bereits erwähnt sehr verbreiteten Ansicht ausgehend, dass der Baryt im Glase das Alkali zu ersetzen vermöge, hat somit der Anordner obigen Gemenges den einen Theil seines Alkalis aus dem Feldspath zu entnehmen, den anderen durch Baryt zu ersetzen versucht, und nun ein Glas mit gleichen Aequivalenten Alkali und Kalk imitirt (Verhältniss von  $\frac{\text{Kali}}{\text{Kalk}}$  im obigen Glase =  $\frac{160}{100} \frac{\text{KO}}{\text{CaO}} = \frac{164}{100}$ ). In Folge der falschen Stellung des Baryts ist er aber genöthigt gewesen, an Stelle eines dreifachen Silicats, wegen zu grosser Schwermelzbarkeit eines solchen, nur ein doppeltes ( $\text{RO} 2 \text{SiO}^2$ ), ein Analogon des oben erwähnten Péligotschen Baryt-Kalkglases, zu wählen.

Ebenfalls durch Vermittelung Herrn Nehs's erhielt ich die Gemengeangabe für ein barythaltiges Bleiglas, dass von P. Regout in Maastricht auf Press-Flintglas verarbeitet wird.

Gemenge:	berechnete Zusetz. d. Glases:
Sand . . . . 300 Thle	Kieselsäure . . . 61,9
Pottasche . 80 „	Kali . . . . . 11,3
Salpeter . . 10 „	Baryt . . . . . 6,3
Witherit . . 40 „	Kalk . . . . . 4,5
Kalkstein . 40 „	Bleioxyd . . . . 16,0
Mennige . . 80 „	S . . . . . 100,0

Aequiv. in  $\frac{\text{KO}}{14,9}$

So „complicirt“ nun auch diese Zusammensetzung erscheint, so ergibt sich bei näherer Betrachtung, dass wir es wieder mit einem Kali-Kalk-Glase zu thun haben, in dem, und zwar hier nach Aequivalentverhältnissen, ein Theil des Kalis durch Baryt, und ein Theil des Kalkes durch Bleioxyd ersetzt worden.\*) Die der Zusammensetzung dieses Glases entsprechende Formel wäre, von der Formel  $6 \text{KO}, 6 \text{CaO} 36 \text{SiO}^2$

\*) In Betreff solcher Substitutionen bei „Halbkristall“ siehe meine „Constitution des Bleikrystals“ Polytechn. Centralbl. 34 (1868) 602.

abgeleitet: 4 KO, 2 BaO, 3 CaO, 3 PbO 36 SiO' und erforderte die procentische Zusammensetzung:

Kieselsäure . . .	60,0	
Kali . . . . .	10,4	} Aequiv. in KO 14,3
Baryt . . . . .	8,4	
Kalk . . . . .	4,6	
Bleioxyd . . . .	16,6	
S . .		100,0

Diese letztere steht der oben aus dem Maastrichter Gemenge abgeleiteten so nahe, dass die geringen Unterschiede auf Rechnung der für den Hüttengebrauch und die Decimalwage abgerundeten Einzelgewichte der Gemengebestandtheile zu setzen sind.

## Schmelzversuche.

### I. Alkali - Baryt - Gläser.

Wie bereits oben erwähnt, ist der erste, zwar nur in kleinem Maassstabe, aber correct angestellte Versuch der Darstellung von Barytglas Doebereiner's Verdienst. Er fasste, wie solches aus seinem Experiment deutlich hervorgeht, den Baryt sachgemäss als alkalische Erde, und substituirte ihn für Kalk in das Gemenge eines leicht schmelzbaren Glases, um das specifische Gewicht des letzteren zu erhöhen. Doebereiner's Versuch fällt in eine Zeit, in der man im Allgemeinen gewöhnt war, nur mässige Ansprüche an die Temperatur der Schmelzöfen stellen zu dürfen, und den Schwächen derselben durch weiche (leicht schmelzbare) Gemenge Rechnung zu tragen, es ist daher natürlich, dass er, dem fast allgemein verbreiteten Brauche folgend, ein leichtflüssiges Glas zusammenstellte, das auf 1 Aequivalent Basis nur ca. 2 Aeq. Kieselsäure und ausserdem 2 Aequiv. Alkali auf 1 Aeq. Baryt enthielt.

Von dem Standpunkte der heutigen Erfahrungen, nach denen selbst mehr als drei Aequivalente Kieselsäure auf 1 Aequivalent Basis enthaltende Gläser, wenn in denselben auf 1 Aeq. Kalk 2 Aequiv. Alkali enthalten sind, gegen chemische Einwirkungen sich wenig resistent erweisen, musste das Doebereiner'sche basischere Glas um so leichter zersetzbar sein. Ein directer Versuch bestätigte solche Voraussetzung. Da der Unterschied in der Resistenzfähigkeit kein wesentlicher sein konnte, kam zur Prüfung in dieser Beziehung ein aus einem

auf die gebräuchlichen Aequivalente reducirten Gemenge gewonnenes Glas. Es wurden innig mit einander gemengt:

1 KOHO <sub>2</sub> CO <sup>2</sup> . . .	= 100 Gewthle.
1 NaOCO <sup>2</sup> . . . . .	= 53 „
1 BaOCO <sup>2</sup> . . . . .	= 98,5 Gewthle.
6 SiO <sup>2</sup> . . . . .	= 180 „

Die Gluth der Deville'schen Gebläselampe genügte vollkommen, um die Masse in Fluss, und das gebildete Glas homogen und lauter zu bekommen. Das Glas war durchsichtig, sein spec. Gew. = 2,875. Eine Analyse desselben ergab die Zusammensetzung:

Kieselsäure . . .	55,98
Baryt . . . . .	21,85
Alkalien . . . . .	22,17

S. 100,00

Gröblich gepulvert, verlor die Masse unter der Einwirkung siedenden Wassers bereits in 10 Minuten ihre Durchsichtigkeit. Mit Salzsäure angesäuertes Wasser wirkte noch energischer, und gab bereits nach einem Sieden mit dem Glase von 5 Minuten Dauer, auf Zusatz von Schwefelsäure, einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Solches Verhalten, den geringen Erwartungen entsprechend, liess den practischen Werth dieses Productes sehr gering erscheinen, und ging ich daher bei den weiteren Versuchen direct zu dem Silicate RO<sub>3</sub>SiO<sup>2</sup> sich in ihrer Gesamtzusammensetzung nähernden Alkali-Barytgläsern über, dieselben zunächst etwas mit Basis übersetzend.

Der nächste Versuch galt einem Gemenge, das mit Substitution von Baryt für Kalk den neueren kalkreichen Tafelglasgemengen analog gehalten wurde:

Gemenge		berechnete Zuss. d. Glases
Sand . . . . .	300 Thle.	Kieselsäure . . . . . 57,0
Soda (90%) . . .	135 „	Baryt . . . . . 29,5
kohlens. Baryt 200	„ (Aeq. 102	Natron . . . . . 13,5
	CaOCO <sup>2</sup> )	
		S. 100,0

Die Masse wurde, nachdem ein Vorversuch über der Gebläselampe ein blasiges Glas geliefert, im Thontiegel im Spiegelglasofen hiesiger Hütte geschmolzen, und zeigte sich sehr leicht schmelzbar. Das gewonnene Glas war scheinbar homogen, aber da der Tiegel zu früh aus dem Ofen entfernt worden, nicht lauter. Eine Analyse desselben ergab die procentische Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	55,65
Thonerde und Eisenoxyd	1,50
Baryt . . . . .	30,69
Natron . . . . .	12,16
	<hr/>
	100,00*)

Zieht man den Gehalt an Thonerde nebst den geringen Mengen Eisenoxyd, mit der zugehörigen Quantität Kieselsäure zu Thon (Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> 2SiO<sup>2</sup>) verbunden gedacht, zusammen, so grupirt sich die angeführte procentische Zusammensetzung wie folgt:

Thon . . . . .	3,25
Glasmasse . . . . .	96,75
	<hr/>
	100,00

und wir erhalten als procentische Zusammensetzung der reinen Glasmasse die folgende:

Kieselsäure . . .	55,71
Baryt . . . . .	31,72
Natron . . . . .	12,57
	<hr/>
	S. 100,00**)

Diese procentische Zusammensetzung repräsentirt nahezu

\*) Der Alkaligehalt ist bei dieser wie bei allen folgenden Analysen gleich dem Procentdeficit gesetzt. Vor Ableitung von Resultaten über Alkaliverdampfung (Stein-Glasfabrication) wird, da die Gemenge auf der Decimalwage gewogen, gewahrt.

\*\*) Ueber die Motivirung und Art der Berechnung dieser Trennung in „Thon und Glas“ siehe meine „Normalconstitution bleifreien Glases“ (Aachen 1868) p. 19.

gleiche Aequivalente Natron und Baryt, und ebenfalls nahezu 3 Aequivalente Kieselsäure auf ein Aequivalent Basis. Betrachtet man sie nun in Rücksicht auf ein Silicat:  $\text{NaO}$ ,  $\text{BaO}$   $6\text{SiO}_2$ , ob sie als solches aufzufassen oder nicht, vorläufig unentschieden lassend, und nur die Sättigung betonend, so ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$\begin{array}{l} 9,59 \% \text{ Natron} \\ 23,67 \% \text{ Baryt} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 9,59 \\ 23,67 \end{array}} \right\} + 55,71 \% \text{ Kieselsäure} =$$

$$\begin{array}{r} \text{NaO, BaO, } 6\text{SiO}_2 \dots 88,97 \% \\ \text{überschüssiges NaO} \dots 2,98 \text{ „} \\ \text{überschüssiges BaO} \dots 8,05 \text{ „} \\ \hline \text{S. S. Glas} \dots 100,00 \% \end{array}$$

Würde dagegen von der Ansicht ausgegangen, dass zunächst ohne dem „Doppelsalz“ Ausdruck zu geben, alles Natron in Verbindung mit Kieselsäure zu denken, so ergäbe sich die Gruppierung:

$$\begin{array}{l} 12,57 \% \text{ Natron} + 36,49 \text{ Kieselsäure} = \text{NaO } 3\text{SiO}_2 \dots 49,06 \\ 16,33 \% \text{ Baryt} + 19,22 \text{ Kieselsäure} = \text{BaO } 3\text{SiO}_2 \dots 35,55 \\ \hline \text{RO } 3\text{SiO}_2 \dots 84,61 \% \\ \text{überschüssig. BaO} \dots 15,39 \\ \hline \text{S. S. Glas } 100,00 \end{array}$$

Wollte man sich zunächst allen Baryt gebunden denken, wo sich dann das freie Alkali allmählig verflüchtigen könnte, so wäre der Ausdruck:

$$\begin{array}{l} 31,72 \% \text{ Baryt} + 37,31 \% \text{ Kieselsäure} = \text{BaO } 3\text{SiO}_2 \dots 69,03 \% \\ 6,34 \% \text{ Natron} + 18,40 \% \text{ Kieselsäure} = \text{NaO } 3\text{SiO}_2 \dots 24,74 \text{ „} \\ \hline \text{RO } 3\text{SiO}_2 \dots 93,77 \\ \text{überschüssig. Natron} \dots 6,23 \\ \hline \text{S. S. Glas } 100,00 \end{array}$$

Selbstverständlich sind die drei vorstehend aufgeführten Gruppierungen nur drei verschiedene Ausdrücke für denselben Sättigungszustand der in dem Glase vorhandenen Kieselsäure (2,98% NaO + 8,05% BaO aequivalent 15,39% BaO, aequiva-

lent 6,23% NaO), während aber bei Natronkalkgläsern, bei denen der Unterschied der Aequivalentgrösse von Natron und Kalk nicht sehr bedeutend, solche Verschiedenheit des Ausdrucks die Uebersichtlichkeit bei Vergleichen ähnlich zusammengesetzter Gläser nicht wesentlich beeinträchtigt, tritt solche Beeinträchtigung bei Natron-Baryt-Gläsern sehr störend hervor. Hier musste ein für alle Fälle passender Ausdruck gewählt werden, und lagen meiner Ansicht nach nur 2 Arten des Ausdrucks vor. Entweder, es mussten die überschüssigen Basen, seien es, welche es wollten, in ihrem Aequivalentgewicht in einer bestimmten, also etwa im Aequivalent in Natron Ausdruck finden, oder es musste die Quantität Kieselsäure als gemeinsames Maass angegeben werden, die genügte, um das betreffende Glas als  $\text{RO}_3\text{SiO}_2$  zu sättigen. Letzteres erschien mir passender, und ist daher, zum Vergleiche der verschiedenen im Folgenden aufgeführten Gläser betreffs ihrer Sättigung, jeder Zusammensetzungs-Angabe, unter der Bezeichnung „zur Sättigung erforderliche Kieselsäure“, dasjenige Quantum dieser Säure in Procenten des untersuchten Glases beigefügt worden, auf dessen Zusatz das Glas einer hypothetischen Verbindung  $\text{RO}_3\text{SiO}_2$  entsprechen würde. Für das vorstehend besprochene Glas wäre die zur Sättigung erforderliche Quantität Kieselsäure somit gleich 18,12%.

