

Die Wertigkeit des Arsens und Antimons im Glase.

Von Dr. H. Heinrichs, nach gemeinsamen Versuchen mit F. Salaquarda.
(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der „Sendlinger optischen Glaswerke“,
G. m. b. H., Zehlendorf.)

Hinsichtlich der Konstitution des Glases, d. h. der Existenz einzelner Moleküle und Molekulargruppen in ihm, sind unsere Kenntnisse bekanntlich sehr mangelhaft, aber darüber hinaus bestehen sogar noch Unklarheiten über die Wertigkeit fast aller derjenigen Oxyde, die überhaupt bei den hohen Temperaturen der feurigflüssigen Glasschmelze und bei dem Angriff der verschiedensten Chemikalien theoretisch in mehreren Valenzstufen aufzutreten vermögen. Die Form, in der ein Oxyd dem Glasfluß einverleibt wird, ist von untergeordneter Bedeutung für den Zustand, in dem es sich im fertigen Glase wiederfindet. Dieser hängt von der mehr oder weniger oxydierenden Art des Schmelzens, vor allem aber von der Einwirkung der übrigen Gemengebestandteile und der Zersetzlichkeit u. U. nur vorübergehend gebildeter höherwertiger Zwischenverbindungen ab. Nun ist eine möglichst genaue Kenntnis des Wertigkeitszustandes der glasbildenden Oxyde in doppelter Hinsicht erwünscht: sie gibt der theoretischen Konstitutionsforschung wichtige Fingerzeige für die mögliche Existenz bestimmter Verbindungen, erleichtert aber auch dem Hüttenmann die Innehaltung wesentlicher Schmelzbedingungen, indem sie ihm, z. B. bei der Herstellung von Farbgläsern, die je nach der Wertigkeit, mit der sich das färbende Oxyd im Glase löst, häufig sehr verschiedene Farbtöne annehmen können, die Ursachen solcher Farbunterschiede zeigt.

Zu den Oxyden, deren Existenz in verschiedener Wertigkeit möglich ist, gehören auch die des Arsens und Antimons, die sowohl als Bestandteile von Gläsern als auch als Komponenten von Emailen in der Silikatchemie eine Rolle spielen. Die allgemeine Meinung geht wohl dahin, im Glase das Arsen als fünfwertig, das Antimon als dreiwertig, in Emailen hingegen beide als fünfwertig anzunehmen. Das Arsen ist in neuerer Zeit hinsichtlich seiner Verdampfbarkeit und seines Oxydationszustandes Gegenstand amerikanischer Forschungsarbeiten gewesen. E. T. Allen und E. G. Zies¹⁾ beschreiben eine Methode zur Bestimmung des As_2O_3 und As_2O_5 im Glase, die darauf basiert, daß in einer Soda-Salpeterschmelze, bei der die Kieselsäure, zur Vermeidung von Arsenverlusten, statt mit Salzsäure mit Schwefelsäure unlöslich gemacht wird, zunächst das gesamte Arsen bestimmt wird. Eine zweite Probe des Glases wird mit Flußsäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure abgeraucht, wobei das dreiwertige Arsen als Trifluorid flüchtig geht, das fünfwertige dagegen zurückbleibt und bestimmt wird. Die Differenz zwischen Gesamtarsenmenge und Arsenpentoxyd ergibt das in dreiwertiger Form vorliegende Arsen. In einer weiteren Arbeit²⁾ geben dann dieselben Verfasser einige Daten, die aus Analysen arsenhaltiger optischer und Spiegelgläser erhalten waren. Danach betrug der Verlust durch Verdampfen von Arsenik während der Schmelze bei Gläsern, die unter Salpeterzusatz erschmolzen waren, 11—21%. Von dem im Glase verbliebenen Arsen bestand bei drei untersuchten Gläsern über 86%, bei vier weiteren Gläsern über 90% aus Pentoxyd. Bei Gläsern, deren Gemenge keinen Salpeter enthalten hatte, waren rund

¹⁾ „Methods of Glass Analysis with Special Reference to Boric Oxide and the two Oxides of Arsenic“. Journ. Amer. Cer. Soc. I, 1918, S. 739.

