

Borsäure oder Boraxsäure (*Acidum boricum* oder *boracicum*), im wasserfreien Zustande Bortrioxyd,  $\text{BO}_3$  oder  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ihr Hydrat, die eigentliche Borsäure,  $3\text{HO}\cdot\text{BO}_3$  oder  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Sie kommt in der Natur in freiem Zustande vor (in vulkanischen Kratern und im Sassolin), sowie an Metalle gebunden (im Boracit, Boronatrocalcit [Boraxkalk], Tinkal, Botriolith, Datolith, Stassfurtit, in geringer Menge im Axynit, Apyrit, den Turmalinen etc.), ferner auch in der Asche einiger Pflanzen.

Das Hydrat bildet schuppenförmige, farblose, perlmutterglänzende, sich fettig anfühlende, geruchlose Krystalle, die sich in 25 Teilen kalten, 3 Teilen kochenden Wassers und in 15 Teilen Weingeist, sowie auch in Glycerin lösen und nur wenig sauer schmecken. Die wässrige Lösung färbt Lackmus nur schwach rot und, als einzige Säure, Curcumapapier braun, selbst in der mit etwas Salzsäure versetzten Lösung; die Bräunung tritt besonders erst beim Trocknen des Papiers deutlich hervor. Die alkoholische und die Lösung in Glycerin (1 = 40) brennen mit grün gesäumter Flamme, auch die Gasflamme wird durch darin glühende Borsäure grün gefärbt. Beim Erhitzen schmilzt die Borsäure; sie verliert ihr Krystallwasser und hinterlässt eine glasartig erstarrende Masse. Wasserhaltige Säure ist in der Hitze etwas flüchtig, indem Borsäure mit den Wasserdämpfen fortgerissen wird, die wasserfreie Säure ist dagegen nahezu feuerbeständig und verflüchtigt sich nur in minimaler Menge in der stärksten Weissglühhitze. Wegen ihrer grossen Feuerbeständigkeit treibt sie in der Glühhitze die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus, während sie selbst aus der wässrigen Lösung ihrer Salze schon durch schwache Säuren abgeschieden wird. Die Borsäure geht trotz ihres enorm hohen Siedepunktes mit den Dämpfen ihrer Lösungsmittel etwas fort, so mit den Dämpfen des Wassers und auch des Weingeistes, und wird an dieser Verdampfung weder durch die Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumsalzen, noch von Bleioxyd oder anderer Oxyde, wohl aber durch gegenwärtiges Natron verhindert. — Von den

Salzen der Borsäure, den Boraten, deren es, dem dreibasischen Charakter der Borsäure entsprechend, mehrere Reihen giebt, sind die der Alkalimetalle in Wasser leicht löslich, die Lösungen reagieren schwach alkalisch. Das wichtigste derselben ist der Borax (Natriumbiborat,  $\text{NaO}, 2\text{BO}_3 + 10\text{HO}$  oder  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ ); er löst sich in 12 bis 13 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, dagegen nur sehr wenig in Weingeist. Die Lösungen der Alkaliborate haben für viele gasförmige Körper ein grösseres Absorptionsvermögen als reines Wasser. In der Wärme lösen sich in denselben auch Fettsäuren, Schwefel und einige Harze. Versetzt man konzentrierte Alkaliboratlösungen mit Schwefelsäure oder Salzsäure, so scheiden sich Krystalle von Borsäure aus und beim wiederholten Abdampfen eines Alkaliborats mit Salzsäure wird schliesslich das Alkalimetall gänzlich in Chlorid umgewandelt. Die wasserhaltigen Alkaliborate blähen sich beim Erhitzen stark auf, indem das Krystallwasser entweicht, in der Glühhitze schmilzt dann das entwässerte Salz zu einem farblosen, durchsichtigen Glas, das in geschmolzenem Zustande viele Metalloxyde unter charakteristischer Färbung auflöst (Boraxperlen). — Die Borate der Erdalkali- und Schwermetalle sind in Wasser zwar sehr schwierig löslich, keines derselben aber absolut unlöslich; auch in Weingeist sind sie kaum löslich, dagegen leichtlöslich in verdünnten Mineralsäuren und in einer Lösung von Ammoniumchlorid.

Gegen Silbernitrat zeigen die Alkaliborate folgendes Verhalten: Aus konzentrierter Alkaliboratlösung fällt Silbernitrat weisses Silberborat, das beim Erhitzen der Flüssigkeit braun wird; aus verdünnterer Lösung scheidet sich dunkelbraunes, in Ammoniak lösliches Silberoxyd aus; in stark verdünnten Lösungen bleibt die Fällung überhaupt aus. — Lösungen der Blei-, Mercur-, Mangan-, Ferro-Calcium- und Baryumverbindungen erzeugen in nicht zu verdünnten Lösungen von Boraten weisse oder gelbliche Niederschläge, die in reinem Wasser schwer, in Salzsäure und Ammoniumsalzlösungen leicht löslich sind.

Die Erkennung der Borsäure bietet infolge der äusserst charakteristischen Flammenfärbung, die dieselbe giebt, keinerlei Schwierigkeiten. Um dieselbe hervorzurufen, schmilzt man die Substanz, wenn sie schmelzbar ist, am Platindraht, befeuchtet die erkaltete Perle mit konz. Schwefelsäure und bringt sie in den äusseren Rand der Flamme. Oder man übergiesst die fein zerriebene Substanz in dem Deckel des Platintiegels oder in einem tiefen Porzellantiegel mit etwa dem doppelten Volumen konz. Schwefelsäure und fügt nach dem Umrühren etwa das 3 bis 4fache Volumen Weingeist hinzu. Zündet man diesen an, so verbrennt er bei Anwesenheit von Borsäure mit schön grün gesäumter Flamme. Liegt eine flüssige Substanz vor, so empfiehlt es sich, die Mischung mit Schwefelsäure vor dem Alkoholzusatz zu erwärmen. Da Kupfer die Flamme in ähnlicher Weise grün färbt, so wäre bei Gegenwart dieses Metalls dasselbe vor dem Nachweis der Borsäure zu entfernen. Bei Gegenwart von Chloriden wäre die Entstehung von Äthyl-

chlorid aus dem zugesetzten Alkohol möglich, welches ebenfalls mit grüner, wengleich mehr blaugrüner, Farbe verbrennt. Man verhütet die Bildung des Äthylchlorids entweder, indem man die Mischung der Substanz und Schwefelsäure vor dem Alkoholzusatz mit Wasser verdünnt, oder noch sicherer, wenn man die auf Borsäure zu untersuchende Substanz behufs Austreibung des Chlorwasserstoffs mit konz. Schwefelsäure im Überschuss erhitzt und erst dann mit Alkohol auszieht. Ein sehr exaktes Verfahren zum Nachweis der Borate hat Stolba angegeben; es beruht auf der Sublimation von Borammoniumfluorid, wenn man ein trockenes Gewicht von Borat und Kieselammoniumfluorid erhitzt. Das sublimierte Borammoniumfluorid färbt die Gas- und Weingeistflamme grün und bräunt nach dem Befeuchten mit verdünnter Salzsäure Curcumapapier, besonders beim Trocknen des Papiers. Zur praktischen Ausföhrung der Probe hat man die auf Borsäure zu prüfende Substanz, falls sie flüssig ist, einzutrocknen und, wenn sie sauer reagieren sollte, vor dem Eintrocknen mit Natriumkarbonat neutral oder ganz schwach alkalisch zu machen. Von der so vorbereiteten, trockenen Substanz wird ein ungefähr erbsengrosses Stück mit einem gleich grossen Volum Kieselammoniumfluorid gemischt und die Mischung in einem 12 mm weiten und 13 bis 15 cm langen Reagiercylinder bis zum Glöhen erhitzt. In dem kälteren Teile des Cylinders setzt sich ein dichter Ring von Sublimat an, von welchem man eine kleine Menge an dem Platinöhr in die Flamme bringt, während man einen weiteren Teil in verdünnter Salzsäure aufnimmt und auf Curcumapapier wirken lässt. Kupfer, Phosphorsäure, Molybdänsäure und Chlorverbindungen beeinträchtigen diese Reaktion nicht.