In dem nächsten Versuche ging ich zu einem analogen Gemenge über, nur wurden, an Stelle der kohlen-sauren, die schwefelsauren Salze des Natrons und Baryts in Anwendung gebracht.

Gemenge.	berech. Zusetz. d. Glases
Sand . . . . . 1000 Thle.	Kieselsäure . . . . . 58,62
Glaubersalz . . . . . 435 „	Baryt . . . . . 30,24
Schwerspath . . . . . 785 „	Natron . . . . . 11,14
Holz-kohle . . . . . 72 „	
	S. . . 100,00

Das innige Mengen erfordert hier, wie überhaupt, wo Schwerspath und Holzkohle neben einander zur Verwendung kommen, wegen Selbstentmischung besondere Sorgfalt.

Der Schmelztiegel, aus Thon von Vallendar bei Coblenz, war beim Eintragen des Gemenges weissglühend. Die Masse schmolz, wenn auch schwerer als die vorige, so doch immerhin leicht. Beim Nachfüllen zeigte sich viel Galle (schwefelsaure Salze), die aber, bei weiterem Schmelzen, schwand. Da, wegen Bruch des Tiegels beim Lautern, das Glas ausgeflossen war, wurde mit demselben Gemenge, dem nur an Stelle der obigen 72 jetzt behufs Vermeidung der Galle 80 Thle. Kohle zugesetzt waren, ein zweiter Versuch gemacht.

Während des Schmelzens trat in der Masse eine intensive Braunfärbung hervor, die indess allmählig schwand. Das geschmolzene Glas blieb 12 Stunden bei Weissgluth im Ofen, und sank dann die Temperatur desselben im abgehenden Schmelzofen allmählig bis zur hellen Rothgluth. Es trat keine sichtbare Entglasung ein, und liess sich das Glas bei letzterer Temperatur gut blasen. Die erkaltete Masse erschien homogen und ziemlich lauter, zeigte einen bläulichen Stich, schönen Glanz und mittlere Härte. Spec. Gew. = 2,961.

Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	56,96
Schwefelsäure *) . . . . .	0,74
Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	2,89
Baryt . . . . .	27,29
Natron . . . . .	12,12
S. . .	100,00

Dieses ergibt, wie oben berechnet:

Gesamtzussetzung.	Zussetzung des Glases.
Thon . . . . . 6,26	Kieselsäure . 58,30
schwefels. Natron 1,31	Baryt . . . . 29,24
Glas . . . . . 92,43	Natron . . . . 12,46
S. S. 100,00	100,00

\*) Die Schwefelsäure wurde, da mir Pelouze's Bestimmung derselben durch Ausziehen des gepulverten Glases mit Wasser, überhaupt nicht genügend, bei Barytgläsern gänzlich unanwendbar erschien, bestimmt, indem das Glas mit reiner Soda aufgeschlossen, mit Salzsäure zersetzt und  $\text{SiO}_2 + \text{BaOSO}_3$  durch Digestion mit Natroulauge getrennt wurden.

und in Rücksicht auf eine Verbindung  $\text{NaOBaO6SiO}_2$ :

10,04% Natron	} + 58,30% Kieselsäure = $\text{NaOBaO6SiO}_2$	93,12	
24,78% Baryt		überschüss. Baryt . . . . .	4,46
		überschüss. Natron . . . . .	2,42
		S. Glas	100,00

Zur Sättigung erforderliche Kieselsäure 10,82%.

Wie oben erwähnt, hatte das in Rede stehende Glas einen ausgesprochen bläulichen (blaugrünen) Stich, und erschien nicht ganz lauter, zwei Erscheinungen, von denen, wenn sich die erste bemerkbar macht, die andere, meinen bisherigen Beobachtungen nach, nie fehlt. Manche Schmelzer behaupten in solchem Fall, die Galle (unzersetztes Sulphat) sei in's Glas gegangen, von demselben gelöst worden, eine Ansicht, welche bereits vor nahezu einem Jahrhunderte Bosc d'Antic vertritt dessen hiehergehörige Mittheilung\*) wie alle seine, das Glas betreffenden, Publicationen von der neueren Zeit lange nicht nach Verdienst beachtet und gewürdigt worden.

Nach den Beobachtungen Pelouze's\*\*) enthielten nun zwar die meisten Gläser geringe Mengen schwefelsauren Salzes (0,1 bis 2,0%); wo liegt aber die Grenze, von der ab aufwärts der Sulphatgehalt merklich schädlich wird? Jedenfalls innerhalb der von Pelouze aufgeführten Grenzen, wie das schon das oben besprochene Barytglas mit seinem Gehalte von 1,3% schwefelsauren Natrons zu beweisen scheint. Gläser, die in der angegebenen Weise blau werden, und zwar blau, sowol im reflectirten als im durchfallenden Lichte, was sie von anderen, die bei beginnender Entglasung schwach opalisirend, im auffallenden Lichte bläulich, im durchfallenden gelblich erscheinen, unterscheidet, sind misslungen, und im Ganzen nicht sehr häu-

\*) Memoire sur la cause des bulles qui se trouvent dans le verre. Oeuvres de Bosc d'Antic (Paris 1780) I, 1--20.

\*\*) Ueber die Einwirkung von Wasser auf Glas. Erdmann's J. 71,49 nach Compt. rend. 43 (1856), 117.

fig, ich bin daher auch nicht im Stande, Grenzwerte, unterhalb derer der Sulphatgehalt nicht störend hervortritt, anzugeben, dass die Erscheinung des Blauwerdens aber auch bei bedeutend unter dem obigen stehenden Gehalte an schwefelsaurem Salz eintreten kann, beweist eine Probe blaugewordenen und Blasen umschliessenden Spiegelglases hiesiger Hütte. Bei genauer Betrachtung zeigten sich die etwa stecknadelkopfgrossen Bläschen nicht wie in gutem Glase vollkommen blank und durchsichtig, sondern an der Innenfläche beschlagen, und bereits eine schwache Vergrösserung liess erkennen, dass an der Blasenwand erstarrte Tröpfchen einer gelblichen undurchsichtigen Substanz haften. Bei einer grösseren Blase gelang es, diese Tropfen durch angesäuertes Wasser in Lösung zu bringen, und gab letztere, mit Chlorbaryum versetzt, einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, bestätigte somit die Anwesenheit unzersetzten Glaubersalzes in der Blase. Zur Analyse wurde ein bläschenfreies Stück des Glases ausgewählt, und ergab die Untersuchung:

spec. Gewicht = 2,548.

Zusammensetzung:	Kieselsäure . . . . .	71,61
	Schwefelsäure . . . . .	0,26
	Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	2,14
	Kalk . . . . .	13,27
	Natron . . . . .	12,72
	S. . . . .	100,00

Zur Sättigung erforderliche Kieselsäure . . . . . 9,68%.

Die Schwefelsäuremenge entsprechend 0,46%  $\text{NaOSO}^3$ .

An die vorstehenden Versuche mit Natron-Baryt-Gläsern einer, gutem Tafelglase des Handels entsprechenden, Zusammensetzung, wurden analoge mit Kali als alkalischer Basis geschlossen, und zwar wieder zuerst mit dem kohlen-sauren, dann mit dem schwefelsauren Salze experimentirt. Das zu dem nächsten Versuche verwandte Gemenge war das folgende:

Gemenge:	berechnete Zusetz. d. Glases:
Sand . . . . . 1000 Thle	Kieselsäure . . . . . 55,56
Pottasche (90%) 465 „	Baryt . . . . . 28,61
Schwerspath . . . . . 785 „	Kali . . . . . 15,83
Holzkohle . . . . . 40 „	S. . . . . 100,00%

Das Gemenge war etwas schwerer schmelzbar als das entsprechende, Natron als alkalische Basis enthaltende. Während des Schmelzens schied sich zunächst Galle ab, während sich später das Glas gelbbraun färbte, und die Galle schwand. Die geschmolzene Masse lauterte nicht vollkommen. Bei Rothgluth liess sich das gewonnene Glas gut blasen. Spec. Gewicht = 2,921. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	56,50
Schwefel *) . . . . .	0,07
Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	2,10
Baryt . . . . .	28,56
Kali + Kalium . . . . .	12,77
S. . . . .	100,00

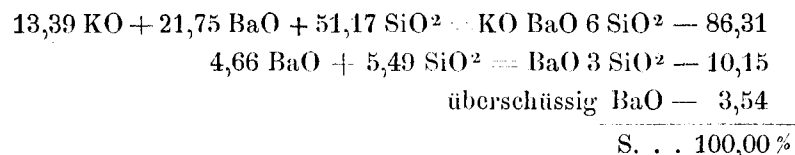
Berechnet man die Ergebnisse der Analyse wie oben, so erhält man die Zusammensetzung:

Gesammtzussetzung.	Zusammens. d. Glases.
Thon . . . . . 4,57	Kieselsäure . . . . . 56,66
Schwefelkalium . . . . . 0,24	Baryt . . . . . 29,95
Glas . . . . . 95,19	Kali . . . . . 13,39
S. . . . . 100,00	S. . . . . 100,00

Zur Sättigung erforderliche Kieselsäure 4,16%.

Zusammensetzung des Glases in Bezug auf eine hypothetische Verbindung  $\text{KO}, \text{BaO } 6 \text{ SiO}^2$ :

\*) Das gepulverte Glas mit Soda unter Zusatz von Salpeter aufgeschlossen, wurde wie bei den vorigen Analysen barytaltiger Gläser behandelt, und aller  $\text{BaO SO}^3$  auf Schwefel umgerechnet.



Die vorstehende, wie die folgende Analyse eines durch Schwefel braun gefärbten Natronkalkglases, in dem ich fand:

Kieselsäure . . . . .	66,52
Schwefel . . . . .	0,08
Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	2,55
Kalk . . . . .	19,35
Natron + Natrium . . . . .	11,50

S. 100,00

bestätigen nicht nur die Angabe Splitgerber's \*), dass ein Schwefelgehalt von 0,3% das Glas bereits intensiv zu färben vermöge, sondern liefern den Beweis, dass noch viel geringere Mengen intensiv braunfärbend wirken können.

Da die immer noch leichte Schmelzbarkeit des vorstehenden Glases solches zu gestatten schien, wurde bei dem nun folgenden Versuche mit einem schwefelsaures Kali enthaltenden Gemenge der Kieselsäuregehalt des letzteren gesteigert.

Gemenge: berechnete Zusetz. d. Glases:

Sand . . . . .	1000 Thle	Kieselsäure . . . . .	58,44
Schwerspath . . . . .	755 „	Baryt . . . . .	28,94
schwefels. Kali . . . . .	400 „	Kali . . . . .	12,62
Holzkohle. . . . .	66 „	S. . . . .	100,00 %

Das Gemenge schmolz gut, das gewonnene Glas war ziemlich lauter, und hatte einen leichten Stich in's Blaugrüne. Spec. Gewicht = 2,919. — Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	58,00
Schwefelsäure . . . . .	0,24
Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	1,72
Baryt . . . . .	29,21
Kali . . . . .	10,83

---

100,00

\*) Erdmann's Journ. 67, 34.

und somit:

Gesamtzuss.:		Zusammensetz. d. Glases:	
Thon . . . . .	3,73	Kieselsäure . . . . .	58,48
schwefelsaures Kali. . . . .	0,52	Baryt. . . . .	30,56
Glasmasse . . . . .	95,75	Kali. . . . .	10,96
	100,00		100,00

Ueberschuss an Kieselsäure 1,6%.

Alkali-Baryt-Gläser, in ihrer Zusammensetzung gutem Tafelglase des Handels entsprechend, waren somit, wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht, sowol aus den kohlen-sauren, als aus den schwefelsauren Salzen der betreffenden Basen, ohne Schwierigkeit darstellbar. Sie zeichneten sich, den entsprechenden Alkali-Kalk-Gläsern gegenüber, durch leichtere Schmelzbarkeit, höheres spezifisches Gewicht und grösseren Glanz aus. Es lag nun die Frage vor, wie weit der Barytgehalt, die Sättigung des Trisilicats vorläufig beibehalten, gesteigert, oder wie weit Alkali durch Baryt ersetzt werden könne, ohne dass die Masse bei gewöhnlicher Glasofen-Temperatur unschmelzbar werde, oder den Character des Glases verliere.

Der nächste Schmelzversuch galt einem Gemenge, aus dem ein Glas der Verbindung  $\text{NaO 2 BaO 9 SiO}_2$  entsprechend herzustellen in der Absicht lag.