²⁾ „The condition of Arsenic in Glass and its Role in Glass Making.“ Journ. Amer. Cer. Soc. I, 1918, S. 787.

33% des eingeführten Arsens verdampft, und von dem restlichen Anteil lagen rund $\frac{2}{3}$ als Pentoxyd vor.

Ueber den Zustand des Antimonoxydes im Glase existieren meines Wissens keine näheren Untersuchungen. -

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, durch eine Methode, die einer weitgehenden Verallgemeinerung zur Feststellung der Wertigkeit auch anderer Oxyde des Glases fähig ist, quantitativ die Oxydationsverhältnisse des Arsens und Antimons festzustellen. Auf der Sitzung des Fachausschusses für Chemie und Physik des Glases der „Deutschen Glastechnischen Gesellschaft“ am 26. November 1925 in Berlin habe ich bereits kurz über die Ergebnisse dieser Arbeit berichtet*).

Als Untersuchungsmaterial dienten optische Gläser der „Sendlinger optischen Glaswerke“, und zwar wurden nur Gläser benutzt, die im normalen Schmelzbetrieb, jedenfalls in nicht kleineren Schmelzen als 100 kg Glasgewicht, stets unter Salpeterzusatz, mit oxydierender Flamme erschmolzen waren. Außerdem wurden nur solche Gläser ausgewählt, die sich als stark basische Silikate durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure leicht zersetzen. Die Bestimmung geschah dann, unter Modifizierung der bekannten jodometrischen Methode zur Bestimmung von Peroxyden nach Bunsen in folgender Weise: 1 g des feinstgepulverten³⁾ Glases wurde zusammen mit 1 g Kaliumjodid und 30 cc konzentrierter Salzsäure in den in Bild 1 abgebildeten Zersetzungskolben A von 100 cc Inhalt gebracht. Der Kolben war durch einen Glasstöpsel B, durch den das Zuleitungsrohr a und ein Ableitungsrohr b führte, geschlossen. Das Ableitungsrohr b war zur bequemeren Handhabung bei c mit einem Schliff versehen. Das

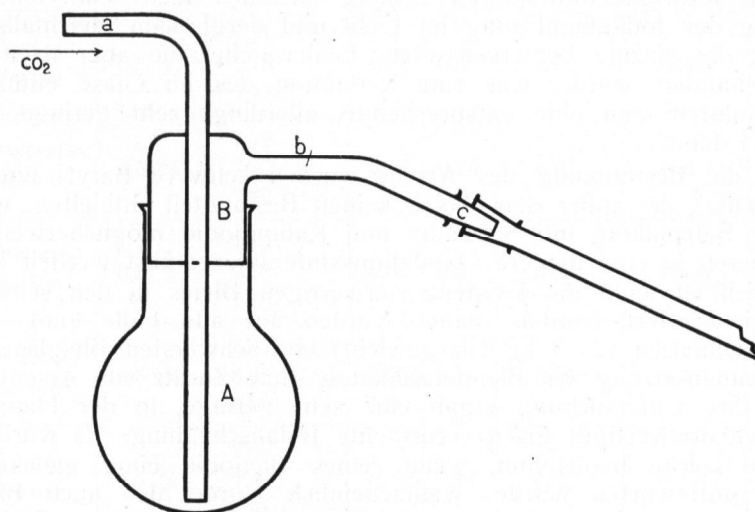


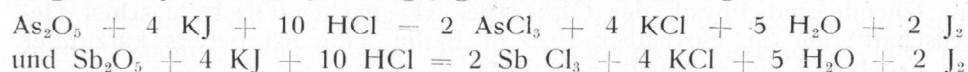
Bild 1. Destillierkolben mit Gasdurchleitung als Zersetzungskolben.

Ableitungsrohr mündete in einer wassergekühlten Vorlage, einem enghalsigen Erlenmeyerkolben, in dem sich 100 cc einer einprozentigen Kaliumjodidlösung befanden. Nach Beschickung des Apparates wurde die in ihm befindliche Luft von a her durch Kohlensäure verdrängt. Das einer Stahl-

*) S. a. Glastechn. Ber., Bd. IV (1926), Heft 1, S. 2. Fachausschuß I.