Bestimmung und Trennung der Borsäure. Die quantitative Bestimmung der Borsäure bietet, da die Borate alle mehr oder weniger löslich sind und die freie Säure beim Verdampfen der wässrigen oder weingeistigen Lösung teilweise flüchtig ist, viele Schwierigkeiten. Meist ist man genötigt, sie indirekt oder durch Differenz zu bestimmen. — 1. Wägung als Natriumborat. Dieselbe lässt sich anwenden, wenn die Borsäure in freiem Zustande oder nur neben nicht feuerbeständigen Substanzen vorliegt. Man giebt zu der borsäurehaltigen Flüssigkeit eine genau gewogene Menge absolut wasserfreien Natriumkarbonats — mindestens die gleiche oder doppelte Menge der vermuteten Borsäure —, dampft in der Platinschale zur Trockene und glöht, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Der Rückstand besteht aus überschüssigem Natriumkarbonat und Natriumborat. Bestimmt man nun nach einer der für diesen Zweck bekannten Methoden den Kohlensäuregehalt und zieht diese sowie das zugesetzte Natriumkarbonat als Natriumoxyd gerechnet von dem Gewichte des Glöhrückstandes ab, so erfährt man das Gewicht der wasserfreien Borsäure. — 2. Liegt ein Alkaliborat vor, so glöht und wägt man dasselbe. Alsdann dampft man dasselbe mit Salzsäure einige Male zur Trockene, glöht schwach, nimmt den Rückstand in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auf und bestimmt das Chlor durch

Silbernitrat. Zieht man wieder die Menge des Chlors und die ihm entsprechende Menge Natrium, als Oxyd gerechnet, von dem Glührückstand des Alkaliborats ab, so erhält man wieder die Menge der wasserfreien Borsäure. — 3. Bestimmung als Magnesiumborat nach Marignac, ausführbar, wenn neben Borsäure nur Alkalimetalle und Magnesium zugegen sind. Man neutralisiert die Lösung mit Natriumkarbonat oder Salzsäure, fügt reichlich Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniak hinzu, so dass auf 1 Teil der vermuteten Borsäuremenge etwa 6 bis 7 Teile krystallisiertes Magnesiumchlorid kommen. Ist die Mischung trübe, so setzt man derselben noch so viel Ammoniumchlorid und Ammoniak zu, dass eine vollkommen klare Lösung entsteht. Diese dampft man in einem Platingefässe unter bisweiligem Zusatze von Ammoniak zur Trockene und erhitzt den Rückstand bis zur Rotglühhitze. Der Glührückstand wird mit kochendem Wasser behandelt, das darin unlösliche Magnesiumborat auf einem Filter gesammelt und solange mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat gegen Silbernitrat indifferent ist. Filtrat und Waschwasser werden unter Zusatz von Ammoniak eingedampft, der Rückstand geglüht und mit kochendem Wasser wie das erste Mal behandelt. Die vereinigten Niederschläge resp. Rückstände werden in einem Platingefäss eine halbe Stunde lang in Rotglühhitze erhalten und genau gewogen. Dann löst man den Glührückstand in Salzsäure und bestimmt das Magnesium als Pyrophosphat. Zieht man wieder die entsprechende Menge Magnesia von dem aus Magnesiumborat bestehenden Glührückstande ab, so ergibt die Differenz die Menge der wasserfreien Borsäure. Da dem Magnesiumammoniumphosphat stets etwas Borsäure anhängt, so ist es besser, wenn man den in kochendem Wasser unlöslichen Rückstand in einem gemessenen Volumen titrierter Schwefelsäure in der Siedehitze auflöst und den Säureüberschuss durch Normalalkali rücktitriert. — 4. Als Kaliumborfluorid bestimmt man, wenn als Basis nur Kalium und womöglich kein Natrium vorhanden ist. Man versetzt die Substanz oder Lösung mit soviel Ätzkali, dass auf 1 Teil der vermuteten Borsäure mindestens 2 Teile Ätzkali kommen, dann mit soviel Fluorwasserstoffsäure, dass beim Verdampfen noch freier Fluorwasserstoff mit fortgeht, was man daran erkennt, dass die entsprechenden Dämpfe Lackmuspapier röten. Die zur Trockene verdampfte Masse, die im wesentlichen aus Borfluorid, Fluorkalium und Kaliumhydrofluorid besteht, wird in einer 20proz. Auflösung von Kaliumacetat in Wasser aufgenommen, nach mehrstündiger Maceration auf ein gewogenes Filter gebracht und auf demselben solange mit Kaliumacetatlösung gewaschen, bis das Abtropfende mit Calciumchlorid keine Trübung mehr giebt, d. h. bis alles Kaliumhydrofluorid beseitigt ist. Hierauf entfernt man das Kaliumacetat durch Auswaschen mit Weingeist und trocknet den Niederschlag auf dem Filter bei 100°. — Sein Gewicht  $\times 0,277205$  giebt die ihm entsprechende Menge wasserfreier Borsäure. — Da das Natriumfluorid in Wasser schwer löslich ist, so fällt das Resultat dieser

Bestimmung um so genauer aus, je weniger Natriumverbindungen zugegen sind. Enthielt die Substanz Kieselsäure, so kann das Kaliumborfluorid auch Kaliumsiliciumfluorid enthalten, man prüft (nach R. Fresenius), indem man eine Probe auf feuchtes blaues Lackmuspapier legt, eine andere in kalte konz. Schwefelsäure einträgt. Eine Rötung des Papiers oder ein Aufbrausen in der Säure zeigen die Gegenwart von Kaliumsiliciumfluorid an. Zur Beseitigung eines solchen Gehaltes muss das Kaliumborfluorid nach Fresenius in kochendem Wasser gelöst, mit Ammoniak eingedampft und diese Operation mindestens sechsmal wiederholt werden, um alsdann die abgeschiedene Kieselsäure zu beseitigen, das Kaliumborfluorid zu trocknen, mit Kaliumacetat und schliesslich mit Weingeist zu behandeln wie oben. — 5. Nach Kraut setzt sich eine wässrige Biborat-lösung mit Ammoniumchlorid in Natriumchlorid, freie Borsäure und Ammoniak um. Leitet man dieses in ein gemessenes Volumen titrierter Schwefelsäure und ermittelt den Säureverlust mit einer gleichwertigen Alkalilösung, so findet man aus der Menge des in der vorgelegten Säure neutralisierten Schwefeltrioxydes die wasserfreie Borsäure durch Vervielfältigung mit 1,745, die des wasserfreien Natriumborats mit 2,52 und durch 4,77 das Gleiche auf krystallisierten Borax berechnet. — 6. Trennung der Borsäure aus ihren Salzen im allgemeinen. Hat man an Borsäure gebundene Metalle zu bestimmen, so ist, wenn es äusserst möglich ist, die Borsäure in erster Linie zu beseitigen, da sie fast von allen entstehenden Niederschlägen mehr oder weniger mitgerissen wird und die Wägungen unrichtig macht. Der einfachste Weg hierzu besteht darin, dass man das betreffende Borat in einem Platingefäss mit konz. Schwefelsäure und der hinreichenden Menge Fluorwasserstoffsäure eintrocknet, wodurch die Borsäure als Borfluorid verflüchtigt wird, während die Metalle als Sulfate zurückbleiben. — 7. Von den Erdalkalimetallen und dem Magnesium trennt man die Borsäure, indem man die fein gepulverte Substanz durch Schmelzen mit der 4- bis 5fachen Menge Kaliumkarbonat aufschliesst und die Borsäure nach 4. als Kaliumborfluorid bestimmt. Die Borate der Erdalkalimetalle lassen sich auch durch konz. Schwefelsäure aufschliessen. Man rührt sie im fein gepulverten Zustande mit dem gleichen Gewichte Wasser und ebenso viel konz. Schwefelsäure an, lässt einige Zeit stehen, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt Alkohol hinzu. Hierdurch werden die Sulfate der Erdalkalimetalle ausgeschieden und in der Flüssigkeit befindet sich die gesamte Borsäure, die dann ebenfalls als Kaliumborfluorid bestimmt werden kann. — 8. Aus den Verbindungen mit den Schwermetallen fällt man diese als Sulfide und bestimmt im Filtrate die Borsäure. — 9. Thonerde wird aus der warmen salzsauren Lösung durch Ammoniumkarbonat abgeschieden und die Borsäure im Filtrate bestimmt. — 10. Trennung von der Phosphorsäure. Man fällt die letztere aus der warmen, stark ammoniakalischen Lösung, die keine durch Ammoniak fällbaren Metalloxyde enthalten darf, durch Magnesiamischung und bestimmt

die Borsäure im Filtrate, wobei nicht zu vermeiden ist, dass eine Spur Magnesiumborat mit in den Phosphatniederschlag übergeht. Oder man bestimmt die Borsäure als Kaliumborfluorid und scheidet die Phosphorsäure im Filtrat durch Magnesiamischung aus. — 11. Behufs Trennung vom Fluor macht man die Lösung, die Alkaliborat und -fluorid enthält, mit Natriumkarbonat alkalisch und versetzt mit einem Überschuss von Calciumacetat. Es fällt Calciumfluorid aus, das zur Entfernung der mitgerissenen Spuren von Calciumkarbonat und -borat mit einer durch Essigsäure angesäuerten Lösung von Kaliumacetat und dann mit verdünntem Weingeist ausgewaschen wird. Oder man löst die aus Fluorid und Borat bestehende Substanz in warmer 12,5proz. Salpetersäure und setzt in kleinen Portionen Calciumkarbonat bis zum Überschuss hinzu; alsdann sammelt man den sich nach einiger Zeit absetzenden Niederschlag, der auch hier aus Calciumfluorid, Calciumkarbonat und einer Spur Calciumborat besteht, versetzt denselben unausgewaschen mit überschüssiger Essigsäure und wäscht ihn nach dem Trocknen zuerst mit Calciumacetatlösung, dann mit verdünntem Weingeist aus. Die Borsäure ist in den vereinigten Filtraten zu bestimmen, das gesammelte Calciumfluorat enthält meist nur noch kleine Spuren von Borat. — 12. Trennung von der Kieselsäure. Man schmilzt die kieselensäurereiche Substanz in fein gepulvertem Zustande mit der 4- bis 5fachen Menge von Kaliumkarbonat zusammen, weicht die Schmelze mit Wasser auf, kocht damit und filtriert. Aus dem mit Ammoniumchlorid und -karbonat versetzten Filtrate scheidet sich die Kieselsäure (auch etwa gegenwärtige Thonerde) in der Digestionswärme aus. Man filtriert, engt das Filtrat ein und bestimmt im Rückstande die Borsäure nach 4. als Kaliumborfluorid.