Gemenge: berechnete Zusetz. des Glases:

Sand . . . . .	1000 Thle	Kieselsäure . . . . .	59,0
Schwerspath . . . . .	875 „	Baryt . . . . .	33,9
Glaubersalz . . . . .	270 „	Natron. . . . .	7,1
Holzkohle. . . . .	67 „	S. . . . .	100,0

Das Gemenge erwies sich bedeutend schwerschmelzbarer, als die bisher in Anwendung gebrachten. Während der Ofen sich auf der höchsten Temperatur befand, war die geschmolzene Masse scheinbar homogen, und lieferte, am Probhaken rasch erkaltend, ein durchsichtiges Glas von hohem Glanze. Bei allmählig auf helle Rothgluth sinkender Hitze des Schmelzofens,

devitrificirte sich die Masse an der Oberfläche, die, nicht in Berührung mit der dichten Ofensohle, rascher erkalten konnte, vollständig. Als der Schmelztiegel, nachdem er bei fallender Temperatur etwa 2 Stunden ruhig gestanden, aus dem Ofen entfernt worden, und nach vollständigem Erkalten zerschlagen wurde, fand sich der Inhalt in 2 ihrem Aeussern nach gänzlich verschiedene Schichten getheilt, von denen die obere, eine weisse, strahlig krystallinische Kruste bildend, sich gegen das untere blanke durchsichtige Glas in der Form einander theilweise durchdringender Kugeloberflächen scharf abgrenzte. Das Glas und die krystallinische Schicht wurden getrennt untersucht: Spec. Gew. des Glases = 3,016. Spec. Gew. des krystallinischen entglasten Masse = 2,889.

Im Mittel aus je 2 gut übereinstimmenden Analysen erhielt ich die procentischen Zusammensetzungen:

Glas:		Entglaste Masse:	
Kieselsäure . . . . .	57,31	. . . . .	60,21
Schwefelsäure . . . . .	0,90	. . . . .	1,22*)
Thonerde + Eisenoxyd	1,55	. . . . .	1,35
Baryt . . . . .	32,65	. . . . .	31,19
Natron . . . . .	7,59	. . . . .	6,03
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Werden hier wieder für das Glas 3,37% Thon und 1,60% Glaubersalz, und für die entglaste Masse 2,95% Thon und 2,17% schwefelsaures Natron in Abzug gebracht, so ergibt sich als reducirte Zusammensetzung

des Glases:		der entglasten Masse:	
Kieselsäure . . . . .	59,04	. . . . .	62,69
Baryt . . . . .	32,90	. . . . .	30,86
Natron . . . . .	8,06	. . . . .	6,45
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

\*) Während gewöhnlich die entglasten Parthien ärmer an schwefelsaurem Salze als die unentglasten, trat hier das Gegentheil ein. Die Galle war somit gestiegen und in die hier obenaufliegende krystallinische Masse mechanisch eingeschlossen worden.

so wie für ersteres, ein Deficit an zur Sättigung erforderlicher Kieselsäure von 3,1%, für letztere dagegen ein Ueberschuss von 77% Kieselsäure. Man ist, wo es sich um die Zusammensetzung von Silicaten handelt, so gewohnt, höchst complicirte Formeln zu finden, dass es hier, wo wir es mit einer krystallinischen Substanz zu thun haben, sehr nahe lag, sich nach einem passenden Ausdruck in Aequivalentverhältnissen umzusehen, und zeigte sich nun, dass die obige procentische Zusammensetzung der durch die Formel  $2 \text{ NaO } 4 \text{ BaO } 21 \text{ SiO}_2$  geforderten:

Kieselsäure . . . . .	63,1
Baryt . . . . .	30,7
Natron . . . . .	6,2
	<u>S. 100,0</u>

so nahe liegt, dass, von dieser Seite, der Annahme derselben nichts im Wege stand, so scheint die Annahme, dass wir es in obiger entglaster Masse mit dem bestimmten, strahlig krystallisirenden, Silicate  $2 \text{ NaO } 4 \text{ BaO } 21 \text{ SiO}_2$  zu thun haben, an und für sich acceptabel, dennoch ist sie nicht zulässig, wie sich solches aus den, im letzten Theile dieser Studie zusammengesetzten, Versuchen über die Entglasung ergibt.

Bereits das letztbesprochene Gemenge war, seinem eben geschilderten Verhalten nach, nicht mehr durchgängig anwendbar, da das aus demselben gewonnene Glas langsames Erkalten nicht ohne ein Auftreten der Entglasung zu vertragen scheint, dennoch wurde eine weitere Steigerung des Barytgehaltes versucht, und ein Satz, der Zusammensetzung  $\text{NaO } 3 \text{ BaO } 12 \text{ SiO}_2$  entsprechend, zusammengestellt.

Gemenge.	berechn. Zussetz. d. Glases.
Sand . . . . . 1000 Thle.	Kieselsäure 57,9
Schwerspath. 970 „	Baryt . . . 37,0
Glaubersalz . 200 „	Natron . . . 5,1
Holzkohle . . 66 „	<u>100,0</u>

Die Masse kam trotz vierundzwanzigstündiger Erhitzung in dem in gutem Gange befindlichen Spiegelglasofen hiesiger Hütte nicht in Fluss. Nach dem Abkühlen erschien sie, ihrer theilweisen Schmelzung nach zwischen Fritte und Schmelze stehend, nicht homogen. Unter den gegebenen Verhältnissen war somit das Maximum des Barytgehaltes überschritten, wollte man durchsichtiges Glas gewinnen, und hatte sich durch solches Verhalten der Baryt, auch für die Hütte, als alkalische Erde, als Vertreter des Kalks im Glase, erwiesen.

Noch lag eine andere Frage vor, ob, und wie weit der Kieselsäuregehalt bei Alkali-Baryt-Gläsern gesteigert werden könne.

In der Absicht, ein Glas, seiner Zusammensetzung nach der Verbindung  $\text{NaO}$ ,  $\text{BaO}$   $8\text{SiO}_2$  entsprechend, zu gewinnen, setzte ich das nachstehende Gemenge an:

Gemenge.	berechn. Zusetz. d. Gl.
Sand . . . . . 1000 Thle.	Kieselsäure. 69,3
Kohlensaur. Baryt 410 „	Baryt . . . . 22,1
Soda (95%) . . . . 225 „	Natron . . . . 8,6
	100,0

Dieses Gemenge erwies sich, wie zu erwarten, ziemlich schwerschmelzbar, lieferte aber ein bei Weissgluth und nach raschem Erkalten durchsichtiges, gut geschmolzenes Glas. Bei abgehender Ofentemperatur zeigten sich in dem noch dickflüssigen Glase kleine rundliche undurchsichtige Körner (2—3 mm. Durchmesser). Bei weiterem langsamem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einer weissen auf dem Bruche fettglänzenden Substanz. Auf Bruchflächen war das krystallinische Gefüge erkennbar. Sphärische Massen von radialstrahliger Structur lagerten sich an einander oder durchdrangen sich theilweise, hier und dort sehr geringe Mengen durchsichtig gebliebenen Glases zwischen sich einschliessend, die sich mechanisch leicht trennen liessen. Spec. Gew. der entglasten Substanz 2,748.

Zusammensetzung:

Unentglaste Probe:	Entglaste Masse:
Kieselsäure . . . . . 68,80	. . . . . 68,90
Schwefelsäure . . . . . 0,38	. . . . . 0,15
Thonerde + Eisenoxyd 2,92	. . . . . 1,81
Baryt . . . . . 21,01	. . . . . 21,46
Natron . . . . . 6,89	. . . . . 7,68
100,00	100,00

Zusammensetzung der entglasten Substanz nach Abzug von 4,04% Thon:

Kieselsäure . . .	69,6
Baryt . . . . .	22,3
Natron . . . . .	8,1
	100,0

Procent. Zusammensetzung des hypothetischen Silicats  $\text{NaO}$   $\text{BaO}$   $8\text{SiO}_2$ :

Kieselsäure . . .	69,3
Baryt . . . . .	22,1
Natron . . . . .	8,6
	100,0

Bei einem früheren analogen Versuche mit schwefelsauren Salzen wurde ein wenig abweichendes Endresultat gewonnen. Der damals benutzte Probehafen hatte aber einen Platz, der ein Beobachten während des Schmelzens nicht zulies, und veranlasste daher das damalige Endergebniss die vorstehende Wiederholung. Das damals verwandte Sulphatgemenge war:

Gemenge.	berechn. Zuss. d. Glases.
Sand . . . . . 1000 Thl.	Kieselsäure 67,8
Schwerspath . 570 „	Baryt . . . 25,4
Glaubersalz . . 230 „	Natron . . . 6,8
Holzkohle . . . 50 „	100,0

Nachdem der Probetiegel ca. 30 Stunden im Glasofen ge-

wesen, war er bei heller Rothgluth aus demselben entfernt worden. Der Inhalt war nicht zusammengesunken, die Oberfläche erschien nur gefrittet. Als der erkaltete Tiegel zerschlagen worden, zeigte die ihn erfüllende Masse sich von grossbläsigen Hohlräumen mit zerrissenen Wandungen durchsetzt. Sie war mithin nicht dünnflüssig geworden. Das Aussehen dichter Parthien erinnerte in seiner Structur an feinkörnigen Marmor. Die Masse war sehr hart und gab am Stahl Funken. Spec. Gew. = 2,792. Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	68,86
Schwefelsäure . . . . .	0,63
Thonerde + Eisenoxyd . .	0,78
Baryt . . . . .	24,67
Natron . . . . .	5,06

100,00

Gesammtzusammens.	Zussetz. d. entglast. Masse.
Thon . . . . . 1,70	Kieselsäure . . 69,91
Glaubersalz 1,12	Baryt . . . . . 25,39
Glasmasse . 97,18	Natron . . . . . 4,70
100,00	100,00

Ueberschuss an Kieselsäure, in Beziehung auf ein Silicat  $RO_4SiO_2 = 1,9\%$ . Es scheint somit, als liege für die Gläser NaO, BaO,  $8SiO_2$  die Grenze der Schmelzbarkeit in gewöhnlichen guten Glasöfen dem der Formel entsprechenden Kieselsäuregehalte sehr nahe.

Die Schmelzbarkeit des oben besprochenen Glases schien ein weiteres Steigern des Barytgehaltes zu gestatten und ging ich daher bei einem folgenden Versuche zu einem der Formel  $NaO 2BaO 12SiO_2$  entsprechenden Gemenge über.

Gemenge:	berechnete Zussetz. d. Glases:
Sand . . . . . 1000 Thle	Kieselsäure 66,2
kohlens. Baryt 545 „	Baryt . . . 28,1
Soda . . . . . 155 „	Natron . . . 5,7
	100,0

Die Masse war sehr schwer schmelzbar, ja es gelang mir während ca. 15 Stunden, während deren sie sich in voller Ofengluth befand, nicht, ca. 600 Gramme Gemenge derartig durchzuschmelzen, dass nicht noch geringe Quantitäten ungeschmolzener Substanz — die indess keine Sandkörner waren — in der Probe bemerkbar gewesen wären. Bei abgehender Ofentemperatur ging die Entglasung der durchsichtigen Masse sehr rasch vor sich, und lieferte ein Product, das weiss, dicht, sehr hart und in seinem Aeusseren dem früher besprochenen der Zusammensetzung  $NaO BaO 8SiO_2$  entsprechenden, sehr ähnlich war. Spec. Gew. = 2,864. Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	64,31
Schwefelsäure . . . . .	0,45
Thonerde + Eisenoxyd .	1,84
Baryt . . . . .	26,71
Natron . . . . .	6,69

S. 100,00.

Gesammtzussetz.	Zussetz. des entgl. Glases
Thon . . . . . 4,0	Kieselsäure 65,4
schwefels. Natron 0,8	Baryt . . . 28,0
Glasmasse . . . 95,2	Natron . . . 6,6
100,0	100,0

Kieselsäuredeficit in Beziehung auf  $RO_4SiO = 4,1\%$ .

Bin ich nun auch davon überzeugt, dass mit Siemen's Regenerativofen — und in einem solchen wurden die vorstehenden Versuche gemacht, — Temperaturen erreicht werden können, bei denen noch strengflüssigere Substanzen als die letzterwähnten in vollständigen Fluss gerathen, so durfte ich, selbstverständlich, meines Probetiegels wegen, den regelmässigen Gang des Ofens der Hütte nicht stören, und sah mich daher veranlasst, die Versuche über Alkali-Baryt-Gläser hiemit abzubrechen.

## II. Baryt-Kalk-Gläser.

Bezweckten die vorstehenden Versuche den gewöhnlichen Alkali-Kalk-Gläsern analoge Verbindungen zu gewinnen, und dann in diesen den Baryt- und Kieselsäuregehalt zu steigern, bei welcher Steigerung sich zeigte, dass sich diese Gläser den entsprechenden Alkalikalkgläsern ganz analog verhielten, so galten die nächstfolgenden Versuche der vielbesprochenen fraglichen „Substitution von Baryt für Alkali“ \*) in den Gläsern des Handels, oder vielmehr der Herstellung von Doppelsilicaten mit Baryt und Kalk als Basen, die die äusseren Eigenschaften des Glases zeigen.

Berthier \*\*) stellte 1834 durch Zusammenschmelzen im Windofen verschiedene barythaltige Silicate dar, unter denen auch 2 hierhergehörige:

I. BaO 11 CaO 12 SiO<sup>2</sup> und 2 BaO 5 CaO 12 SiO II.

% Zusammens.	% Zusammens.
Kieselsäure . . 48,6 . . . . .	63,1
Kalk . . . . . 41,4 . . . . .	12,1
Baryt . . . . . 10,0 . . . . .	24,8
100,0	100,0

die durchsichtige klare Massen bildeten. Bruch bei I nach der einen Richtung blätterig, nach der anderen uneben \*\*\*) , bei II grossmuschelig glänzend.