³⁾ Die von W. F. Hillebrand in seinem Buch „Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine“, Deutsche Ausgabe (Leipzig 1899, Verl. Wilh. Engelmann), S. 160, gegen eine zu weit gehende Zerkleinerung des Analysenmaterials geäußerten Bedenken kommen für As_2O_3 und Sb_2O_3 natürlich nicht in Betracht.

flasche entnommene Kohlendioxyd wurde zunächst durch konzentrierte Schwefelsäure, dann über schwach glühende Kupferspiralen geleitet, zur Entfernung von Sauerstoffspuren. Erst nachdem das Durchleiten von Kohlensäure 15 Minuten lang erfolgt war, wurde der Zersetzungskolben, mit kleiner Flamme beginnend, allmählich stärker erhitzt. Das Glas zersetzte sich unter der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumjodid, und vorhandenes As_2O_5 bzw. Sb_2O_5 wurde zu der dreiwertigen Form reduziert, unter Abspaltung der äquivalenten Jodmenge, gemäß den Gleichungen:



Das ausgeschiedene Jod wurde durch Erhitzen in die Vorlage übergetrieben. Das Durchleiten von Kohlensäure wurde während der ganzen Destillation fortgesetzt. Hierdurch wurde sowohl das Stoßen des Zersetzungskolbens als auch ein Zurücksteigen der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit in den Zersetzungskolben vermieden. Die Destillation wurde unterbrochen, wenn $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit übergegangen, und der Rest im Zersetzungskolben farblos geworden war. Das übergetriebene Jod wurde mit einer gegen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eingestellten Lösung von $\frac{n}{100} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Als Indikator wurde zum Schluß der Titration etwas Stärkelösung zugegeben. Mit dem Jod ging auch das vorhandene Arsen quantitativ als AsCl_3 über. Eine Störung derart, daß das dreiwertige Arsen durch das gleichfalls in die Vorlage übergetriebene Jod zum fünfwertigen Arsen unter Verbrauch der äquivalenten Jodmenge oxydiert worden wäre, konnte in der stark salzsauren, jodwasserstoffhaltigen Lösung natürlich nicht eintreten. Eine Zersetzung der Jodkaliumlösung im Licht und dergl. kam gleichfalls nicht in Frage; die einzige bemerkenswerte Fehlerquelle, die aber nach Möglichkeit eliminiert wurde, war eine Reduktion des im Glase enthaltenen Fe_2O_3 , wodurch man eine entsprechende, allerdings sehr geringe Menge Jod zuviel fand.

Für die Bestimmung des Arsens wurden schwere Baryt- und Bleigläser benutzt, die außer dem Arsen keinen Bestandteil enthielten, welcher durch die Behandlung mit Salzsäure und Kaliumjodid möglicherweise von einer höheren in eine niedere Oxydationsstufe übergeführt werden konnte. Gelegentlich ist wohl die Existenz vierwertigen Bleies in den schwersten Bleigläsern erörtert worden; daher wurden auf alle Fälle einige Laboratoriumsschmelzen (2–3 kg Glasgewicht) von schwersten Bleigläsern, bis zur Zusammensetzung des Bleimetasilikates, ohne Zusatz von Arsenik, hergestellt. Ihre Untersuchung ergab eine sehr geringe, in der Hauptsache wohl durch dreiwertiges Eisen verursachte Jodabscheidung. Es wurde aber auch eine solche beobachtet, wenn reines Bleijodid einer gleichen Behandlung unterworfen wurde; wahrscheinlich wurde also auch Bleijodid spurenweise, unter Abspaltung von Jod, zersetzt. Stets jedoch lag die bei solchen Blindversuchen mit arsenikfreien Gläsern gemessene Jodmenge in den Grenzen von 0,5–1,5 cc $\frac{n}{100} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, während sie beim Vorhandensein von vierwertigen Bleiverbindungen hätte erheblich größer sein müssen. Immerhin erschienen schwere Barytgläser für solche Untersuchungen besser geeignet; daher sind sie auch in der Hauptsache als Untersuchungsmaterial verwandt worden. Es wurde in allen in dieser Arbeit verwendeten Gläsern der Eisengehalt bestimmt, und in der Annahme, daß dieses in den mit Salpeter und oxydierender Flamme erschmolzenen Gläsern in dreiwertiger Form vorliege, wurde die dem Eisen entsprechende

Tafel I.