Fluorwasserstoff, Flusssäure,  $\text{HFl} = 20$ , und Fluormetalle oder Fluoride. Das Fluor ist in freiem Zustande noch nahezu unbekannt und kommt, wie auch seine Wasserstoffverbindung, in freiem Zustande in der Natur nicht vor. An Metalle gebunden findet es sich in vielen Mineralien, vorzugsweise als Flussspat (Calciumfluorid), Kryolith (Thonerdenatriumfluorid), sodann in kleinerer Menge in den meisten natürlichen Phosphaten und Silikaten, ebenso in einigen Mineralwässern, in den Knochen und der Asche vieler Pflanzen. — Die Alkalifluoride sind farblos und in Wasser löslich,<sup>\*)</sup> ihre Lösungen reagieren alkalisch und greifen Glas etwas an. Sie gehen mit Fluorwasserstoff krystallisierbare Doppelverbindungen ein (z. B. Kaliumwasserstofffluorid,  $\text{KFl, HFl}$  oder  $\text{KHFl}_2$ ). Die Fluoride der Erdalkalimetalle sind gleichfalls farblos, aber in Wasser nahezu unlöslich.<sup>\*\*)</sup> Aluminiumfluorid ist leichtlöslich. Von den Fluoriden der Schwermetalle sind mehr oder weniger leichtlöslich: das Ferrifluorid, das des Silbers, Quecksilbers, Zinns und

<sup>\*)</sup> Natriumfluorid braucht fast 80 Teile Wasser zur Lösung, ist übrigens in kochendem Wasser weniger löslich, als in kaltem.

<sup>\*\*)</sup> Baryumfluorid bildet mit Baryumchlorid eine krystallisierbare, wasserlösliche, durch viel Wasser wieder zum Teil zersetzbare Doppelverbindung.

Platins, schwerlöslich oder unlöslich dagegen das Kupfer-, Ferro-, Blei-, Zink- und Wismutfluorid. — Die Fluoride der Leichtmetalle sind im allgemeinen feuerbeständig; alle Fluoride werden durch heisse Schwefelsäure zersetzt.

Man stellt den Fluorwasserstoff oder die Flusssäure dar durch Erhitzen von Flussspat oder ähnlichen Fluorverbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Der Fluorwasserstoff bildet ein farbloses Gas, das sich durch starke Abkühlung zu einer farblosen, äusserst flüchtigen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit verdichtet. Diese siedet schon bei  $19,4^{\circ}$ , sie wirkt in höchstem Grade ätzend und giebt mit Ammoniakdämpfen, ähnlich wie der Chlorwasserstoff, dichte, weisse, lang anhaltende Nebel. In Wasser ist sie sehr leicht löslich und bildet damit die wässrige Fluorwasserstoffsäure, die ebenso wie die gasförmige Säure ein äusserst ätzendes Gift ist und auf der Haut schmerzhaftes Wunden und Geschwüre hervorbringt; das Arbeiten mit diesem Körper erheischt daher alle Vorsicht. Die Fluorwasserstoffsäure hat die spezifische Eigenschaft, sowohl freie als auch an Basen gebundene Kieselsäure zu lösen und damit Siliciumfluorid und Wasser zu bilden ( $\text{SiO}_2 + 3\text{HF} = \text{SiF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = \text{SiF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ). Das Siliciumfluorid verbindet sich mit weiterem Fluorwasserstoff zu Kieselfluorwasserstoffsäure (Kieselflusssäure) oder zersetzt sich, in Berührung mit Wasser, in Kieselfluorwasserstoff und Kieselsäure. Bei Gegenwart eines Metalloxydes entsteht in diesem Falle gleichzeitig ein Fluorid, ein Siliciumfluorid und Kieselsäure. Man hat aus diesem Grunde zur Darstellung der Flusssäure Apparate von Blei oder Platin anzuwenden und die fertige Säure am besten in Flaschen von Guttapercha aufzubewahren.

Das Verhalten des Fluorwasserstoffs gegen Kieselsäure giebt das beste Erkennungsmittel der Fluoride ab; auch die Anwendung der Flusssäure zum Aufschliessen der Silikate und zur Glasätzung beruhen auf demselben.

Nachweis der Fluoride. 1. In kieselsäurefreier Substanz. Das höchst fein zerriebene Mineral (auch Knochenmehl oder Zähne) wird in einem geräumigen Platintiegel oder in einem ähnlichen Gefäss aus Blei mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, das Gefäss mit einem Uhrglase bedeckt, dessen konvexe, dem Tiegelinhalte zugewendete Fläche mit Wachs überzogen ist, in das man mit einem Stichel einige Striche oder Schriftzüge eingegraben hat. Nun erwärmt man das Gefäss gelinde und giesst, um den Wachsüberzug am Schmelzen zu verhindern, kaltes Wasser in das Uhrglas. Entfernt man nach 1- bis 3 stündigem Stehen den Wachsüberzug, indem man das erwärmte Uhrglas mit Alkohol abwäscht, so findet man, sofern eine Fluorwasserstoffentwicklung stattgefunden hat, die vom Wachs entblösten Stellen des Uhrglases deutlich matt geätzt. Ist die Ätzung zu unbedeutend um mit Sicherheit erkannt zu werden, so haucht man die konvexe Fläche des Uhrglases an, wodurch die matten Stellen dem Auge wesentlich sichtbarer

gemacht werden. Da die konz. Schwefelsäure bisweilen Spuren von Fluorwasserstoffsäure enthält und da es auch Glassorten giebt, die schon durch konz. Schwefelsäure etwas angegriffen werden, so hat man sich durch einen blinden Versuch mit der zur Verwendung gelangenden Schwefelsäure und dem zu exponierenden Glase von der Indifferenz derselben bei der Reaktion zu überzeugen. — 2. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kieselsäure oder einem Silikat in irgend erheblicher Menge würde die Ätzung auf dem Glase ausbleiben. Erhitzt man eine solche Substanz in fein gepulvertem Zustande in einem Reagiercylinder mit konz. Schwefelsäure ziemlich hoch (doch nicht bis zum Verdampfen von Schwefelsäure), so verflüchtigt sich Siliciumfluorid, das Fernambukpapier gelb färbt und beim Annähern eines mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstabes schwere weisse Nebel bildet. Leitet man dieses Siliciumfluorid mittelst eines entsprechend gebogenen Glasrohrs in Wasser, so scheidet sich Kieselsäure in gallertartigen Flocken hydratisch aus, während Kieselfluorwasserstoffsäure in dem Wasser gelöst bleibt. Diese Lösung reagiert sauer und wird beim Erwärmen mit Ammoniak infolge von Kieselsäureabscheidung weiss getrübt. — 3. Eine weitere Methode zum Nachweis des Fluors neben Kieselsäure, die namentlich dann am Platze ist, wenn das Silikat der Einwirkung von konz. Schwefelsäure widersteht, besteht in folgendem: Man schmilzt das fein gepulverte Mineral mit der 4- bis 5fachen Menge einer Mischung von gleichen Teilen Kalium- und Natriumkarbonat zusammen, löst die Schmelze in kochendem Wasser, erwärmt und neutralisiert mit Salzsäure. Hierauf fügt man behufs Abscheidung der Kieselsäure Ammoniumkarbonat hinzu, trocknet ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf, säuert das Filtrat, wenn nötig, mit Essigsäure an und versetzt dasselbe mit Calciumchlorid. Es scheidet sich Calciumfluorid aus, mit dem man nach dem Auswaschen und Trocknen die unter 1. angegebene Identitätsreaktion auf Fluor anstellen kann. — 4. Oder man erwärmt das fein gepulverte Mineral nebst einigen Stückchen Marmor in einem Kölbchen mit konz. Schwefelsäure und leitet das sich entwickelnde Gas, das bei Gegenwart von Fluor neben Kohlensäure Siliciumfluorid enthält, in 5proz. Ammoniak. Dann trocknet man die Flüssigkeit auf dem Sandbade ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf, filtriert und verdampft das Filtrat wieder im Platintiegel. Das so hinterbleibende saure Ammoniumfluorid kann wieder auf die übliche Weise mit Schwefelsäure zur Anstellung der Fluorreaktion benützt werden. — 5. Lötrohrreaktion der Fluorverbindungen. Erhitzt man ein Fluorid mit Phosphorsalz durch die Lötrohrflamme an einen Ende einer offenen Glasröhre mit der Vorsicht, dass die Flamme möglichst vollständig in das Glasrohr hineinstreicht, so machen sich die dabei auftretenden Dämpfe von Fluorwasserstoff in Gestalt von matten Flecken auf der Innenwandung des Glasrohrs bemerkbar. Ein am entgegengesetzten Ende des Glasrohrs eingeführter Streifen von Fernambukpapier färbt sich gelb.