\*) Wie verbreitet die Auffassung des Baryts als „Alkali“, dafür diene der nachstehende, aus Bontemps Guide du verrier p. 241 übersetzte Satz als Beleg:

„Wir haben a. O. gesagt, dass 98 Thle kohlen. Baryts 54 Thlen Soda oder 72 Thlen Glaubersalz äquivalent seien. So sagt die Theorie. Man kann indess nicht alles kohlen-saure oder schwefelsaure Natron durch kohlen-sauren Baryt substituiren, da das gewonnene Glas sich nicht gut ausarbeiten lässt.“

\*\*) Percy: Metallurgie, deutsch von Knapp I, 33 nach Tr. des essais 1.

\*\*\*) Es könnte dieses Silicat für Wollastoutit, Tafelspath gelten, indem ein Äquiv. Kalk durch Baryt ersetzt ist.

Bontemps \*) versuchte ein Glas der Zusammensetzung

Kieselsäure	46,50
Kalk . . . .	14,13
Baryt . . . .	39,20
	100,00

auf Fensterglas zu verarbeiten, fand indess, dass dasselbe bereits in der ersten Schmelze wenig geschmeidig, in der zweiten, wo die Brocken von der ersten mit verschmolzen wurden, noch strengflüssiger und nicht mehr verarbeitbar war.

Péligot \*\*) erwähnt endlich ein, in St. Gobin versuchsweise geschmolzenes, hierher gehöriges Glas, aus dem eine fehlerlose gegossene Platte daselbst hergestellt worden sei, deren Zusammensetzung:

Kieselsäure	46,5
Kalk . . . .	6,3
Baryt . . . .	47,2
	100,0

Weitere Angaben fehlen, und soviel aus diesen zu entnehmen, war wenig Aussicht vorhanden, ohne Alkali ein practisch brauchbares Glas zu gewinnen, dennoch wurden einige Versuche in dieser Richtung gemacht, und zunächst das letzterwähnte Péligotsche Glas nachgeschmolzen.

Gemenge:	berechnete Zussetz. d. Glases:
Sand . . . . . 1000 Thle	Kieselsäure 44,2
Marmor . . . . 245 „	Kalk . . . . 5,9
kohlens. Baryt 1455 „	Baryt . . . 49,9
	100,0

Die Masse schmolz sehr leicht und lauterte gut, das gewonnene Glas war farblos, zeigte mittlere Härte, lebhaften Glanz und hatte ein spec. Gew. = 3,519, das demjenigen der schwersten für optische Zwecke hergestellten Flintgläser entspricht.

\*) l. c. p. 241.

\*\*) Douze leçons. Ann. d. Cons. 2, 445.

Eine Analyse ergab die procent. Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	44,93
Thonerde + Eisenoxyd	3,48
Kalk . . . . .	6,61
Baryt . . . . .	44,98
	<u>100,00</u>

Zusammensetzung der Glasmasse nach Abzug von 7,55 % Thon \*).

Kieselsäure	44,20
Kalk . . . . .	7,15
Baryt . . . . .	48,65
	<u>100,00</u>

Deficit an Kieselsäure in Beziehung auf eine Verbindung  $RO_2 SiO_2 = 7,8\%$ .

Neben leichter Schmelzbarkeit und hohem spec. Gewichte, die, wie erwähnt, dieses Glas mit den Alkali-Blei-Gläsern gemein hat, zeigen sich an ihm auch die letzteren anhaftenden Untugenden; so, grosse Neigung „striefig“, nicht homogen, zu werden, und grosse Empfindlichkeit gegen chemische Agentien, wogegen es sich vor letzteren durch Unempfindlichkeit gegen Ofenrauch vortheilhaft auszeichnet. Eine Probe dieses Glases gab, gepulvert, und mit mittelst Salzsäure angesäuertem Wasser etwa 1 Minute im Sieden erhalten, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bereits starke Barytreaction in der Flüssigkeit.

Musste nun auch, sollte die Resistenzfähigkeit gesteigert werden, das spec. Gewicht sinken, so hielt ich einen Versuch, durch Erhöhung der Kieselsäure und relative Vergrösserung des Kalkgehaltes jenen Zweck zu erreichen, für geboten.

Es wurde somit ein Gemenge angefertigt, dessen Zusammensetzung ein Glas, der Formel  $BaO CaO 6SiO_2$  entsprechend, hätte liefern können. 50 gmm. des Gemenges, in einer Platin-

\*) Der hohe Thongehalt ist bei dem sehr basischen Glase, das als solches den Schmelztiegel stark angreift, nicht auffallend.

schale 1 Stunde hindurch der vollen Schmelzhitze des Glasofens ausgesetzt, lieferten nur eine harte Fritte, die nur hier und dort geringe Mengen eines durchsichtigen Glases erkennen liess. Die gewonnene Fritte wurde gepulvert und von Neuem 6 Stunden lang im Schmelzofen belassen, das Pulver buck hart zusammen, kam aber nicht in's Schmelzen.

Da ich voraussetzte, dass die obenerwähnten geringen eingeschlossenen Glaspartikel innerhalb der Fritte, ihrer Zusammensetzung nach, einem Glase von bei der gegebenen Temperatur höchster Schwerschmelzbarkeit entsprächen, wurden dieselben aus einem reservirten Theile der ersten Fritte ausgebrochen, und, so weit thunlich, von anhaftender Frittensubstanz befreit. Ich gewann in dieser Weise ca. 0,4 gmm. Substanz, deren Analyse die folgende Zusammensetzung der glasigen Partien ergab:

Kieselsäure . .	56,25
Thonerde . . .	Spur
Kalk . . . . .	16,60
Baryt . . . . .	26,14
	<u>S. 98,99 %.</u>

Die Zusammensetzung kommt der einer Verbindung  $BaO 2 SaO 6 CiO_2$  sehr nahe, welche erforderte:

Kieselsäure . .	57,6
Kalk . . . . .	17,9
Baryt . . . . .	24,5
	<u>100,0</u>

Ein vorläufiger Versuch, ein Glas dieser Zusammensetzung zu gewinnen, in der Platinschale ausgeführt, gab die folgenden Resultate:

Gemenge:	berechn. Zuss. d. Glases:
Quarzpulver . . . 10 gmm.	Kieselsäure . 55,5
Marmor . . . . . 6 „	Kalk . . . . . 18,7
rein kohlen. Baryt 6 „	Baryt . . . . . 25,8
	<u>S. S. 22 gmm. 100,0</u>

Das Gemenge fing rasch an zu schmelzen. Im gewonnenen, erkalteten, Glase fand sich aber obenauf eine Schicht, die zahlreiche scharfkantige Quarzfragmente enthielt. Die Aufnahme der Kieselsäure war somit keine vollständige gewesen, wie solches auch durch die Analyse bestätigt wurde, die im blanken Glase (spec. Gew. = 3,197) nur ein Gehalt von 51,16 % Kieselsäure erwies. Ein zweiter Vorversuch, in dem an Stelle des Quarzpulvers feiner reiner Sand in Anwendung kam, gab, wenn auch noch kein befriedigendes, so doch ein günstigeres Resultat. Der ungeschmolzenen Theilchen waren weniger, und das blanke Glas (spec. Gew. = 3,147) enthielt 53,40 % Kieselsäure.

Es war sonach Aussicht vorhanden, dass, bei verlängerter Schmelzdauer, aus obigem Gemenge ein gleichmässig und vollständig durchgeschmolzenes Glas erhalten werden könne. 600 gmm. eines dem letztangeführten gleichen Gemenges wurden nun in drei Portionen in einen im Schmelzofen befindlichen Thontiegel eingelegt. Die Masse zeigte sich sehr schwerschmelzbar, wurde indess nach etwa 24 Stunden blank. Das gewonnene Glas erstarrte sehr rasch und war wieder merklich striffig. Spec. Gew. = 3,101. Es ritzt sich mit kalkreichem Spiegelglase gegenseitig, und hat hohen Glanz. Von einer eintretenden Entglasung war, ungeachtet der Probetiegel langsam bis auf Rothgluth abgekühlt, nichts bemerkbar.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure . . . . .	54,69
Thonerde u. Eisenoxyd .	3,74
Kalk . . . . .	17,06
Baryt . . . . .	24,51

100,00

Gesammtzusatz.	Zusatzung des Glases
Thon . . . 8,19	Kieselsäure . 54,72
Glas . . . 91,81	Kalk . . . . . 18,59
	Baryt . . . . . 26,69

100,00

100,00.

Deficit an Kieselsäure zur Sättigung  $\text{RO}_2\text{SiO}_2 = 2,2\%$ .

Schwerschmelzbarkeit und Härte des besprochenen Glases liessen mich auch gestiegene Resistenzfähigkeit gegen chemische Agentien hoffen, aber bei Digestion mit salzsäurehaltigem Wasser, erhielt ich wieder starke Barytreaction, und damit den Beweis, dass auch dieses, wie alle bisher in dieser Beziehung geprüften Gläser, die nur doppelkieselsaure Salze, leicht zersetzbar. Ein Versuch, dasselbe Glas unter Verwendung von Schwerspath herzustellen, gab gänzlich ähnliche Resultate:

Gemenge:	berechn. Zuss. d. Glases:
Sand . . . . 1000 Thle	Kieselsäure . 57,6
Schwerspath 650 „	Kalk . . . . . 17,9
Marmor . . . 555 „	Baryt . . . . . 24,5
Kohle . . . . 33 „	S.S. 100,0

nur mit dem Unterschiede, dass bei wiederholtem Wiederaufwärmen des Probetiegelinhaltes, das Glas bei heissgehendem Ofen durchsichtig, bei abgehender Temperatur nur noch durchscheinend — entglast sich zeigte; es ist mithin auch bei Verwendung dieser Gemenge grosse Vorsicht erforderlich.

Wie aus dem Vorstehenden sich ergibt, sind die hieher gehörigen Gläser von den gewöhnlichen ihrer Zusammensetzung nach wesentlich verschieden, da der Kieselsäuregehalt derselben nur einem Silicate  $\text{RO}_2\text{SiO}_2$  entspricht, und macht sie die schon hiedurch bedingte grosse Empfindlichkeit gegen chemische Agentien für die Bedürfnisse der Praxis, selbst der in dieser Beziehung durch Benutzung der schweren Bleigläser, an mässige Ansprüche gewöhnten Optik, wenig empfehlenswerth.

Durch weitere einzelne Versuche habe ich mich davon zu überzeugen Gelegenheit gehabt, dass Analoga des Halbkristalls — Alkali-Kalk-Bleiglases — mit Baryt ebenfalls herstellbar. So ist z. B. ein dem Äquivalentverhältniss  $\text{NaO BaO CaO } 9\text{SiO}_2$  entsprechendes Glas sehr schön, schmilzt wie gewöhnliches Fensterglas, zeichnet sich aber vor diesem durch höhe-

ren Glanz aus. Die bezügliche Versuchsreihe musste ihrer Zeit, äusserer Umstände wegen, abgebrochen werden, und habe ich sie bisher nicht complettiren können; ich sehe mich daher genöthigt, die Besprechung dieser Producte hier vorläufig zu unterlassen.

## Zur Chemie der Entglasung.

Ungeachtet nahezu anderthalb Jahrhunderte darüber hingegangen, seit Réaumur die Aufmerksamkeit der Zeitgenossen auf die interessante Erscheinung der Entglasung, das Opak- und Krystallinsichwerden scheinbar homogener, durchsichtiger Gläser, wenn dieselben eine Zeit lang auf der Temperatur des Erweichens erhalten werden, hingewiesen (1728), und hiedurch eine lange Reihe in dieser Richtung angestellter analytischer und synthetischer Studien, wie die Arbeiten Dartigue's, Morveau's, Fournet's, Dumas', Splitgerber's, Kersten's, Pelouze's u. a. m. veranlasst, stehen wir, in mancher Beziehung, dem Phänomen der Entglasung noch heutigen Tages als einer ungelösten Frage gegenüber. Sorgfältige Beobachtungen über das Aeussere der Erscheinung, über Umstände und Bedingungen, unter denen sie hier oder dort eingetreten, oder aber regelmässig einzutreten pflegt, sind ziemlich zahlreich registrirt; handelt es sich aber um den Vorgang innerhalb der Glasmasse, als dessen Folge wir die Erscheinung aufzufassen haben, so ist hierüber so gut wie nichts Feststehendes bekannt. Wir wissen nur, dass unter geeigneten Umständen alle bisher hierauf geprüften Gläser sich als entglasbar erwiesen, und dass, wie solches neuerdings durch Pelouze constatirt, vornehmlich solche Massen, die mehr Kieselsäure enthalten, als einer Zusammensetzung  $RO\ 3\ SiO^2$  entspreche, zum Krystallinsichwerden besonders geneigt sind.