Lfd. Nr.	G l a s	Theo- retischer As ₂ O ₅ - Gehalt	Jodtitration					Ent- sprechend % As ₂ O ₅	Von der theoretisch eingeführt. Menge liegt vor % als As ₂ O ₅
			Verbr. Anzahl cm ³ $\frac{n}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃	Gefund. Menge Fe ₂ O ₃		Korrigiert. Mittelwert cm ³ **) $\frac{n}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃			
				$\frac{0}{100}$ Fe ₂ O ₃	$\frac{n}{100}$ cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃				
1	Mittel- schweres Flint	0,3 %	5,40 5,40 5,48	*)0,075	0,94	4,48	0,258	83,9	
2	Schwerstes Flint	0,3 %	6,75 6,55 6,55	0,032	0,4	6,15	0,353		
3	Schweres Flint	0,35 %	6,10 5,93 5,93	0,02	0,25	5,68	0,326	93,1	
4	Schwerstes Barion	0,5 %	8,39 8,38 8,39	0,05	0,62	7,77	0,447	89,4	
5	Mittel- schweres Barion	0,5 %	7,25 7,05 7,25	0,02	0,25	7,00	0,402	80,4	
6	Schweres Barion	0,5 %	7,11 7,12 7,11 7,10	0,04	0,5	6,61	0,380	76,0	
7	Schwerstes Barion	0,5 %	7,72 7,67 7,72	0,06	0,75	6,97	0,400	80,0	
8	Schweres Barion	0,5 %	7,18 7,12 7,18	0,04	0,5	6,68	0,384	76,8	
9	Schweres Barion	0,5 %	6,85 6,86 6,90 6,85 6,89	0,037	0,46	6,39	0,367	73,4	
10	Schweres Barion	0,5 %	7,27 7,30 7,27	0,043	0,54	6,73	0,387	77,4	
11	Schwerstes Barion	0,51 %	7,00 7,05 7,10	0,04	0,5	6,55	0,376	73,7	
12	Schweres Barion	0,6 %	8,91 8,87 8,96	0,03	0,37	8,54	0,491	81,8	

*) Das Glas war schlecht in der Farbe.

**) Mittelwert, abzüglich der der gefundenen Menge Fe₂O₃ entsprechenden Anzahl $\frac{n}{100}$ Na₂S₂O₃-Lösung.

Anzahl cc⁴) von der verbrauchten Thiosulfatmenge in Abzug gebracht. Ebenso wurde bei allen Gläsern nach der Destillation der Rückstand im Zersetzungskolben geprüft. In allen Fällen bestand dieser aus reiner Kieselsäure (durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure geprüft), das Glas war also quantitativ aufgeschlossen. Die Versuchsergebnisse der auf Arsen untersuchten Gläser sind in Tafel 1 zusammengestellt.

Wie aus den Versuchsergebnissen erhellt, liegt die im fertigen Glase als Pentoxyd vorhandene Arsenmenge bei den meisten Gläsern zwischen 75 und 85% des sich aus dem eingeführten Arsenik errechnenden Wertes. Bei der Kleinheit der zu bestimmenden Menge war es schwierig, durch Reduktion des Gesamtarsens mittels Mohrschen Salzes, Destillation und Titrieren mit einer gegen Arsenik eingestellten $\frac{n}{100}$ Kaliumbromatlösung⁵) die noch als Trioxyd vorhandene Arsenmenge als Differenzbetrag zwischen dem Gesamtarsen und dem Arsenpentoxyd mit genügender Genauigkeit zu ermitteln. Immerhin schien es, als ob eine geringe Menge Arsen, rund 5—10% des Eingeführten, als Trioxyd vorliege. Bis auf das Glas 2 (schwerstes Flint), das einen zu hohen Wert ergab, sind die Ergebnisse recht wahrscheinlich und stimmen gut mit denen der erwähnten amerikanischen Arbeiten überein. Die Uebereinstimmung der Parallelversuche ist für eine Titration mit einer $\frac{n}{100}$ Lösung außerordentlich gut zu nennen. Außer diesen Gläsern, die den üblichen Arsengehalt aufwiesen, stand noch ein Glas zur Verfügung (schweres Barion) mit dem äußerst hohen theoretischen Gehalt von 2,5% As₂O₅, sowie eine durch arsensaures Blei getriebte Emaille, deren Ueberlassung ich der Liebenswürdigkeit des Herrn

Tafel 2.