Unter ähnlichen Umständen, unter denen die Bildung von Siliciumfluorid stattfindet, entstehen auch analoge Verbindungen des Fluors mit Bor, Molybdän, Wolfram, Tantal und Titan. Daher werden Mineralien, die die Säuren dieser Metalle enthalten, durch Flusssäure in derselben Weise zersetzt und gelöst, wie die Silikate.

Verhalten der Fluoride gegen andere Reagentien. Calciumchlorid erzeugt in den Lösungen der Fluoride oder in der mit Ammoniak neutralisierten der Fluorwasserstoffsäure einen gallertartigen Niederschlag von Calciumfluorid, der oft kaum sichtbar ist, aber beim Erwärmen oder durch Zusatz von Ammoniak deutlicher in die Erscheinung tritt und der in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten fast unlöslich ist, sich auch in verdünnter kalter Salpeter- oder Salzsäure, sowie in Ammoniumsalzen nur wenig und in Essigsäure gar nicht löst. — Baryumchlorid giebt einen gelatinösen, weissen, in Wasser unlöslichen, in Salpeter- oder Salzsäure leicht löslichen Niederschlag von Baryumfluorid. — Silbernitrat verursacht keinerlei Veränderung, wodurch sich die Fluorverbindungen von den ähnlichen Haloiden unterscheiden. — Bleiacetat fällt weisses, in Essigsäure unlösliches, in Salpetersäure leichtlösliches Bleifluorid.

Die meisten Fluoride werden durch konz. Schwefelsäure, besonders durch Schmelzen mit Ammoniumbisulfat (z. B. Ammoniumfluorid) oder mit Kaliumbisulfat (z. B. Topas) vollständig aufgeschlossen und zersetzt; durch Schmelzen mit Alkalikarbonat findet nur dann vollkommene Aufschliessung statt, wenn gleichzeitig reichlichere Mengen von Kieselsäure oder Silikaten zugegen sind. Die Fluoride der Schwermetalle lassen sich meist durch Kochen mit Natriumkarbonat zerlegen. Das gasförmige Siliciumfluorid wird schon durch Wasser zerlegt.

Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid wirken als ätzende Gifte. Bei Vergiftungen durch Aufatmen dürfte der Nachweis nur schwer gelingen. Vergiftungen durch Einführung in den Magen sind noch nie vorgekommen.

Bestimmung und Trennung etc. des Fluorwasserstoffs und der Fluoride. 1. Wenn die Substanz nur aus Fluorid besteht und in der Glühhitze nicht flüchtig ist, so kann man das Fluor aus der Gewichtszunahme bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure oder Ammoniumbisulfat berechnen, indem man das Fluorid durch Glühen mit den genannten Agentien in Sulfat verwandelt. Das Mehrgewicht giebt mit 0,655173 multipliziert das entsprechende Fluor. Kann man dieses Mehrgewicht nicht durch direkte Wägung ermitteln, so hat man das Sulfat zu bestimmen und die Menge des Fluors durch stöchiometrische Berechnung festzustellen. — 2. Wägung als Calciumfluorid. Die neutrale oder mittelst Natriumkarbonat neutralisierte, noch besser etwas alkalisch gemachte Lösung wird mit überschüssigem Calciumfluorid versetzt, in einer Platinschale eingedampft und bis zum Glühen erhitzt. Der Glührückstand wird mit einem grossen Überschuss verdünnter Essigsäure einige Stunden digeriert, damit eingetrocknet, wieder mit Wasser

digert und das nun ungelöst bleibende Calciumfluorid auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Enthält die Fluoridlösung eine Ammoniumverbindung, so empfiehlt es sich, das Ammoniak vor dem Zusatz von Calciumchlorid durch Kochen mit Natriumkarbonat auszutreiben. Hat man den Fluorwasserstoffgehalt in der freien Flusssäure zu bestimmen, so versetzt man sie statt mit Calciumchlorid mit überschüssigem Calciumkarbonat. — Die Menge des Calciumfluorids giebt mit 0,48717 den Fluorgehalt; mit 1,4872 wird sie auf Kaliumfluorid und mit 1,077 auf Natriumfluorid umgerechnet. — 3. Wägung als Bleifluorid bei Abwesenheit von Säuren, die mit Blei schwerlösliche Verbindungen eingehen (wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure). Man versetzt die Lösung mit einem Überschuss von Bleiacetat und säuert sie, falls sie nicht an sich schon sauer reagiert, mit Essigsäure etwas an, kocht auf und fügt noch, um das Absetzen des Bleifluorids zu beschleunigen, Weingeist hinzu. Nach dem Erkalten sammelt man den abgesetzten Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit verdünntem Weingeist aus, trocknet ihn und wägt ihn nach dem Erhitzen bis nahe zum Glühen. — Sein Gewicht  $\times 0,15511 = \text{Fluor}$ ; —  $\times 0,16327 = \text{Fluorwasserstoff}$ ; —  $\times 0,343 = \text{Natriumfluorid}$ . — Enthält die Flüssigkeit nur freie Fluorwasserstoffsäure, so kann man sie auch mit einer geringen Menge von überschüssigem Bleioxyd digerieren, vorsichtig eindampfen und nur gelinde glühen. Das Mehrgewicht des Bleioxyds multipliziert mit 1,819 ergiebt die Menge des Fluorwasserstoffs. Die Bestimmung ist nicht sonderlich genau, da beim Eindampfen, auch bei Vorhandensein eines grossen Überschusses von Bleioxyd, Fluorwasserstoff entweicht und selbst beim vorsichtigen Erhitzen des Bleifluorids Spuren davon verflüchtigt werden. — 4. Fluoridhaltige Silikate schliesst man auf a) durch Schmelzen mit der 4- bis 5fachen Menge trockenen Natronkalis und nachherige Behandlung der mit Wasser aufgeweichten Schmelze mit kochendem Wasser, bis dieses keine alkalische Reaktion mehr aufweist. Das Filtrat wird behufs Abscheidung der Kieselsäure mit Ammoniumkarbonat aufgeköcht, die Kieselsäure auf einem Filter gesammelt, mit Ammoniumkarbonatlösung gewaschen und mit dem unlöslichen Teile der Schmelze zur Bestimmung der Gesamtkieselsäure und der Basen vereinigt. Das alkalische, ammoniakhaltige Filtrat enthält noch eine kleine Menge Kieselsäure und das Fluor in Form von Alkalifluoriden. Es wird zur Abscheidung dieser Kieselsäure und zur Entfernung des Ammoniaks zur Trockene verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und daraus die letzte Spur der Kieselsäure entweder durch eine ammoniakalische Zinkoxydlösung, einen Überschuss davon möglichst vermeidend, niedergeschlagen, das Ganze zur Trockene verdampft und die Alkalifluoride in Wasser gelöst;\*) oder man

\*) Das hierbei ungelöst bleibende Gemisch von Zinksilikat mit überschüssigem Zinkoxyd wird mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion vermischt, eingetrocknet und die Kieselsäure durch heisses Wasser, das mit verdünnter Essigsäure versetzt ist, ausgewaschen.