Dumas, der auf die Frage näher eingegangen, hat bekanntlich die Ansicht wiederholt ausgesprochen, es schieden sich aus der homogenen Glasmasse während der Entglasung verschiedene isomorphe Verbindungen aus; den Beweis für diese Ansicht hat er aber nie geliefert, und ziemlich verbreitet ist in dieser Hinsicht sogar die, unter Anderem von Stohmann (Musprratt's Encyclopädie der techn. Chemie, Artikel „Glas“) ausgesprochene Meinung: „ob diese Krystallisationen im Glase bestimmte Verbindungen, oder nur zusammenkrystallisirte Gemenge isomorpher Silicate, ist wol nicht zu entscheiden, die empirischen Formeln, welche sich aus der Analyse herleiten lassen, sind ebenso complicirte, wie die für die übrige Glasmasse, und geben uns kaum ein Bild über die Constitution der Verbindung.“

Durch die im Vorstehenden aufgeführten Entglasungserscheinungen direct auf die für Theorie und Praxis gleich interessante und wichtige Frage hingeführt, sah ich mich veranlasst, den Versuch, der Lösung derselben wenigstens näher zu kommen, auf einem meines Wissens bisher unbetretenen Wege zu wagen, und die hiebei gewonnenen Resultate waren, zum Theil wenigstens, so unerwartete, dass solches mich veranlasst, die betreffenden Versuche, bleibt auch noch Manches unentschieden, bereits jetzt der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Liegen, wie erwähnt, zahlreiche Analysen entglaster Gläser vor, und erscheinen die Zusammensetzungen derselben auch oft, bringt man, wie bei den vorstehenden Berechnungen geschehen, den gefundenen Thonerdegehalt, als gelöstem Thon angehörig, mit der zugehörigen Quantität Kieselsäure in Abzug, ziemlich einfach, und bestimmten Aequivalentverhältnissen sich enge anschliessend, wie z. B. die folgenden Zusammensetzungen von Pelouze hergestellter und entglaster Gläser \*).

\*) Compt. rend. 64 (1866) 53.

I.	II.	III.
Kieselsäure 77,8	80,1	82,2
Kalk . . . . 12,5	11,2	5,8
Natron . . . . 9,7	8,7	12,0
100,0	100,0	100,0
5 NaO 7 CaO 42 SiO <sup>2</sup>	5 NaO 7 CaO 48 SiO <sup>2</sup>	2 NaO CaO 12 SiO <sup>2</sup>
Kieselsäure 78,2	80,5	80,0
Kalk . . . . 12,2	10,9	6,2
Natron . . . . 9,6	8,6	13,8
100,0	100,0	100,0

die eines von Dumas untersuchten entglasten Glases \*)

Gefunden:	Nach Abzug v. 10,6 % Thon	NaO CaO 5 SiO <sup>2</sup>
Kieselsäure 68,2	70,0	71,1
Thonerde . 4,9	—	—
Nalk . . . . 12,0	13,4	13,5
Natron . . . . 14,9	16,9	14,8
100,0	100,0	100,0

so wie vieler anderen, so schien mir solches doch, wo derartige krystallinische, oft in ihrem Aeussern sehr ähnliche Massen der verschiedensten Basicität vorkommen, nicht Beweis genug dafür, dass wir es in jedem einzelnen Falle mit der homogenen Substanz einer, der Gesamtzusammensetzung der untersuchten Masse entsprechenden, Verbindung zu thun hätten. Andererseits stehen die von Pelouze gewonnenen Resultate, die er in dem Satze zusammenfasst: „Das sich entglasende Glas erleidet keine Veränderung hinsichtlich der Natur oder Qualität seiner ursprünglichen Bestandtheile; die zu Kugeln zusammengehäuften Krystalle, welche durch eine Masse von durchsichtigem Glase von einander getrennt sind, sind in ihrer Zusammensetzung von letzterem nicht verschie-

\*) Chim. appl. aux arts, art. „Verre“.

den“ \*), sobald wir an Stelle von „Zusammensetzung“ das hier entschieden Gemeinte, nämlich „Gesamtzusammensetzung“ lesen, durchaus nicht im Widerspruche mit der alten Ansicht Dumas', wie letzterer solches bereits selbst ausgesprochen, wenn er sagt \*\*):

„Die Versuche Pelouze's zeigen zwar, dass sich durchsichtiges Glas, ohne Gewichtsabnahme, in Krystalle verwandeln kann, aber darüber, ob die das entglaste Glas bildenden Krystalle alle identisch seien, können Zweifel erhoben werden. Die im Handel vorkommenden Gläser sind unbestimmte Gemenge bestimmter Silicate\*\*\*). Wenn sie krystallinisch erstarren, so können sich die schwerer schmelzbaren von den anderen trennen, wie solches sich bei Metalllegirungen zeigt. Die zuerst gebildeten Krystalle können als feste Körper den Absatz weiterer veranlassen, die aus Verbindungen bestehen, welche ohne Vorhandensein des Krystallkerns nicht krystallisirt wären“. Er ist daher der Ansicht, die von Pelouze erhaltenen Krystallmassen seien hinsichtlich ihrer Constitution als Analoga der aus einem Gemenge fester Fettsäuren erhaltenen, aufzufassen.

Die mit Analysen belegte Angabe Dumas', dass nach seinen und Leblanc's Untersuchungen die krystallinischen Massen durchgängig mehr Kieselsäure enthielten, als die umgebenden amorphen, findet sich durch spätere Angaben bestätigt, und gelangte auch ich, bei zahlreichen Versuchen, von denen einige hier Platz finden mögen, zu demselben Resultat.

Entglastes und unentglastes Glas nach Dumas †).

\*) Compt. rend. 40 (1855) 1321.

\*\*) Ebendasselbst.

\*\*\*) Wäre es Dumas möglich gewesen, diesen bereits in den vierziger Jahren aufgestellten Satz zu beweisen, dann hätte es der späteren Arbeiten über Entglasung nicht mehr bedurft, er ist aber bisher Hypothese geblieben.

†) Chim. appl. aux arts „Verre“.

amorphe Masse:		krystallin. Masse:	
Kieselsäure . . . . .	64,7	. . . . .	68,2
Thonerde . . . . .	3,5	. . . . .	4,9
Kalk . . . . .	12,0	. . . . .	12,0
Natron . . . . .	19,8	. . . . .	14,9
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Splitgerber \*) untersuchte eine von ihm im Spiegelglas-  
ofen dargestellte Glasmasse, die, langsam erkaltet, sich mit ei-  
ner weissen Kruste bedeckt zeigte, und fand in

der unveränderten		der krystallin.	
Masse:		Kruste:	
spec. Gew. =	2,485	. . . . .	2,503
Kieselsäure . . . . .	75,73	. . . . .	76,27
Thonerde . . . . .	1,51	. . . . .	1,35
Kalk . . . . .	9,58	. . . . .	9,32
Natron . . . . .	13,18	. . . . .	13,09
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Terreil \*\*) fand bei Untersuchung eines theilweise ent-  
glasten Flaschenglases von Clichy die Zusammensetzungen:

durchsichtig.		krystallinische	
Glas.		Partien.	
Kieselsäure . . . . .	62,40	. . . . .	63,67
Eisenoxyd . . . . .	2,66	. . . . .	0,71
Thonerde . . . . .	7,21	. . . . .	4,98
Magnesia . . . . .	4,47	. . . . .	6,12
Kalk . . . . .	18,14	. . . . .	18,65
Natron . . . . .	5,12	. . . . .	5,87
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Die Untersuchung eines, durch wiederholtes Aufwärmen  
im Kühlofen zum grössten Theile entglasten, in den entglasten

\*) Erdmann's Journ. 48 (1849) 82.

\*\*) Compt. rend. 47 (1857) 693.

Partien fasergypsähnlichen, Stückes Spiegelglas hiesiger Hütte  
ergab mir:

Unentglast gebliebene		Parallelstrahlige,	
Mitte:		fasergypsähnliche	
		Kanten:	
Kieselsäure . . . . .	69,96	. . . . .	71,08
Schwefelsäure . . . . .	0,51	. . . . .	0,47
Thonerde + Spur Eisenoxyd	2,06	. . . . .	1,49
Kalk . . . . .	15,31	. . . . .	15,82
Natron . . . . .	12,16	. . . . .	11,14
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

An einem Herdglasstücke von hier, das in durchsichtige  
Masse eingeschlossene, weisse undurchsichtige Rosetten aus ge-  
krümmten sechsseitigen Tafeln und radialstrahlige Knollen von  
bis 5 mm. Durchmesser enthielt, ergab meine Analyse

in der durchsichtigen

Masse:		in den Knollen:	
Kieselsäure . . . . .	69,17	. . . . .	69,33
Schwefelsäure . . . . .	1,22	. . . . .	0,42
Thonerde + Eisenoxyd	7,23	. . . . .	7,88
Kalk . . . . .	13,08	. . . . .	13,13
Natron . . . . .	9,30	. . . . .	9,24
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

und in einem versuchsweise hergestellten, bei langsamem Ab-  
kühlen im Schmelzofen theilweise kugelig entglasten Glase,

im unentglasten im entglasten

Theile:		Theile:	
Kieselsäure . . . . .	77,47	. . . . .	78,14
Schwefelsäure . . . . .	0,73	. . . . .	0,52
Thonerde . . . . .	1,92	. . . . .	1,91
Kalk . . . . .	9,66	. . . . .	8,88
Natron . . . . .	10,22	. . . . .	10,55
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Dasselbe Resultat ergeben die obenangeführten vergleichenden Analysen entglaster Barytgläser, nämlich ein durchgängiges Gestiensein des Kieselsäuregehaltes der krystallinisch ausgeschiedenen Massen. Pelouze hat die Beleganalysen für seine Behauptung, dass amorphe und krystallinische Masse gleich zusammengesetzt seien, nicht publicirt. Wenn nun aber auch regelmässig die entglasten Massen kieselsäurereicher sich zeigten, als die unentglasten, so muss auf der anderen Seite zugegeben werden, dass der Unterschied im Kieselsäuregehalte zu gering, um auf denselben einigermaassen haltbare Schlüsse bauen zu können, ebensowenig bietet das Verhältniss  $\frac{\text{Kalk}}{\text{Natron}}$  in den getrennten Theilen, brauchbare Anhaltspunkte, um ein Auskrystallisiren, wegen grösseren Kalkgehaltes strengflüssigerer Silicate, hierauf gestützt, ableiten zu können, und doch lehrt die tägliche Erfahrung, dass eine Atombewegung innerhalb der Masse stattzufinden scheint.

An geeigneten Probestücken kann man sich davon überzeugen, dass auf den ersten Anblick völlig krystallinisch entglast erscheinendes Glas, sich bei genauerer Untersuchung bereits dem unbewaffneten Auge als ein Gemenge krystallinischer und amorpher Partikel zu erkennen giebt, so besitze ich ein Stück entglasten Herdglases aus der Tasche des hiesigen Spiegelglasofens der Gesamtzusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	70,18
Schwefelsäure . . . . .	0,33
Thonerde (+ Eisenoxyd) . . . . .	4,55
Kalk . . . . .	11,51
Natron . . . . .	13,43
	100,00

bei dem Zeit und Temperaturverhältnisse jedenfalls genügen, um eine durchgängige Entglasung hervorzurufen, das aber nur als von säulenförmigen Krystallen in allen Richtungen durchsetzte Grund-Masse von muscheligen Bruch erscheint. Grundmasse und Krystalle haften dabei, wie meist, sehr fest anein-

ander, so dass eine mechanische Trennung mir nicht gelang. War dieses feste Aneinanderhaften hier für die directe chemische Untersuchung der Einzelbestandtheile störend, und machte solche unthunlich, so wirkte es für die mikroskopische Untersuchung der parallel- oder radialstrahligen Masse feineren Gefüges günstig. Um über die Homogenität oder Nichthomogenität derselben in's Klare zu kommen, untersuchte ich zunächst einige Schliffflächen mikroskopisch, konnte indess keine Unterschiede zwischen den nadelförmigen Krystallen und etwa zwischen gelagerter Masse wahrnehmen, solche traten aber an der Form der Bruchflächen deutlich hervor, als an Stelle der angeschliffenen Stückchen mit dem Hammer abgeschlagene Splitter unter das Mikroskop gebracht wurden. Hier waren neben den Krystallen und zum Theile an ihnen haftend Theile mit deutlich erkennbarem muscheligen Glasbruch zu erkennen. Wir haben es somit nicht nur in den grobkrystallinischen, sondern auch in den feinstrahligen, scheinbar durchgängig krystallisirten entglasten Massen mit einem Gemenge krystallinischer und amorpher Theile, gewissermassen mit Krystallen, und amorph erstarrter Mutterlauge zu thun.