Laufende Nummer	G l a s	Theoretischer As ₂ O ₅ -Gehalt	Gesamt-As		Jodtitration						
			Verbrauchte cm ³ KBr O ₃ im $\frac{n}{100}$ Mittel	Entsprech. As ₂ O ₃ als As ₂ O ₅ berechnet	Verbr. cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃	Gefundene Menge Fe ₂ O ₃		Korrigierter Mittelwert*)	Entsprechend As ₂ O ₅	Vond. theoret. eingeführten Menge liegt vor als As ₂ O ₅	As ₂ O ₃ (berechnet auf d. Gesamt-As im Glase)
						%	cm ³ $\frac{n}{100}$ Fe ₂ O ₃ -Na ₂ S ₂ O ₃				
1	Schweres Barion	2,5%	$\frac{n}{100}$		$\frac{n}{100}$						
			35,79		30,95						
			2,057%		30,10						
				30,99	0,045	0,56	30,41	1,757	70,28%	15%	
2	Emaille		$\frac{n}{10}$		$\frac{n}{10}$						
			10,46		9,23						
			6,04%		8,95						
				9,13	0,05	0,62	9,04	5,197		14%	

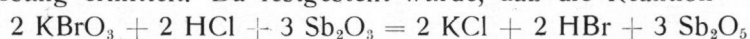
4) Im allgemeinen nicht über 0.5 cc $\frac{n}{100}$ Na₂S₂O₃.

5) Methode von St. Györi, Zeitschr. f. analyt. Chemie 32, 1893, S. 415.

*) Mittelwert, abzüglich der der gefundenen Menge Fe₂O₃ entsprechenden Anzahl cm³ $\frac{n}{100}$ Na₂S₂O₃-Lösung.

Dr. Koerner, Coburg, verdankte. Die Untersuchungsergebnisse, die wegen der größeren absoluten Arsenmenge besonders zuverlässig sein dürften, sind in Tafel 2 zusammengestellt.

Erst mit den Ergebnissen der Untersuchung über den Oxydationszustand des Arsens in Gläsern konnte auf dem gleichen experimentellen Wege an eine Prüfung des Antimons bezügl. seiner Wertigkeit im Glase gegangen werden; denn die hierfür am meisten geeigneten Antimongläser, sogenannte Fernrohrflinte, enthalten neben rund 20% Sb_2O_3 auch 0,3—0,5% As_2O_5 . Auf Grund der bei den Arsengläsern erhaltenen Ergebnisse wurden von den Joddestillationswerten der Antimongläser stets soviel cc abgezogen, wie 80% des in das Gemenge eingeführten As_2O_5 entsprach. Das Antimonoxyd war als Sb_2O_3 dem Glase einverleibt worden, As_2O_5 als pulverförmiges Arsenik. Die Schmelzen waren, mit einer noch näher zu besprechenden Ausnahme, unter Zusatz von Salpeter ausgeführt. Die eigentliche Untersuchung ging genau so von statten, wie bei den Arsengläsern. Auch hier wurde die Vollständigkeit des Aufschlusses durch Untersuchung des Rückstandes im Zersetzungskolben geprüft. Es zeigte sich hierbei, daß der Rückstand aus reiner Kieselsäure bestand. Es war also die Trennung vom Antimon, die bei einem Karbonataufschluß und folgendem Unlöslichmachen der Kieselsäure durch Abrauchen mit Salzsäure stets sehr unvollkommen gelingt, eine vollständige. Ferner wurde das im Glase enthaltene Eisen bestimmt und, wie bei den Arsengläsern, unter der Annahme, daß es vollständig in dreiwertiger Form vorliege, mit der ihm entsprechenden Menge Jod von dem Gesamtbetrag des überdestillierten Jods abgezogen. Da von den übrigen Bestandteilen dieser Gläser: Kieselsäure, Borsäure, Tonerde und Alkalioxyd, keiner für die Bildung eines reduzierbaren, höherwertigen Oxydes in Frage kam, konnte der Mehrbetrag an Jod nur auf die Reduktion einer im Glase vorhandenen, äquivalenten Menge von Sb_2O_5 zurückgeführt werden. Außerdem wurde das im Glase enthaltene dreiwertige Antimon durch Titrieren mit einer $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatlösung ermittelt. Da festgestellt wurde, daß die Reaktion