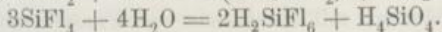
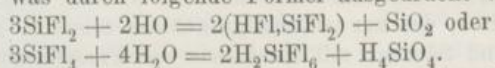
übersättigt das alkalische Filtrat mit Essigsäure, dampft zur Trockene und behandelt den Rückstand, der nun ebenfalls aus unlöslich gewordener Kieselsäure besteht, mit kochendem Wasser. Aus der wässrigen Lösung der Alkalifluoride fällt man das Fluor nach der Neutralisation durch Salz- oder Salpetersäure mit Calciumchlorid oder Bleiacetat. — b) Sind die Fluoride in Wasser oder verdünnter Essigsäure nicht löslich, durch Kochen mit Alkalikarbonatlösung nicht zersetzbar und enthalten sie auch keine oder eine nicht hinreichende Menge von Kieselsäure oder Silikat, so werden sie auch beim Schmelzen mit Natronkali nicht vollkommen zersetzt. In diesem Falle setzt man der Substanz vor dem Schmelzen mit Natronkali die 2- bis 3fache Menge reiner Kieselsäure zu. — Durch konz. Schwefelsäure aufschliessbare fluorhaltige Silikate kann man auch in einem Kolben mit der 5- bis 6fachen Menge konz. Schwefelsäure behandeln und das in sehr gelinder Wärme daraus freiwerdende Siliciumfluoridgas in eine mit Wasser beschickte geräumige Vorlage leiten.\*) Um das spezifisch schwere Gas leichter und vollkommener auszutreiben, leitet man während dessen Entwicklung einen andauernden, langsamen Strom von trockener Kohlensäure durch den Apparat. Lässt die Gasentwicklung nach, so steigert man die Temperatur des Kolbens, jedoch nicht bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure. Die Mündung des Gasleitungsrohrs ist etwa 1 cm tief in das vorgelegte Wasser einzuführen und der Absorptionskolben, damit kein unzersetztes Siliciumfluorid entweichen kann, mit einem zweiten mit Wasser beschickten Gefäss zu verbinden. Die Kieselsäure scheidet sich auf dem Wasser in der Vorlage als dichte Schicht aus, die man durch sanftes Rütteln von Zeit zu Zeit zerstören muss. Nach beendigter Austreibung des Siliciumfluorids wird der Inhalt der Vorlagen mit Weingeist durchschüttelt, die Mischung filtriert und der Filterinhalt mit stark verdünntem Weingeist so lange gewaschen, bis das Abtropfende nicht mehr sauer reagiert. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit werden mit Baryumchlorid versetzt und stehen gelassen, bis alle darin enthaltene Kieselfluorwasserstoffsäure als Baryumkieselfluorid ausgeschieden ist, welches letztere auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet gewogen wird. Eine Spur Kieselsäure, die noch in der von dem Baryumniederschlag abfiltrierten Flüssigkeit enthalten ist, wird durch Eindampfen mit Salzsäure unlöslich gemacht und aus dem Verdampfungsrückstand durch Auswaschen mit Wasser gewonnen. Aus dem Gewichte des Baryumkieselfluorids erfährt man durch

\*) Fresenius hat diese Methode der Austreibung als Siliciumfluorid sehr vervollkommenet, indem er das Fluorid unter Zusatz der nötigen Menge Quarzpulver durch konz. Schwefelsäure zersetzt und das sich bildende Siliciumfluorid durch einen trockenen Luftstrom in gut gewogene Absorptionsröhrchen treibt, deren Inhalt so gewählt ist, dass er das von dem Luftstrome mitgeführte Siliciumfluorid so vollkommen zurückhält, dass man es wägen kann. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens, sowie des dazu empfohlenen Apparates sei auf Fresenius Anl. z. quant. Anal. verwiesen. S. 430 bis 434.]

Multiplikation mit 0,40627 den Fluorgehalt; — mit 0,0998 den an Silicium und mit 0,21383 die entsprechende Menge wasserfreier Kieselsäure. — 5. Kieselsäurehaltige Fluoride derjenigen Metalle, deren Oxyde durch Alkalikarbonat gefällt werden, lassen sich in der Mehrzahl der Fälle auch in der Weise aufschliessen, dass man sie in fein gepulvertem Zustande mit Natriumkarbonatlösung digeriert, schliesslich kocht und von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Natriumbikarbonat zugiebt, wobei das Metalloxyd mit dem grössten Teile der Kieselsäure ausscheidet und Natriumfluorid mit kleinen Mengen von Kieselsäure und vielleicht auch Spuren des ursprünglichen Fluorids in Lösung geht. Um diese letztere Kieselsäure gleichfalls aus der Lösung zu entfernen, versetzt man dieselbe mit ammoniakalischer Zinkoxydlösung, dampft damit zur Trockene und behandelt den Rückstand mit Wasser, welches die Kieselsäure mit überschüssigem Zinkoxyd zurücklässt. Aus dem Filtrate kann man dann das Fluor nach einer der angegebenen Methoden fällen. — 6. Trennung des Fluors von Phosphorsäure. a) Man löst die von den Säuren des Arsens und von Ammoniums Salzen freie Substanz in wenig Wasser oder 25proz. Essigsäure und fällt die Lösung mit weingeistiger Wismutnitratlösung. Der aus Wismutphosphat und -fluorid bestehende Niederschlag wird mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und das Wismutfluorid durch Digestion mit einem Vielfachen von 10proz. Salpetersäure in Lösung gebracht. Nachdem man diese Lösung durch Natriumkarbonat neutralisiert und durch Abdampfen auf ein kleineres Volumen gebracht hat, fällt man das Wismut in der Wärme durch Natriumkarbonat und aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate das Fluor als Calcium- oder Bleifluorid aus. Man kann auch aus der salpetersauren Lösung der ursprünglichen Substanz zuerst die Phosphorsäure mit weingeistiger Wismutnitratlösung niederschlagen und das Filtrat mit Natriumkarbonat etc. weiter behandeln, wie dies soeben angegeben wurde. — b) Ist die Substanz in verdünnter Essigsäure unlöslich und enthält sie auch nicht die nötige Menge Kieselsäure, so verfährt man nach 4b, scheidet die Kieselsäure aus der wässrigen Lösung der Schmelze durch Ammoniumkarbonat aus und fällt das Filtrat, in welchem sich Alkalifluorid und -phosphat in Lösung befinden, durch Calciumchlorid. Der Niederschlag besteht aus Calciumfluorid, -phosphat und -karbonat, er wird gesammelt, getrocknet, geglüht, mit einem geringen Überschuss von Essigsäure (um das Karbonat in Acetat zu verwandeln) eingetrocknet und der Rückstand zur Beseitigung des Calciumacetats mit Wasser oder warmem 50proz. Weingeist ausgewaschen, wieder getrocknet, geglüht und gewogen. Dieses Gemisch von Calciumfluorid und -phosphat wird zu einem feinen Pulver zerrieben, dasselbe in einem Platintiegel mit reiner konz. Schwefelsäure zu einem Brei angerührt und, unter allmählicher Steigerung der Temperatur sämtlicher Fluorwasserstoff ausgetrieben. Hierauf verdünnt man den schwefelsauren Rückstand mit 6proz. Weingeist, lässt das Calciumsulfat einen Tag lang absitzen und fällt aus dem Filtrate

nach Übersättigung mit Ammoniak die Phosphorsäure durch Magnesia-  
mischung. — 7. Trennung des Calciumfluorids von Baryum-  
sulfat. Man schliesst die Substanz nach 4b auf und entfernt auch die  
Kieselsäure auf die dort beschriebene Weise durch Ammoniumkarbonat,  
schlägt aber dann aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate die  
Schwefelsäure als Baryumsulfat nieder und aus der vom Baryumsulfat  
gesonderten Flüssigkeit das Baryumfluorid durch 80proz. Weingeist.  
Das von demselben mit niedergerissene Baryumnitrat kann durch Waschen  
mit Wasser vollkommen entfernt werden. In dem in Wasser unlöslichen  
Teile der Schmelze bestimmt man nach Abscheidung der darin enthal-  
tenen Kieselsäure Calcium und Baryum.

Fluorsilicium; Siliciumfluorid; Kieselfluorwasserstoff oder  
Kieselflussssäure und Kieselfluormetalle oder Siliciumfluoride.  
— Das Siliciumfluorid, das sich durch die Einwirkung von Fluorwasser-  
stoff auf Kieselsäure bildet, ist ein farbloses, erstickend riechendes, gif-  
tiges, nicht brennbares Gas, welches 2,5 mal schwerer ist als atmo-  
sphärische Luft. Es greift Glas nicht an, bildet mit ammoniakhaltiger  
Luft weisse Nebel und setzt sich mit Wasser sofort in gallertiges Kiesel-  
säurehydrat und eine eigentümliche Säure, die Kieselfluorwasser-  
stoffsäure, um, was durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Mit freiem Fluorwasserstoff addiert sich das Siliciumfluorid direkt zu  
Kieselfluorwasserstoff. Will man Siliciumfluorid durch Einleiten in Wasser  
in dieser Weise zersetzen, so hat man darauf zu achten, dass man die  
Röhre nicht zu eng wählt und nur ganz nahe am Wasserspiegel münden  
lässt, damit die abgeschiedene Kieselsäure die Röhre nicht verstopft.