Ist nun solches aber nur bei entglastem Glase der Fall? — Bekanntlich war es bereits Leydhold gelungen, durch Anätzen fehlerfreier Glasplatten mit Flusssäuredämpfen und galvanoplastische Copie der gewonnenen neuen Oberflächen, Krystalle in der scheinbar homogenen Glasmasse nachzuweisen \*) Ich behandelte mehrere, verschieden zusammengesetzte, Glasproben mit geschmolzener Oberfläche\*\*) einige Minuten hindurch mit concentrirter wässriger Flusssäure, darauf, behufs Zersetzung sich etwa abgelagert haben könnenden Flussspaths, mit englischer Schwefelsäure in der Wärme, und dann wieder-

\*) Compt. rend. 34 (1852) 565.

\*\*) Polirte Oberflächen erweisen sich unbrauchbar, da die dem unbewaffneten Auge unsichtbaren Schraumen von der Flusssäure erweitert das Bild stören.

holt mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser, und gewann bei allen in dieser Weise behandelten Proben Oberflächen, auf denen sich, unter dem Mikroskop (100—200 mal Vergrößerung), zahlreiche Krystallgruppen erkennen liessen.\*) Manche der in obiger Weise behandelten Gläser, so ein vom Gushafen gelegentlich abgelaufenes Band von nur etwa 0,1<sup>mm</sup> Dicke, mithin ein sehr rasch erstarrtes Probestück, erwiesen sich schon bei 10 bis 20facher Vergrößerung als von Ablagerungen strahlig gruppirter feiner, bald in ein und derselben, bald in einander unter den verschiedensten Winkeln durchdringenden Ebenen liegender, Krystallnadeln dicht erfüllt.

Die feinen bald zu Büscheln bald zu Kugeln vereinigten Nadeln sind vorherrschend, bei ein paar Proben indess zeigten die bloßgelegten Krystalle entschieden hexaëdrische und octaëdrische Formen, somit dieselben, die Daubrée\*) in seinem durch überhitzten Wasserdampf zersetzten Glase erkannte. Die letzteren Formen beobachtete ich z. B. in einem Weinglase der Hütte Notsjö bei Tawastehus, dessen Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	74,37
Schwefelsäure . . . . .	0,25
Thonerde + Eisenodyd . . . . .	0,71
Kalk . . . . .	9,02
Kali + Natron . . . . .	15,65
	<hr/>
	100,00

Zweierlei ging aus den eben angeführten Versuchen mit Bestimmtheit hervor: I. dass, bezeichnet man mit „entglastes Glas“ theilweise krystallinisches, alles Glas entglast ist und II. dass die krystallinischen Theile, wenigstens manche der-

\*) Während die durch Einwirkung der Flusssäure rauh gewordene Glasoberfläche oft bereits unter der Lupe deutlich erkennbare Krystallcomplexe zeigt, entziehen sich diese leicht der Beobachtung unter dem Mikroskop, da sie meist nur bei schiefer mässiger Beleuchtung deutlich hervortreten.

\*\*) Ann. des chines (1857) V Ser. 12, 297.

selben, von Flusssäure weniger angegriffen werden, als die sie einschliessende Masse. Es lag somit zunächst die Frage vor, ob Krystalle und umgebende Masse gleicher, oder verschiedener Zusammensetzung.

War, was mir a priori wahrscheinlich erschien, die Zusammensetzung der formal unterschiedenen Bestandtheile des Glases nicht dieselbe, so musste, auf Grundlage der obigen Beobachtungen, sich solches analytisch nachweisen lassen, wenn eine Portion Glas mit einem zu vollständiger Zersetzung derselben nicht hinreichenden Menge Flusssäure behandelt, das Zersetzte entfernt, und der Rest untersucht wurde.

Der Prüfung in angegebener Weise wurden zunächst zwei Proben vollkommen fehlerfreien, gut durchgeschmolzenen Spiegelglases unterworfen.

#### I. Englisches Glas unbekannter Hütte.

Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	70,05
Schwefelsäure . . . . .	Spur
Thonerde + Spur v. Eisen u. Mangan . . . . .	0,85
Kalk . . . . .	16,55
Natron . . . . .	12,55
	<hr/>
	100,00

7 gmm. dieses Glases wurden, feingepulvert, mit wässriger Flusssäure digerirt eingedampft, und mit überschüssiger Schwefelsäure in üblicher Weise zersetzt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und möglichst rasch und vollkommen ausgewaschen. Es blieben auf dem Filter 0,49 gm. unzersetzten Rückstandes, dessen Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	70,34
Thonerde + Eisenox. . . . .	1,62
Kalk . . . . .	18,53
Natron . . . . .	9,51
	<hr/>
	100,00

II. Das obenerwähnte dünne Band, auf hiesiger Hütte vom Gushafen abgelaufen:

	Zusammensetz. der Masse vor der Be- handl. mit H Fl	Zusammensetz. des 0,2 der verwandt. Subst. betrag. Restes
Kieselsäure . . . . .	68,67	69,91
Schwefelsäure . . . . .	0,80	Spur
Thonerde + we- nig Eisenox. . . . .	2,36	2,40
Kalk . . . . .	13,75	15,71
Natron . . . . .	14,42	11,98
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Der Vergleich zeigt, dass bei beiden Gläsern eine ähnliche Zersetzung stattgefunden hatte. Obgleich auf vollständiges Auswaschen des Gypses die grösste Sorgfalt verwandt worden, so dass selbst grössere Quantitäten des angesäuerten Waschwassers keinen Verdampfungsrückstand mehr lieferten, war in beiden Fällen der Kieselsäuregehalt des Rückstandes nur wenig, der Kalkgehalt desselben dagegen bedeutend grösser als der der ursprünglichen Substanz.

Geht nun auch hieraus hervor, dass wir es innerhalb des durchsichtigen Glases mit verschieden zusammengesetzten Substanzen zu thun haben, und bestätigt dieses Verhalten der beiden fehlerfreien Gläser theilweise die citirte Behauptung Dumas', die Gläser des Handels seien unbestimmte Gemenge bestimmter Silicate, so lassen sich die gewonnenen Zahlenwerthe doch vorläufig kaum zur Beurtheilung der Constitution der krystallinischen Bestandtheile der durchsichtigen Glasmasse verwerthen.

Wenn nun aber auch Gläsern, wie den eben besprochenen, die sich von sehr kleinen und zarten Krystallen erfüllt zeigten, keine ungetrübten Resultate abzugewinnen waren, da bei der Einwirkung der Flusssäure die wechselnde Grösse des Kornes des Glaspulvers von bedeutendem Einflusse auf die Zusammen-

setzung des Rückstandes sein musste (die Flusssäure kann ja nur oberflächlich wirken und der krystallinische Bestandtheil, oder die Bestandtheile, sind, wären sie selbst reiner Quarz, in Bezug auf die Einwirkung der Säure von der Grundmasse nur graduell verschieden), so lag doch die Möglichkeit vor, dass solches bei den gröber krystallinischen augenscheinlich entglasten Massen besser gelinge, und wandte ich daher meine Aufmerksamkeit dem Verhalten solcher Proben bei ihrer theilweisen Zersetzung durch Flusssäure zu. Zunächst wurde das oben erwähnte im Kühlofen entglaste Spiegelglas parallelfaseriger Structur, dessen Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	71,08
Schwefelsäure . . . . .	0,47
Thonerde + Eisenoxyd	1,49
Kalk . . . . .	15,82
Natron . . . . .	<u>11,14</u>
	100,00

nachdem die ganze zu dem Versuch erforderliche Masse im Achatmörser gepulvert, in obiger Weise geprüft. 5,26 gm. des möglichst fein gepulverten Glases wurden mit Wasser, dem ca. 5% concentrirter wässriger Flusssäure zugesetzt waren, unter öfterem Umrühren in der Wärme digerirt und zur Trockne verdampft, hierauf wiederholt mit rauchender Salzsäure eingedampft, mit mit Salzsäure stark angesäuertem Wasser aufgenommen und sorgfältig ausgewaschen. Das gesammte Waschwasser wurde eingedampft und im Verdampfungs-Rückstande gefunden:

Thonerde + Eisenoxyd	0,0260 gmm.
Kalk . . . . .	0,4180 "
Natron . . . . .	0,2765 "

In Beziehung auf die in dem analysirten Glase vorhandenen Quantitäten der verschiedenen Basen stellt sich das Resultat der theilweisen Zersetzung somit wie folgt:

Im Ganzen waren vor- handen	Es wurden nach d. Zer- setzung aus- gezogen	Somit zer- setzt % des Vorhande- nen.	Bleiben im Rest.	
			gm.	%
Thonerde + Eisenox. 0,078 . . . . .	0,026 . . . . .	33,3 . . . . .	0,052 . . . . .	66,7
Kalk . . . . .	0,832 . . . . .	50,0 . . . . .	0,414 . . . . .	50,0
Natron . . . . .	0,586 . . . . .	52,8 . . . . .	0,309 . . . . .	47,2

Der Rest wurde einer abermaligen theilweisen Zersetzung, wie oben, unter Verwendung von 3 Cc. Flusssäure unterworfen, und im Rückstande des Waschwassers gefunden:

Thonerde + Eisenoxyd . . .	0,0205 gmm.
Kalk . . . . .	0,1480 "
Natron . . . . .	0,1493 "

Somit wie oben dargestellt:

Im I. Rest vorhanden	ausgezogen	ausgez. % des ersten	II. Rest	II. Rest % des ursprüngl.
gm.	gm.	Restes.	gm.	Vorhandenen.
Thonerde + Eisenox. 0,052 . . . . .	0,021 . . . . .	40,4 . . . . .	0,031 . . . . .	39,8
Kalk . . . . .	0,414 . . . . .	35,7 . . . . .	0,266 . . . . .	22,2
Natron . . . . .	0,277 . . . . .	53,9 . . . . .	0,128 . . . . .	21,8

Nach nochmaliger theilweiser Zersetzung in obiger Weise verblieben unzersetzt 0,586 gmm. Rückstand, dessen procentische Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	78,56
Thonerde + Eisenoxyd . .	2,56
Kalk . . . . .	8,79
Natron . . . . .	10,09
	100,00

Vorbehaltlich eines späteren Zurückkommens auf die übrigen Zahlenwerthe dieser Bestimmungen, tritt im Schlussresultate der Reihe theilweiser Zersetzungen, der dieses Glas unterworfen wurde, namentlich das starke Gestiegensein des Kieselsäuregehaltes (um 8,6%) hervor. Es schien dieses darauf hinzuweisen, dass wenn nicht bereits früher so während der Entglasung saurere Silicate sich aus der Gesamtmasse auschieden und krystallisirten, wie leichte Krystallisirbarkeit sol-

cher saurer Silicate, und durch sie bewirkte gesteigerte Entglasungsfähigkeit, auch aus Pelouzes einschlagenden Versuchen\*), bei denen er, sobald er den Kieselsäuregehalt als seiner Gläser über ein gewisses Maass ( $RO\ 3\ SiO^2$ ) steigerte, leicht entglasbare Producte erhielt, abgeleitet werden konnte. Hiemit schien ferner das sich Entglasen der im ersten Theile angeführten Barytgläser in gutem Einklange, und würde sich aus solchem Auskrystallisiren saurerer und daher schwerer schmelzbarer Verbindungen, die Entglasbarkeit der folgenden Gläser leicht erklären.

Probe opalisirend gewordenen Spiegelglases von Smoljänninow in Rjasan (Russland). Spec. Gew. = 2,412. Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	73,70
Schwefelsäure . . . . .	0,70
Thonerde + Eisenoxyd . . . .	1,89
Kalk . . . . .	6,53
Natron . . . . .	17,18
	100,00

Wie oben berechnet:

Gesamttzussetz.	Zussetzung des Glases
Thon. . . . . 4,1	Kieselsäure . 75,5
Glaubersalz . 1,2	Kalk . . . . . 6,9
Glas . . . . . 94,7	Natron . . . . 17,6
	100,0

Ueberschuss an Kieselsäure 2,3 %.

Probe weissen undurchsichtig entglasten Glases der Dresdener Glasfabrik, mir durch Herrn Fr. Siemens freundlichst zugesandt:

\*) Compt. rend. 64 (1866) 53.