auch bei Gegenwart von Flußsäure glatt verläuft — sofern genügend Salzsäure vorhanden ist — verfuhr man so, daß 1 g des gepulverten Glases in eine geräumige Platinschale eingewogen und unter Zugabe von 15 cc konzentrierter Salzsäure und 20 cc Flußsäure vorsichtig gelöst wurde. Diese flußsaure Lösung titrierte man dann, ohne weitere Vorbehandlung, mit der gegen Brechweinstein eingestellten Bromatlösung. Gegen Ende der Reaktion wurde als Indikator ein Tropfen Methylorange zugegeben. Die vom Indikator verbrauchte Bromatmenge wurde im Blindversuch ermittelt und vom Gesamtverbrauch in Abzug gebracht. Die Fehlermöglichkeiten sind sehr gering, das wenige, im Glase noch in dreiwertiger Form vorhandene Arsen verflüchtigt sich aller Wahrscheinlichkeit nach, und die Uebereinstimmung der Parallelversuche ist eine recht gute.

Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen sind in Tafel 3 zusammengestellt. Der Berechnung der Antimonwerte wurde das Atomgewicht $\text{Sb} = 121,8$ zugrunde gelegt. Glas 1 und 2 und Glas 3 und 4 sind je zwei gleiche Gläser, nur aus verschiedenen Schmelzen stammend.

Wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, ergibt die Titration des dreiwertigen Antimons einen zu niedrigen Wert. Erst die Ergänzung durch den nach der Joddestillation errechneten Wert von Sb_2O_5 zeigt einen Antimongehalt, wie er nach der Einführung von Sb_2O_3 in das betreffende Glas zu erwarten ist. Die Verdampfbarkeit des Antimonoxyses

Tabelle 3.

Glas	Eingeführt. Sb ₂ O ₃ berechnet als Sb ₂ O ₅	Eingeführt. As ₂ O ₃ berechnet als As ₂ O ₅	Bromatitration in flusssäurer Lösung		Jodtitration					
			Verbrauchte cm ³ $\frac{n}{10}$ KBrO ₃	Entsprechend Sb ₂ O ₃ berechnet als Sb ₂ O ₅	Verbrauchte cm ³ $\frac{n}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃	Gefund. Menge Fe ₂ O ₃ % $\frac{cm^3 \cdot n}{100}$	Korrigierter cc-Wert für Sb ₂ O ₅ *)	Entsprech. % Sb ₂ O ₅ (auf d. Glas berechnet)	% Sb ₂ O ₅ (auf die ein- geführte Menge be- rechnet)	
1	25,0 %	0,5 %	29,92	24,2 %	18,75	0,04	0,5	11,79	0,954	3,8
			29,92		19,75					
2	25,0 %	0,5 %	30,20	24,45 %	17,0	0,046	0,58	9,61	0,777	3,1
			30,25		17,3					
3	23,1 %	0,5 %	27,40	22,04 %	16,0	0,035	0,44	8,87	0,718	3,1
			27,24		16,55					
			27,24		16,55					
4	23,1 %	0,5 %	27,40	22,04 %	16,85	0,044	0,55	9,39	0,760	3,3
			27,10		17,0					
			27,25		17,0					
5	22,8 %	0,5 %	27,55	22,29 %	12,43	0,04	0,5	5,12	0,414	1,8
			27,55		12,73					
6	19,7 %	0,3 %	22,75	18,45 %	20,08	0,05	0,62	15,64	1,365	6,4
			22,85		20,83					
			22,80		20,45					
7	23,1 %	0,5 %	27,15	22,0 %	20,10	0,044	0,55	12,67	1,025	4,4
			27,25		20,25					
8	23,1 %	0,5 %	28,98	23,44 %	5,95					
			28,98		5,75					
			28,98		5,75					