Kieselfluorwasserstoff, Kieselflussssäure, ist eine farb- und ge-  
ruchlose, sauer reagierende Flüssigkeit, die sich beim Eindampfen unter  
Entweichen von Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff zersetzt, welcher letz-  
terer dann auf Glas ätzend wirkt. Dampft man die durch Einleiten  
von Siliciumfluorid in Wasser erhaltene Flüssigkeit in Glasgefässen ein,  
so werden diese trotz des Freiwerdens von Fluorwasserstoff nicht ange-  
griffen, da derselbe zunächst auf die in der Flüssigkeit enthaltene hydra-  
tische Kieselsäure einwirkt. Von den Salzen der Kieselfluorwasser-  
stoffsäure, den Siliciumfluoriden, sind die Baryum- und Kaliumver-  
bindung in Wasser unlöslich, alle anderen Verbindungen sind in Wasser  
leichtlöslich. Übergiesst man ein trockenes Kieselfluorid mit konzentrierter  
Schwefelsäure, so entweicht ein Teil des Kieselfluorwasserstoffs unter  
Aufbrausen. Der Niederschlag, der durch Kieselflussssäure in einer neu-  
tralen Kaliumverbindung hervorgerufen wird, ist anfangs so durchsichtig,  
dass er nur schwierig sichtbar ist, er wird erst nach längerer Digestion,  
rascher durch einen Zusatz von Weingeist, vollständig abgeschieden.  
Der Baryumniederschlag ist in frisch aus der warmen Lösung gefälltem  
Zustande weiss und krystallinisch. Das Strontiumkieselfluorid ist in

Wasser leicht löslich. — Die Kieselfluoride im allgemeinen werden beim Glühen zersetzt, indem Siliciumfluorid entweicht und ein Fluorid, sofern dieses nicht flüchtig ist, als Glührückstand hinterbleibt. Im übrigen vergl. das unter Fluorwasserstoff Gesagte. Die Form, in der man die Kieselflussssäure bestimmt, ist das Baryumkieselfluorid.

Kieselsäure,  $\text{SiO}_2 = 30$  oder  $\text{SiO}_2 = 60$ , und Silikate. Die Kieselsäure findet sich sowohl in freiem Zustande, als auch in Verbindung mit Metallen in der Natur sehr verbreitet in Form der verschiedenartigsten Mineralien, sowie auch in der Asche pflanzlichen und tierischen Ursprungs und in Mineralwässern. Sie bildet mehrere Modifikationen, hauptsächlich eine amorphe und eine krystallinische Kieselsäure. Die amorphe Modifikation scheidet sich in Verbindung mit Wasser bei der Zersetzung gelöster Silikate mittelst einer Säure aus, sie findet sich auch in der Natur im Hyalit, Opal, im Kieselguhr, der Infusorienerde etc. Die krystallinische wird vorzugsweise durch den Bergkrystall und Quarz repräsentiert, während beide Modifikationen gemeinschaftlich im Feuerstein, Achat und Chalcedon vertreten sind. Die durch Glühen des aus Lösungen gefällten Kieselsäurehydrates gewonnene amorphe wasserfreie Kieselsäure, die gewöhnlich als unlösliche Kieselsäure bezeichnet wird, ist ein rau anzuführendes, weisses, geschmackloses, nicht schweres Pulver, das nur im Knallgasgebläse schmilzt. Sie ist in Wasser, Weingeist und Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, unlöslich, in den Lösungen der Alkalihydroxyde und -karbonate, je nach der Konzentration derselben und der Temperatur, rascher oder langsamer löslich, löst sich auch spurweise in Ammoniak. — Die amorphe wasserhaltige Kieselsäure, amorphes Kieselsäurehydrat, die man auch lösliche Kieselsäure nennt, ist in Wasser, verdünnten Säuren,<sup>\*)</sup> in Kalilauge sowie in den Lösungen der Alkalikarbonate löslich, in Weingeist aber unlöslich. Sie entsteht, wenn man Alkalisilikatlösungen durch Zusatz einer starken Säure oder durch Ammoniumkarbonat zersetzt sowie bei der Einwirkung von Siliciumfluorid, -chlorid und -sulfid auf Wasser. Je nach der Konzentration der Alkalisilikatlösung oder im andern Falle der Menge des zersetzenden Wassers scheidet sich das Kieselsäurehydrat in Form gallertähnlicher Klumpen oder als weisser dichter Niederschlag aus; bei sehr verdünnten Lösungen bleibt die Fällung überhaupt aus und das Kieselsäurehydrat in der Flüssigkeit gelöst. Das Kieselsäurehydrat verliert schon beim Trocknen an der Luft, rascher beim Erhitzen, das Hydratwasser und damit seine Löslichkeit in den genannten Agentien. Aus diesem Grunde dampft man die aufgeschlossenen Silikate bei der Analyse ein oder mehrere Male mit überschüssiger Säure zur Trockene, man will eben die bei der Zersetzung der alkalischen Silikatschmelze durch Salzsäure als Hydrat in löslicher Form abgetrennte Kieselsäure in unlösliche wasserfreie Kieselsäure verwandeln.

<sup>\*)</sup> Nur im Momente des Freiwerdens.

Die Löslichkeit in heisser Alkalihydroxyd- oder -karbonatlösung ist für die lösliche Modifikation bedeutend grösser, als für die wasserfreie Säure. Durch Glühhitze werden beide Modifikationen in der Weise verändert, dass sie sich der krystallisierten Kieselsäure ähnlich verhalten, während die im allgemeinen sehr viel schwieriger angreifbare krystallinische Modifikation beim Zusammenschmelzen mit Alkalikarbonaten in die lösliche amorphe Modifikation umgewandelt wird.

Von den Salzen der Kieselsäure, den Silikaten, sind nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich zu Lösungen von alkalischer Reaktion, alle übrigen Silikate sind in Wasser unlöslich. Die Lösungen der Alkalisilikate geben daher mit den Baryum-, Calcium-, Silber- und Bleisalzen weisse Niederschläge, die in verdünnten Säuren meist löslich sind, von konz. Säuren aber unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat zersetzt werden.

Ammoniumkarbonat, Ammoniumchlorid, Kalkwasser, Barytwasser, Alkalialuminat- und ammoniakalische Zinkoxydlösung fällen aus den Lösungen der Alkalisilikate die Kieselsäure vollständig und zwar die letzten vier Reagentien als entsprechende Silikate oder Doppelsilikate. Weniger vollständig ist die Fällung durch Ammoniumsulfid oder Alkalisulfid, während Ammoniumoxalat die Kieselsäure überhaupt nicht fällt. Die durch Ammoniumsalze ausgeschiedene Kieselsäure ist gallertartig flockig. — Findet die Zersetzung eines in Wasser gelösten Alkalisilikates durch eine verdünnte Mineralsäure in starker Verdünnung statt, so scheidet sich die Kieselsäure, da sie hinreichend Lösungsmittel findet, anfangs nicht aus. Beim Abdampfen einer solchen Lösung hinterbleibt jedoch wasserfreie Kieselsäure in unlöslicher Modifikation und es kann dieselbe dann durch Aussüssen mit salzsaurem Wasser von den basischen Bestandteilen befreit werden.

Die krystallinische Modifikation der Kieselsäure gleicht in ihrem chemischen Verhalten und dem Grade ihrer Resistenz gegen chemische Reagentien der geglähten amorphen Säure. Auch sie ist in Wasser und Säuren — mit Ausnahme von Fluorwasserstoffsäure — unlöslich, sie löst sich nur schwierig und unvollkommen in den Lösungen der Alkalihydroxyde und ist in denen der Alkalikarbonate und in Ammoniak nahezu unlöslich. Alle Modifikationen der Kieselsäure und Silikate werden durch Flusssäure, besonders in der Wärme, unter Bildung von flüchtigem Siliciumfluorid (vergl. voriges Kapitel), das sich mit Wasser in Kieselsäurehydrat und Kieselfluorwasserstoffsäure umsetzt, zerlegt.\*)

Zur Aufschliessung natürlicher und künstlicher Silikate und Kieselsäure enthaltender Substanzen giebt es verschiedene Methoden,

\*) Auf viele kieselsäurehaltige Substanzen, wie Bergkrystall, Turmaline, Angit, Opal, Granat, Chrysolith etc., wirkt Flusssäure trotz der feinsten Zerteilung des Minerals durch Pulvern und Schlämmen nur sehr langsam ein. Man vermindert diese Resistenz gegen Flusssäure bedeutend, wenn man das feingeschlammte Mineral vor der Behandlung mit Flusssäure längere Zeit rotglühend macht.

deren spezielle Auswahl von der chemischen Natur des aufzuschliessenden Silikates abhängt. Für alle Fälle ist eine möglichst feine Zerteilung der Substanz ein Hauptfordernis, was am besten durch Schlämmen und Trocknen erreicht wird. Die auf die eine oder andere Aufschliessungsmethode abgesehene Kieselsäure muss stets vollständig ausgetrocknet sein, bevor man sie zum Zwecke der Wägung glüht.