Kieselsäure . . . . .	73,64
Schwefelsäure . . . . .	0,38
Thonerde + Eisenoxyd . . . .	1,59
Kalk . . . . .	7,85
Natron . . . . .	16,54
	<hr/>
	100,00

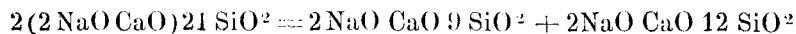
Ein von Splitgerber \*) untersuchtes entglastes Glas schien unter obiger Annahme sogar noch einen Schritt weiter zu führen. Gesamtzusammensetzung:

Kieselsäure .	77,63
Thonerde . .	0,59
Kalk . . . .	6,25
Natron . . . .	15,53
	<hr/>
	100,00

Nach Abzug von 1,28 % Thon:

Zusetz. des Glases	2 (2 NaO CaO) 21 SiO <sup>2</sup>
Kieselsäure	77,9 . . . . . 77,8
Kalk . . . .	6,4 . . . . . 6,9
Natron . . .	15,7 . . . . . 15,3
	<hr/>
	100,0 . . . . . 100,0

Entglasung nach der Gleichung:



So plausibel solche Erklärung mir erschien, so hielt ich es doch für erforderlich, sie experimentell zu prüfen. Ich stellte mir somit Gläser der Zusammensetzungen 2 (NaO CaO) 14 SiO<sup>2</sup> u. NaO CaO 8 SiO<sup>2</sup> her. Das erstere zeigte nach langsamem Erkalten im Schmelzofen nur an seiner Oberfläche Spuren beginnender Entglasung — kleine Krystallwarzen, — das 2. lieferte, unter denselben Umständen, befriedigende Resultate. Bereits bei Beginn der Temperaturabnahme des Ofens waren in der durchsichtigen Masse desselben undurchsichtige rundliche Körner

\*) Erdmann's Journ. 67, 34.

bemerkbar, deren Menge und Grösse allmähig zunehmend, nach erfolgtem Erstarren der Masse, den Probefahen bis auf kleine durchsichtig gebliebene Zwischenräume erfüllte. Die entglaste Masse erschien nach vollständigem Erkalten als ein Conglomerat kugeligter Körner von undeutlicher Structur. Entglaste und durchsichtige Theile liessen sich leicht mechanisch trennen. Die Analyse beider ergab:

Durchsicht. Glas		Entglastes.
Kieselsäure . . . . .	77,47	78,14
Schwefelsäure . . . . .	0,73	0,52
Thonerde u. Spur Eisen	1,92	1,91
Kalk . . . . .	9,66	8,88
Natron . . . . .	10,22	10,55
	<hr/>	
	100,00	100,00

oder in bisheriger Weise berechnet:

Durchsichtig. Glas		Entglastes
Thon . . . . .	4,1	4,1
Schwefelsaures Natron	1,2	0,8
Glasmasse . . . . .	94,7	95,1
	<hr/>	
	100,0	100,0

Zusammensetzung der

durchsicht. Glasmasse		entgl. Körner
Kieselsäure	79,5 . . . . .	79,9
Kalk . . . .	10,2 . . . . .	9,4
Natron . . .	10,3 . . . . .	10,7
	<hr/>	
	100,0	100,0

welche letztere namentlich, mit der procentischen Zusammensetzung eines Silicats

NaO CaO 8 SiO <sup>2</sup> :	
Kieselsäure . . . . .	80,3
Kalk . . . . .	9,3
Natron . . . . .	10,4
	<hr/>
	100,0

sehr nahe übereinstimmt.

War nun, wie es den Anschein hatte, die Entglasung des in Rede stehenden Silicats ein krystallinisches Erstarren der Verbindung  $\text{NaO CaO } 8 \text{ SiO}^2$  gewesen, so musste der Rest bei der theilweisen Zersetzung desselben solches ausweisen. 6,99 gmm. der entglasten Masse wurden wie oben mit wässeriger Flusssäure behandelt; um in Betreff vollständiger Zersetzung des Fluorcalcium sicher zu gehen, mit Schwefelsäure weiter zersetzt, und mit salzsäurehaltigem Wasser vollständig ausgewaschen. Es blieb auf dem Filter ein Rest von 1,568 gmm., dessen Zusammensetzung:

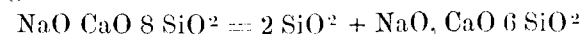
Kieselsäure . . . . .	95,02
Thonerde . . . . .	0,70
Kalk . . . . .	1,95
Natron . . . . .	2,33
	100,00

Die unerwartete Zusammensetzung dieses Restes veranlasste mich, den Versuch mit 5,14 gmm. Substanz und derselben Menge Flusssäure zu wiederholen. Ich erhielt 0,93 gmm. Zersetzungsrest, der unter dem Mikroskop, bei cc. 200 maliger Vergrößerung, sich als aus spärlichen Glasfragmenten mit unebener, stark zerfressener Oberfläche, und sehr kleinen säulenartigen Krystallen und Krystallfragmenten bestehend erwies. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	98,49
Thonerde . . . . .	0,80
Kalk . . . . .	0,34
Natron . . . . .	0,37
	100,00

So überraschend nun auch das gewonnene Resultat, so kann es nach demselben keinem Zweifel mehr unterworfen sein, dass der Zersetzungsrest als durch geringe Quantitäten unzersetzt gebliebenen Glases verunreinigte krystallisirte Kieselsäure anzusehen ist, dass wir es also in dem vorliegenden Falle mit einer

Ausscheidung von Kieselsäure beim Process der Entglasung und einer Quarzbildung auf feurig flüssigem Wege zu thun haben. Der Quarz war nicht praeformirt, nicht ungelöst gebliebener Sand, denn die durchgeschmolzene Masse liess, rasch abgekühlt, keine Spur von, sonst sehr augenfälligen, unverschmolzenen Theilchen erkennen, und rasch zu dünnem Faden ausgezogen, letzteren völlig knotenfrei erscheinen. Man könnte auf Grundlage des Vorstehenden sich in dem vorliegenden Falle die eingetretene Entglasung als nach einer Spaltungs-gleichung:



erfolgt denken \*), im Folgenden näher zu besprechende weitere Erfahrungen lassen mir solches aber sehr unwahrscheinlich erscheinen, und scheint die Spaltung, wenn wir es, was ich sehr bezweifle, überhaupt mit einer solchen zu thun haben, eine tiefer greifende zu sein.

Wenn nun aber, bei der Entglasung, eine derartige Ausscheidung krystallisirter Kieselsäure stattfindet, ist sie unter allen Umständen nachweisbar? z. B. auch bei basischeren Silicaten als den eben besprochenen, und ist Quarz das einzige krystallinische Gebilde, das sich in entglasten Massen deutlich zu erkennen giebt? Schon die oben angeführten Erfahrungen, so z. B. das Gesticigensein des Natrongehaltes im Zersetzungsreste des im Kühllofen entglasten Spiegelglases parallelstrahliger Structur, liess erwarten, dass sich auf dem betretenen Wege weitere Ergebnisse würden gewinnen lassen.

Zu einem folgenden Versuche wählte ich ein sehr basisches, durchgängig in radialstrahligen Kugeln entglastes Glas, dass ich der Güte Herrn Fr. Siemens in Dresden verdanke.

Die als entglastes Bouteillenglas bezeichnete, hellgranbraune Masse hatte das spec. Gew. 2,532. Zusammensetzung:

\*) Die Gleichung gäbe 20,0 % krystallisirte Kieselsäure, gefunden wurden 18,1 %.

Kieselsäure . . . . .	63,91
Schwefelsäure . . . . .	0,55
Thonerde + wenig Eisen und Mangan . . . . .	13,97
Kalk . . . . .	14,52
Natron + Kali . . . . .	7,05
	100,00

die nahezu nur der Sättigung  $RO \cdot 2 SiO_2 + R^2 O^3 \cdot 2 SiO_2$  entspricht.

Der Behandlung mit Fluss- und Schwefelsäure wurden unterworfen 4,5 gmm. fein gepulverter Substanz, und hinterliessen dieselben, sorgfältig ausgewaschen 1,047 gmm. Zersetzungsrückstand.

Bei cc. 200maliger Vergrößerung wies sich dieser Rückstand als aus farrenkrautähnlichen Krystallcomplexen von bis 0,05<sup>mm</sup> Grösse, einzelnen säulenförmigen Krystallen mit pyramidaler Zuspitzung, und einer geringen Menge stark zerfresener Glasfragmente bestehend aus. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	69,95
Thonerde nebst etw. Eisen . . . . .	15,91
Kalk . . . . .	2,10
Natron + Kali . . . . .	12,04
	100,00

Der grösste Theil des hohen Kalkgehaltes der ursprünglichen Masse war somit verschwunden, und schien mir, auf Grundlage der mikroskopischen Beobachtung, die Annahme gerechtfertigt, dass der noch vorhandene den Resten unzersetzten Glases angehöre. Unter dieser Annahme berechnet sich alsdann die Gesamttzusammensetzung obigen Zersetzungsrestes wie folgt:

Gesamttzuss. des Zersetzungsrestes	ab 14,4 % urspr. Glasmasse entsprechend 2,10 CaO	bleibt als krystall. Rückst. des krystall. Rückst.	Procentzuss.
Kieselsäure . . . . .	70,0 . . . . . 9,3 . . . . .	60,7 . . . . .	70,9
Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	15,9 . . . . . 2,0 . . . . .	13,9 . . . . .	16,2
Kalk . . . . .	2,1 . . . . . 2,1 . . . . .	— . . . . .	—
Natron . . . . .	12,0 . . . . . 1,0 . . . . .	11,0 . . . . .	12,9
	100,0	85,6	100,0

und nähert sich, nach Abzug der Bestandtheile des unzersetzten Glases, der eines Natronfeldspaths (Albits)

$NaO \cdot Al^2 O^3 \cdot 6 SiO^2$	
Kieselsäure . . . . .	69,3
Thonerde . . . . .	19,1
Natron . . . . .	11,6
	100,0

so sehr, dass lägen nur die Analysen vor, kein Grund vorhanden wäre, denselben nicht für durch unzersetzt gebliebene Glasfragmente verunreinigten Albit zu halten. Da nun aber nach Kjerulf's und Bischofs\*) Beobachtungen aus einer gegebenen Gesteinsmasse kein Feldspath krystallisirt, dessen Gehalt an Kieselsäure ein höherer ist, als der Durchschnittsgehalt des Muttergesteins, der Gehalt der ganzen entglasten Masse an Kieselsäure aber nur 63,9 % betrug, sieht man sich zu der Annahme veranlasst, dass der in Rede stehende Rest aus einem basischeren Feldspath (Oligoklas ( $2 NaO \cdot 2 Al^2 O^3 \cdot 9 SiO^2$ )) und aus, wie oben, auskrystallisirtem Quarz, zusammengesetzt gedacht werden müsse und dann neben Oligoklas cc. 10 % Quarz enthielte.

War hiermit eine krystallinische Ausscheidung von Feldspath aus geschmolzener Glasmasse, wie eine solche auch schon von Prechtl\*\*) in grossen deutlichen Krystallen beobachtet worden, von Neuem constatirt, und bildet sie, im vorliegenden Falle, einen wesentlichen Factor der Entglasung, so schien es mir nicht ohne Interesse, auch eine Probe kieselsäurereicherer stark thonerdehaltigen entglasten Glases in der bisher durchgeführten Weise zu prüfen. — Ich wählte hiezu eine Probe grobstrahlig krystallinischen Herdglases hiesiger Hütte, dessen Gesamttzusammensetzung:

\*) Chem. Geologie 2, 393.

\*\*) Wiener acad. Bericht, 2 (1849) 230.

Kieselsäure . . . . .	70,18
Schwefelsäure . . . . .	0,33
Thonerde + wenig Eisen	4,55 *)
Kalk . . . . .	11,51
Natron . . . . .	13,43
	<hr/>
	100,00

20 gmm. Substanz, theilweise zersetzt, hinterliessen 3,8 gmm. Rest, der aus gemischten gröberen und feineren Körnern, theils von Krystallen und Krystallcomplexen, unter denen hexagonale Formen deutlich erkennbar, theils von stark angefressenen unregelmässigen Glasfragmenten bestand. Der Rest wurde durch Schlämmen in 2 Theile getheilt und solche getrennt analysirt.

	Gröberes Korn	Feineres Korn
	I.	II.
Kieselsäure	76,02 . . . . .	80,30
Thonerde .	5,43 . . . . .	5,32
Kalk . . . .	6,56 . . . . .	5,27
Natron . .	11,99 . . . . .	9,11
	<hr/>	
	100,00	100,00

Bei einem zweiten Versuche mit demselben Glase versuchte ich die Zersetzung weiter zu treiben. 7,6 gmm. Substanz hinterliessen 0,628 gmm. Rückstand der Gesamttzusammensetzung:

	III.
Kieselsäure	75,30
Thonerde .	6,29
Kalk . . . .	7,09
Natron . .	11,32
	<hr/>
	100,00

\*) Der hohe Thongehalt stammt in diesem Glase vom Ofen, mit dessen Sohle und Tasche das übergeflossene Glas lange Zeit in inniger Berührung war.

Ist nun die hier durch das Steigen des Thonerde- und Natrongehaltes angezeigte Ausscheidung krystallisirter Feldspath-artiger Massen eine Absonderung von Oligoklas oder Albit. Ich glaube das erstere annehmen zu müssen, da die Gesamtsättigung der ursprünglichen Substanz den Kieselsäuregehalt eines Silicats  $RO_3 SiO_2$  nicht erreicht, sich auch in den Dioriten stets Oligoklas als Vertreter der Feldspathe findet, dann aber gruppirt sich die Gesamttzusammensetzung des Restes wie folgt:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	14,8 . . . . .	14,4 . . . . .	17,1
Thonerde .	5,4 . . . . .	5,3 . . . . .	6,3
Natron . .	3,3 . . . . .	3,2 . . . . .	3,8
Oligoklas	23,5 . . . . .	22,9 . . . . .	27,2
Rest . . .	76,5 . . . . .	77,1 . . . . .	72,8
davon: Kieselsäure	61,2% . . . . .	65,9 . . . . .	58,2
Kalk . . . .	6,6 . . . . .	5,3 . . . . .	7,1
Natron . . .	8,7 . . . . .	5,9 . . . . .	7,5
	<hr/>		
	SS. 76,5	77,1	72,8

Ueber die nun zunächst liegende Frage, wie sich die Bestandtheile des Restes gruppiren, nachdem der Oligoklas in Abzug gebracht worden, wie viel der vorhandenen Kieselsäure als Quarz, wie viel, als mit den Basen verbunden gedacht werden müsse, direct experimentell Näheres festzustellen, ist mir bisher nicht gelungen, doch scheinen sich einige Schlüsse selbst aus dem geringen vorliegenden Material ziehen zu lassen.