*) cc-Mittelwert abzüglich der $\frac{n}{100}$ Na₂S₂O₃, die dem gefundenen Fe₂O₃ und 80% des theoret. eingeführten As₂O₃ entsprechen.

ist im Gegensatz zum Arsentrioxyd offenbar eine äußerst geringe. Die Anwesenheit auch fünfwertigen Antimons dürfte nach den Versuchsergebnissen bewiesen sein. Seine Menge schwankt, auf das Gesamtantimon berechnet, zwischen 0—6% und dürfte sich der Größenordnung nach umgekehrt verhalten wie das Verhältnis des Arsentrioxydes zum Arsenpentoxyd in Gläsern. Es zeigt sich auch am Beispiel des Antimonoxydes, daß sich in den Gläsern „eingefrorene“ Gleichgewichte zwischen Verbindungen der verschiedenen möglichen Oxydationsstufen der Elemente einstellen, die keineswegs allein oder auch nur zu einem wesentlichen Teil von der Art des Rohmaterialies, durch welches das betreffende Oxyd dem Glase einverleibt wurde, abhängen. Es wurden z. B. in einigen Laboratoriumsschmelzen von 2 kg Glasgewicht Gläser hergestellt, in die das gesamte Antimonoxyd in Form von Natriumantimoniat oder von Antimonpentoxyd eingeführt worden war. Auch in diesem Fall resultierten Gläser, in denen sich das Verhältnis von dreiwertigem und fünfwertigem Oxyd nicht verändert hatte. Dagegen scheint eine außerordentliche Erhöhung des Salpeterzusatzes eine Vermehrung des Pentoxydes hervorzurufen. Glas 7 und 8 sind an sich gleiche Gläser, in 100 kg-Schmelzen mit denselben Rohmaterialien erschmolzen, nur war bei dem Glase 8 das gesamte Alkali als Karbonat, bei dem Glase 7 dagegen als Nitrat eingeführt worden. Das mit Karbonat erschmolzene Glas ist als einziges der untersuchten Gläser frei von Sb_2O_5 .

Selbstverständlich lassen sich nach dieser Methode auch die Wertigkeiten anderer Oxyde bestimmen, wenn sie in Gläser eingeführt sind, die sich in feingepulvertem Zustande durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure und Kaliumjodid zersetzen, und keine anderen, glasbildenden Bestandteile zugegen sind, die die Untersuchung stören können. Darüber hinaus wäre es u. U. auch möglich, durch Kombination mit der Aufschlußmethode von Jannasch⁶⁾, der feingepulverte Silikate in einem geschlossenen Platinrohr durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Bombenofen bei rund 200° aufschließt, auch haltbarere Gläser zu zersetzen. Möglicherweise genügt es, statt eines Platinrohres ein Rohr aus gutem Hartglas zu nehmen. Versuche in dieser Richtung sollen noch angestellt werden. Von anderen Oxyden, deren Untersuchung sich verlohnen dürfte, kämen in erster Linie solche in Betracht, die zur Herstellung von Augenschutzgläsern gegen ultraviolette oder ultrarote Strahlen dienen. Hierher gehören z. B. die Oxyde des Cers, des Vanadins und Eisens. Mit den beiden erstgenannten Oxyden sind bereits Vorversuche unternommen worden, die erkennen lassen, daß ein wesentlicher Teil in der höchsten Wertigkeitsstufe im Glase vorliegt. Ueber die endgültigen Ergebnisse wird später berichtet werden.

Bestimmung der Lösungsalkalität an gekörntem Glas.

Von Ernst Fischer und Walter Tepohl.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zur Bestimmung der chemischen Angreifbarkeit von Glas — wobei hier immer Apparateglas gemeint ist — sind eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden, die den Zweck haben, die Menge der an Wasser infolge Hydrolyse abgegebenen Glassubstanz quantitativ zu bestimmen.

Es hat sich gezeigt, daß es im allgemeinen, besonders beim Thüringer Glas, ausreichend ist, die „Lösungsalkalität“, d. h. die Menge der an

⁶⁾ P. Jannasch, Prakt. Leitfaden zur Gewichtsanalyse, 2. Aufl., Leipzig, 1904, Verl. Veit & Co., 450 S. m. Abb.