1. Aufschliessung der Silikate durch Säuren. Es giebt viele, besonders wasserhaltige (Zeolithe) oder solche Silikate, in denen stark basische Substanzen in quantitativ vorwiegender Menge enthalten sind, die durch konzentrierte oder auch schon durch mässig verdünnte Säuren vollständig zersetzt werden. Bei manchen gelingt dies schon in der Digestionswärme, andere erfordern Siedehitze und gewisse Silikate lassen sich durch Säuren erst dann vollständig aufschliessen, wenn man sie in feinst pulverisiertem Zustande mit der Säure im zugeschmolzenen Glasrohre, also unter erhöhtem Druck, im Luft- oder Paraffinbade auf etwa 200<sup>o</sup> erhitzt. Als Säure wählt man in der Regel Salzsäure, während man bei einem Gehalte an Blei Salpetersäure nimmt, Schwefelsäure aber nur da anwenden kann, wo keine Erdmetalle vorhanden sind oder wo es nicht darauf ankommt, ob diese gleichzeitig mit der Kieselsäure als unlösliche Sulfate im Rückstand verbleiben. Die Angreifbarkeit der Silikate durch Säuren wird in allen Fällen wesentlich erhöht, wenn man sie als feines Pulver längere Zeit (20 bis 30 Minuten) zur gelinden Rotglut, aber nicht bis zum Schmelzen, erhitzt. Da bei der Aufschliessung der Silikate durch Säure stets eine kleine Menge der Kieselsäure von der Säure gelöst wird, so verdampft man stets die vollständig zersetzte Substanz mit der Säure zur Trockene, um diese Kieselsäure in die unlösliche Modifikation überzuführen. Zur vollständigen Erreichung dieses Zweckes empfiehlt es sich, den Abdampfungsrückstand mehrere Male mit konz. Salzsäure zu befeuchten und wieder einzutrocknen. Beim darauffolgenden Ausziehen der neben der unlöslich gewordenen Kieselsäure im Rückstande enthaltenen Chloride wendet man einen Salzsäurezusatz an, um auch die Metalle in Lösung zu bringen, die beim Abdampfen schwerlösliche basische Salze bilden. — 2. Aufschliessung durch Schmelzen mit Alkalikarbonat. Viele Silikate, besonders solche, in denen der Kieselsäuregehalt prävaliert und die durch grosse Härte ausgezeichnet sind, werden durch Säuren nicht oder nur sehr unvollkommen zersetzt. Diese erfordern eine Schmelzung mit dem mindestens 4fachen Gewichte wasserfreien Natronkalis, d. h. einer Mischung von gleichen Teilen Kalium- und Natriumkarbonat, dem man bei Gegenwart von Blei oder Chrom einen Zusatz von Natriumnitrat macht. Die Schmelzung wird in einem Platintiegel vorgenommen und die Erhitzung nur langsam, schliesslich aber so lange gesteigert, bis der Tiegelinhalt aufhört zu schäumen und in ruhigen Fluss gekommen ist. Hat man dies erreicht, so lässt man den Tiegel erkalten, was durch einen kalten Luftstrom mittelst des Gebläses beschleunigt



werden kann, in welchem Falle sich in der Regel die ganze Schmelze in einem Stück aus dem Tiegel entfernen lässt. Man weicht dieselbe zunächst in einer geräumigen Porzellanschale mit Wasser auf und versetzt sie, indem man die Schale zur Verhütung eines Verlustes durch Spritzen mit einem grossen durchbohrten Uhrglase bedeckt, mit überschüssiger Salzsäure und lässt damit anfangs bei gewöhnlicher Temperatur und, sobald die Reaktion aufzuhören scheint, in Digestionswärme stehen. Etwa in dem Platintiegel zurückgebliebene Anteile der Schmelze werden ebenfalls mit verdünnter Salzsäure in Lösung resp. zur Zersetzung gebracht und mit der Hauptmasse der Schmelze vereinigt. Die Zersetzung durch Salzsäure ganz im Platintiegel vorzunehmen, ist, wo es nicht unumgänglich notwendig ist, nicht ratsam, da sich in der Schmelze, besonders wenn Natriumnitrat zugesetzt war, gern höhere Metalloxyde bilden, die dann mit der Salzsäure eine Entwicklung von Chlor veranlassen, welches das Platin angreift und die Substanz platinhaltig macht. War das Silikat vollständig aufgeschlossen, so dürfen nach  $\frac{1}{2}$ - bis 1 tägiger Einwirkung der Säure beim Rühren mit einem abgerundeten Glasstabe keine sandartigen Partikelchen mehr am Boden der Schale, weder durch das Gehör, noch durch das Gefühl wahrgenommen werden. Die so durch Schmelzen mit Alkalikarbonat aufgeschlossene und durch Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure wird dann wie bei der Aufschliessung durch Säuren weiter behandelt. — In gewissen Fällen enthalten Silikate sowohl durch Säuren, als auch durch Schmelzen mit Alkalikarbonat aufschliessbare Kieselsäure. Man kann dann zuerst die Substanz zur Abscheidung der durch Säure aufschliessbaren Kieselsäure zwei Tage lang mit 25 bis 30 Proz. Salzsäure digerieren und den dadurch nicht aufgeschlossenen Teil nach Entfernung des zersetzten Anteils mittelst heisser Alkalikarbonatlösung und nach dem Auswaschen und Trocknen durch Schmelzen mit Alkalikarbonat aufschliessen, sofern es darauf ankommt, das Verhältnis der beiden Sorten von Kieselsäure zu erfahren. —

3. Aufschliessung durch Baryumhydroxyd (nach L. R. v. Fellenberg-Rivier). Diese Methode ist hauptsächlich da anwendbar, wo es sich um die Bestimmung der Kieselsäure in einem stark alkalischen Silikat handelt, wenn gleichzeitig mit der Kieselsäurebestimmung die der Alkalien ausgeführt werden soll und das betreffende Silikat durch Säure nicht oder nicht vollständig aufschliessbar ist. Man schmilzt das feingepulverte Silikat mit der 4fachen Menge Baryumhydroxyd im Platintiegel, den man, wenn keine vollständige Basenbestimmung beabsichtigt wird, zur Schonung mit einer Schicht von geschmolzenem Calciumchlorid auskleiden kann. Digeriert man dann die erhaltene Schmelze mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, so wird wieder die Kieselsäure abgeschieden und wie bei der Aufschliessung durch Säure weiter behandelt, während die saure Lösung, ausser den im Silikat vorhandenen gewesenen Basen, Baryumsalz enthält, das man, falls es sich um eine Alkalienbestimmung handelt, vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure

entfernen kann. — 4. Entfernung der Kieselsäure als Siliciumfluorid. Wo die Bestimmung der Kieselsäure in einem Silikate Nebensache ist oder wenn man Material genug zur Verfügung hat, um die Bestimmung der Kieselsäure in einer getrennten Probe durch Aufschliessung mit Alkalikarbonat zu bewerkstelligen, da kann man die Kieselsäure, um sie von den an sie gebundenen Basen zu trennen, durch Aufschliessung mit Ammoniumfluorid\*) und konz. Schwefelsäure in Form von flüchtigem Siliciumfluorid austreiben. Nach H. Rose mischt man das fein gepulverte und etwas angefeuchtete Silikat mit der 6fachen Menge Ammoniumfluorid, erwärmt das Gemisch einige Zeit und erhitzt bis zum Rotglühen, bis keine Dämpfe mehr entweichen, worauf man den erkalteten Glührückstand mit konz. Schwefelsäure behandelt. — Statt mit Ammoniumfluorid allein kann man das Silikat auch mit einer Mischung von Ammoniumfluorid und fein gepulvertem Flussspat und mit konz. Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Dampfentwicklung erhitzen, nur bringt man auf diese Weise Calciumverbindungen in die Substanz. Nach R. Hoffmann giebt man das mit dem 4fachen Gewicht Ammoniumfluorid gemischte Silikatpulver in eine Platinschale, durchfeuchtet das Gemisch mit konz. Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbade, befeuchtet den Rückstand abermals mit konz. Schwefelsäure und erhitzt damit bis zur Verflüchtigung der Säure, worauf man den Rückstand mit konz. Salzsäure digeriert. Ein darin unlöslicher Rückstand kann dann aus den Sulfaten der Erdmetalle bestehen. — 5. Alkalienhaltige, durch Säuren nicht aufschliessbare Silikate kann man auch in der Weise aufschliessen, dass man 10 Teile des fein gepulverten Materials mit 50 Teilen trockenen präzipitierten Calciumkarbonats und 7,5 Teilen Ammoniumchlorids innig mischt, die Mischung starker Rotglühhitze aussetzt und den Glührückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt. — 6. In Säuren unlösliche Silikate lassen sich auch durch Baryumkarbonat in der Glühhitze aufschliessen, indem man das fein gepulverte Silikat mit der 6fachen Menge trockenen präzipitierten Baryumkarbonats innig vermischt und die Mischung im Platintiegel vor dem Gebläse bis zum Zusammensintern der Masse erhitzt, diese dann mit Wasser aufweicht, mit Salzsäure übersättigt, eindampft etc. — Bei sehr vielen Silikaten gelingt die Aufschliessung sehr leicht, wenn man die fein gepulverte Substanz mit dem gleichen Gewichte Schwefel und 6 Teilen Baryumnitrat allmählich in einen glühenden Porzellantiegel einträgt.