Das Verhältniss von Kalk zu Natron in den Zersetzungsresten der untersuchten entglasten Proben, mit Ausnahme des grauen Dresdener Materials, ist, zieht man das mit der vorhandenen Thonerde zu Feldspath verbunden zu denkende Natron von dem Gesamtnatrongehalte ab, stets sehr nahezu das gleicher Aequivalente, wie in den untersuchten Gläsern solches Verhältniss auch vor der Entglasung, mit geringfügigen Ab-

weichungen vorherrschte. Es kann somit angenommen werden, dass der in Rede stehende Natron und Kalkgehalt unzersetztem und unverändertem Glase angehöre, es liegt aber auch noch eine andere Möglichkeit vor, und zwischen beiden vermag die mikroskopische Untersuchung nicht zu entscheiden; es kann nämlich auch eine Spaltung der Glasmasse die wie erwähnt meist der Sättigung  $RO\ 3\ SiO^2$  entspricht, oder wenigstens nahe kommt, in  $RO\ 2\ SiO^2 + SiO^2$  stattgefunden haben, wo ein durchsichtiges Glas neben Quarzkrystallen zurückbleiben würde. Dass Entglasung unter Ausscheidung von Kieselsäure auch eintritt, wo die Sättigung  $RO\ 3\ SiO^2$  noch nicht erreicht, geht aus einem Theile der vorstehenden experimentellen Untersuchungen hervor. Unter letzterer Annahme nun berechnet sich die Gruppierung der Einzelbestandtheile der drei letzten Zersetzungsreste wie folgt:

	I.	II.	III.
Oligoklas . . . . .	23,5 . . . . .	22,9 . . . . .	27,2
Glas $\left. \begin{matrix} Na \\ Ca \end{matrix} \right\} O\ 2\ SiO^2$ . . . . .	46,3 . . . . .	34,0 . . . . .	44,3
Quarz . . . . .	30,2 . . . . .	43,1 . . . . .	28,5
	100,0	100,0	100,0

so wie die des Herdglases, durch dessen theilweise Zersetzung sie gewonnen wurden:

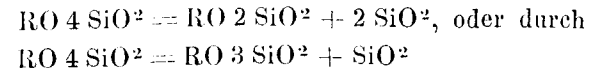
Glas ( $RO\ 2\ SiO^2$ )	66,6	} =	Kieselsäure . .	70,2
Oligoklas . . . . .	19,9		Schwefelsäure .	0,3
Quarz . . . . .	12,9		Thonerde . . .	4,6
Glaubersalz . . . . .	0,6		Kalk . . . . .	11,5
			Natron . . . . .	13,4
	100,0		100,0	

Ein interessantes Beispiel dafür, wie bei solcher Selbstzersetzung des Glases lauter krystallisirbare Producte sich bilden könnten, liefert alsdann das mehrerwähnte Dresdener Herdglas der Gesammtzussetz.:

Kieselsäure . . . . .	63,9	}	Kieselsäure . . .	38,0
Schwefelsäure . . . . .	0,6		Thonerde . . . .	14,0
Thonerde . . . . .	14,0		Kalk . . . . .	1,6
Kalk . . . . .	14,5		Natron . . . . .	6,7
Natron . . . . .	7,0		Oligoklas . . . . .	60,3
	100,0			
		}	Kieselsäure . . .	13,8
			Kalk . . . . .	12,9
			Wollastonit *) . . . . .	26,7
			Quarz . . . . .	12,0
			Glaubersalz . . . . .	1,0
			SS. 100,0%	

Als 3,3 gmm. der gepulverten Substanz mit Salzsäure digerirt, dann behufs Ausziehung des durch die Säure Zersetzten mit salzsäurehaltigem Wasser, und der Rückstand mit Natronlauge behandelt wurden, gewann ich im Auszuge neben etwas Eisenoxyd und Thonerde 0,430 gmm. Kalk und 0,340 gmm. Kieselsäure, Alkali war im Auszuge nicht nachweisbar. Bei der bekannten leichten Zersetzbarkeit des Wollastonits durch Salzsäure lässt solches Verhalten die Gegenwart desselben in obigen Mineralgemengen wahrscheinlich erscheinen.

Das oben näher angeführte Natronkalkglas der Sättigung  $RO\ 4\ SiO^2$  so wie die ihm entsprechenden Barytgläser entlasten sich, wie wir gesehen, sehr leicht, und schon bei relativ hoher Temperatur, ob hier die Zersetzung auch so tiefgreifend, ob sie durch die Gleichung:



ausgedrückt werden müsse, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Auch noch über diese Sättigung hinausragende Gläser sind in neuester Zeit, Dank den früher unerreichbaren Temperaturen

\*) Von Walchner im Gestell eines Hochofens als künstliche Bildung gefunden. Schweiggers Journ. 47 (1826), 245.

rationell construirter Schmelzöfen, herstellbar geworden, so untersuchte neuerdings Stolba\*) ein derartiges Milchglas, das schon insofern von Interesse, als in ihm das Réaumur'sche Problem der Nutzbarmachung der Entglasung für die Praxis, glücklich gelöst erscheint. Er fand die Zusammensetzung:

Kieselsäure	82,3
Thonerde .	3,2
Kalk . . . .	3,3
Natron . . .	5,6
Kali . . . .	5,6
	<hr/>
	100,0

die fast vollständig der Sättigung  $RO\ 6\ SiO_2$  entspricht. Nach Analogie der oben besprochenen Gläser der Sättigung  $RO\ 4\ SiO_2$  zu schliessen, muss dieses Glas sehr schwer schmelzbar sein, entglast aber auch wol schon beim Ausarbeiten ähnlich wie die durch phosphorsauren Kalk oder Zinnsäure getrühten Gläser.

Haben wir es in den bisher betrachteten Erscheinungen nun aber wirklich mit einer Spaltung und Selbstzersetzung zu thun, liegen in den betreffenden unentglasten Gläsern notorisch Silicate  $RO\ 3\ SiO_2$ ,  $RO\ 4\ SiO_2$ ,  $RO\ 6\ SiO_2$  vor? Ich habe schon oben darauf hingedeutet, dass mir solches unwahrscheinlich erscheine, habe desungeachtet den Ausdruck beibehalten, indess nur, weil er, ohne, so lange es sich nur um das bei den beobachteten Entglasungen experimentell Nachweisbare handelte, zu stören, bequemer war, und häufig zu wiederholende Umschreibungen zu vermeiden gestattete.

Jeder der sich mit einschlagenden Versuchen beschäftigt, so wie jeder Schmelzer, weiss, dass, je höher die Temperatur bei der die Schmelzung eines glasartigen Silicats vor sich geht, um so grössere Mengen Kieselsäure, resp. Sand, der schmelzenden Masse incorporirt werden können. Geht aber diese Kieselsäure alle in Verbindung mit den Basen über, oder wird

\*) Polytechn. Centralbl. 36 (1870), 1639, nach Abh. d. K. Boehm. Ges. d. Wissensch. 6 Folge B. 84.

ein Theil derselben einfach gelöst? Dass sich bei höherer Temperatur saurere Silicate bilden können, als bei niederer, hat nichts unwahrscheinliches, dass sich aber solche auch nur für höhere Temperaturen bilden, nur bei diesen beständig, beim Sinken der Temperatur zerfallen, erscheint mir, da bisher in Betreff anderer Salze Derartiges nicht, wohl aber vielfach das entgegengesetzte Verhalten bekannt, sehr unwahrscheinlich. Dagegen drängt sich die Ueberzeugung auf, dass wir es in den in Rede stehenden Fällen mit einer Lösung von Kieselsäure, Feldspath etc. in Glas ( $RO\ 2\ SiO_2$ ) zu thun haben, wo dann, selbstverständlich, verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Sättigungsgehalte zukommen. In dem scheinbar amorphen Glase haben wir dann eine plötzlich oder wenigstens so rasch erstarrte übersättigte Lösung, dass ein augenfälliges Auskrystallisiren nicht erfolgen konnte — feine verworrene Krystallisation — bei den entglasten Gläsern dagegen, war zu vollständigem Auskrystallisiren die erforderliche Zeit vorhanden, daher besser ausgebildete, grössere Krystalle, die sich durch theilweise Zersetzung von der Grundmasse trennen lassen. Ein Analogon für dieses durch verschiedene Sättigungsgrade, je nach der Temperatur, sich erklärende Auftreten bald grösserer bald kleinerer Krystalle in einem Glasflusse, bietet, wie ich mich davon wiederholt zu überzeugen Gelegenheit gehabt, das Verhalten des krystallinischen Chromoxyds in Pelouze's Chromaventurin, und auf Lösung und Wiederausscheidung von Zinnsäure und Kalkphosphat (ob krystallinisch?) ist, dem ganzen Verhalten der Milchgläser bei Schmelze und Ausarbeitung nach, auch wol die Trübung dieser letzteren zurückzuführen. Beachtet man ferner, dass nach dem Bisherigen auch das Kryolithmilchglas, nach meiner Analyse\*) der Zusammensetzung:

Kieselsäure	70,01
Thonerde .	10,78
Natron . . .	19,21
	<hr/>
	100,00

\*) Polytechn. Centralbl. 35 (1869) 807.

bei einer Temperatur milchig werdend, bei der eine Lösung der Gesamtzusammensetzung  $RO\ 3\ SiO^2$  noch keine merkbaren Ausscheidungen liefert, aufgefasst werden kann als:

Kieselsäure	32,4
Thonerde .	10,8
Natron . .	6,6
<hr/>	
Albit . . . . .	49,8 %.
<hr/>	
Kieselsäure	37,6
Natron . . .	12,6
<hr/>	
$NaO\ 2\ SiO^2 + SiO^2$ . . . . .	50,2 %.

so bedarf es der Zuhilfenahme kleiner Mengen Fluor's, die ich in demselben nicht habe nachweisen können, nicht, um die leichte Entglasbarkeit dieses Glases zu erklären.

Sind nun Quarz und Feldspatthauscheidungen bei der Entglasung ein wesentlicher Factor, im gewöhnlichen, unentglasten Glase wahrscheinlich, wenigstens unzweifelhaft möglich, so erscheinen die Ergebnisse die Daubrée \*) bei der Zersetzung des Glases mittelst überhitztem Wasserdampfe erhielt, in gänzlich anderer Beleuchtung. Waren die Quarzdoppelpyramiden die Daubrée nach der Einwirkung des überhitzten Wasserdampfs fand Neubildungen oder nur bloß gelegt? Dass die Krystalle mit der Zeit wachsen constatirt Daubrée, das schliesst aber die Präexistenz kleiner Krystalle durchaus nicht aus. Hat sich das Glas erst während der Behandlung mit Wasserdampf in Quarz, Wollastonit und kieselsaures Alkali gespalten? Das entglaste Dresdener Herdglas scheint mir auf die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von Wollastonit auch ohne Wassereinwirkung hinzuweisen. Es sind, wie ersichtlich, der offenen Fragen hier noch sehr viele, doch glaube ich, dass

\*) Ann. des Mines V Ses. 12 (1857), 297.

auf dem Wege theilweiser Zersetzung sich hier wie auf dem Gebiete der Mineralchemie, namentlich in Beziehung auf un- deutlich oder strahlig krystallisirte dichte Massen, noch manches Interessante wird constatiren lassen.



## THESEN.

---

1. Die Existenz von Silicaten mit mehr als drei Aequivalenten Kieselsäure auf 1 Aequivalent Basis, ist nicht erwiesen.
  2. Zur Erklärung des Entstehens ausgebildeter, nicht zu den Zeolithen gehöriger, Krystalle in den grosskrystallinischen Laven ist die Annahme ihrer Bildung unter Mitwirkung des Wassers nicht erforderlich.
  3. Die v. Kobell-Zalesky'sche Methode der Fluorbestimmung kann zufällig übereinstimmende, aber sie kann nicht zuverlässige Resultate liefern.
  4. Die Temperaturbestimmungen für die dunkle Rothgluth übersteigende Hitzegrade sind unzuverlässig.
  5. Die üblichen meteorologischen Niederschlagsmessungen geben bei Stümmwetter (Schneetreiben) völlig unzuverlässige Resultate.
  6. Die Technologie gewinnt erst einheitlich-wissenschaftlichen Charakter, wenn die Entwicklungsgeschichte von Gewerbe und Industrie in erste Linie gestellt wird.
-