Bestimmung und Trennung etc. der Kieselsäure. Sobald man die Kieselsäure direkt bestimmt, geschieht dies stets in der Form von wasserfreier Kieselsäure, wie sie beim Glühen des durch Abdampfen mit Salzsäure ausgeschiedenen und zuvor getrockneten Hydrates in reiner

\*) Die giftigen Dämpfe, die hierbei entwickelt werden, gebieten alle Vorsicht! Das zu verwendende Ammoniumfluorid muss völlig rein sein und darf beim Glühen auf dem Platinblech keinen merklichen Rückstand hinterlassen.

Beschaffenheit zurückbleibt. — 1. Die Art und Weise, wie die Kieselsäure aus den verschiedenen Silikaten oder deren Aufschlüssen zur Abscheidung gelangt, ist im vorigen Abschnitt so ausführlich beschrieben, dass es genügt, an dieser Stelle darauf zu verweisen. Zur Kontrolle der Richtigkeit der Analyse kommt man bisweilen in die Lage, sich von der Reinheit der zur Abwägung gelangten Kieselsäure überzeugen zu müssen. Man erreicht diesen Zweck, wenn man die Säure in der Platinschale wiederholt mit Ammoniumfluorid und konz. Schwefelsäure eindampft und dann glüht, wobei, falls die Kieselsäure rein war, kein Rückstand hinterbleiben darf. Selbstverständlich kann man auch die geglühte und gewogene Kieselsäure wieder mit Alkalikarbonat zusammenschmelzen und in dem salzsauren Auszug der Schmelze auf etwa bei der Kieselsäure noch vorhanden gewesene Basen fahnden. Vor dem Glühen löst sich eine reine Kieselsäure auch in kochender wässriger Natriumkarbonatlösung vollkommen auf. — 2. Die Trennung der Kieselsäure von den mit ihr verbundenen basischen Körpern ergibt sich aus dem bei der Aufschliessung der Silikate Gesagten, die basischen Körper befinden sich stets in dem sauren Auszuge aus der durch Abdampfen unlöslich gewordenen Kieselsäure und werden darin nach den gewöhnlichen analytischen Regeln getrennt und bestimmt. Enthält die alkalische Schmelze eines Silikates Zinn, so kann man dieselbe auf die gewöhnliche Weise von dem grössten Teile der Kieselsäure befreien, das Filtrat durch Eindampfen konzentrieren und mit Ammoniumsulfid digerieren, worin sich das Zinn als Ammoniumzinnulfid leicht löst, während Kieselsäure und etwa gegenwärtige Bleiverbindungen ungelöst bleiben. Bei Gegenwart von Blei hat die Zersetzung der alkalischen Silikatschmelze stets durch Salpetersäure zu geschehen; oder das Silikat ist nach der Fluormethode aufzuschliessen und das dabei hinterbleibende Bleisulfat weiter zu behandeln, indem man es durch Kochen mit Ammoniumkarbonat in Bleikarbonat umwandelt und dieses in Salpetersäure löst etc. Einen Gehalt von Ferrooxyd bestimmt man, indem man das fein gepulverte Silikat bei Abschluss der Luft durch Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt und die Lösung mit Kaliumpermanganat titriert; Silikate, die durch Säuren nicht aufschliessbar sind, werden für diesen Zweck durch Schmelzen mit entwässertem Borax vorbereitet und das Ferrooxyd gleichfalls durch Permanganat titriert. Den Luftabschluss bewirkt man, indem man die Einwirkung der Säure im Kohlensäurestrom vornimmt oder indem man das fein gepulverte Silikat mit Schwefelsäure in eine Glasröhre von schwerschmelzbarem Glase einschmilzt und diese samt Inhalt in einem Thermostaten auf 150 bis 200° erhitzt. Bei dieser Art wirkt die Säure unter erhöhtem Druck auf das Silikat ein, was der Aufschliessung sehr förderlich ist. — Wibur und Whittlesey schlagen zur Ferrobestimmung in den Silikaten das folgende Verfahren vor: Eine genau gewogene Menge des fein gepulverten Silikats wird in einem Platintiegel mit gleichviel oder etwas mehr eisenfreiem Flusspat- oder Kryolithpulver durch-

mischt und mit einer zur Durchfeuchtung des Gemisches ausreichenden Menge konz. Salzsäure übergossen, wobei die Mengenverhältnisse so zu wählen sind, dass der Tiegel bis höchstens zu  $\frac{2}{3}$  seines Rauminhaltes angefüllt wird. Der so beschickte Tiegel wird im Wasserbade bei sorgfältiger Abhaltung der atmosphärischen Luft bis zur Lösung der Ferroverbindung erwärmt und diese durch Permanganat titriert. Den Luftabschluss bewerkstelligt man auch in diesem Falle durch Kohlensäuregas oder auch durch schwefelwasserstofffreies Leuchtgas. Bei Anwendung von Kohlendioxyd bedeckt man den Platintiegel mit einem doppelt durchbohrten Bleideckel, dessen eine Bohrung für die Zuleitung des Kohlendioxydes, die andere zur Ableitung der Säuredämpfe bestimmt ist. Verwendet man als indifferentes Gas Leuchtgas, so setzt man den Platintiegel zweckmässig auf einem Dreifuss von Glas oder Blei in ein weites, bis zur Höhe von 2 bis 3 *cm* mit Wasser angefülltes Becherglas und stülpt ein zweites, etwas engeres Becherglas in der Weise darüber, dass dessen Mündung durch das Wasser abgeschlossen wird und der ganze Tiegel gewissermassen in einer durchsichtigen Kammer eingeschlossen ist. Das Leuchtgas lässt man durch eine entsprechend gekrümmte Röhre, deren Öffnung im oberen Teile der Kammer mündet, eintreten und durch eine ähnlich gekrümmte Röhre mit kürzerem Schenkel, deren Mündung in den unteren Teil der Kammer zu stehen kommt, austreten; das austretende Gas soll angezündet und verbrannt werden. — 3. Trennung der Kieselsäure von der Titansäure. Das feingepulverte Silikat wird im Platintiegel durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, die Schmelze einige Male mit Wasser aufgeweicht und wieder zur Trockene verdampft, schliesslich die Titansäure mittelst Wasser von der unlöslich gewordenen Kieselsäure getrennt. Bei Gegenwart von Thonerde und Ferrioxyd wird die Lösung der Schmelze mit Wasser verdünnt, schwach sauer gehalten und mit einer Lösung von Natriumsulfit gekocht. Hierbei fällt Metatitansäure aus, die mit verdünnter Salzsäure zu waschen ist. Oder man zersetzt den verdünnten wässrigen Auszug der Schmelze behufs Reduktion des Ferrisalzes in Ferrosalz mit Schwefelwasserstoff und leitet durch die kochende Flüssigkeit längere Zeit einen Strom von Kohlensäure. Zur vollständigen Trennung der Titansäure von der Kieselsäure, die gewöhnlich bei ihrer Abscheidung Titansäure mit sich reisst, verflüchtigt man aus dem trockenen Gemisch die Kieselsäure durch Ammoniumfluorid und Schwefelsäure und schliesst den Glührückstand auf neue mit Kaliumbisulfat auf, um daraus die Titansäure auf die angegebene Weise zu fällen.

Glas und künstliche Edelsteine. Glas ist eine eigentümliche Doppelverbindung von Alkalisilikaten mit in Wasser unlöslichen Silikaten der übrigen Metalle. Je nach der Natur dieser Metalle ist das Glas farblos oder gefärbt, durchsichtig oder undurchsichtig. Auch die übrigen Eigenschaften der verschiedenen Glassorten sind sehr von der chemischen Zusammensetzung derselben abhängig, vor allem der Schmelzpunkt und

das spezifische Gewicht. Nach den empirischen Bezeichnungen unterscheidet man im wesentlichen folgende Glasarten:

Hohlglas, Flaschenglas und Scheibenglas. Es ist frei von Blei und enthält 46 bis 63 Prozent Kieselsäure, 2 bis 3 Prozent Kali, 3 bis 5 Prozent Natron, 18 bis 23 Prozent Calciumoxyd, 3 bis 10 Prozent Thonerde, 4 bis 7 Prozent Ferrioxyd und hie und da einige Prozente von Baryum-, Magnesium- und Manganverbindungen.

Das dunkelgrün gefärbte gewöhnliche Bouteillenglas verdankt seine Färbung einem Gehalte an Eisen, vorzugsweise in Form von Ferrosilikat, halbweisses Glas enthält weniger davon, das ganz weisse fast gar kein Eisen, im übrigen ist die Zusammensetzung der drei Glassorten im wesentlichen dieselbe, in allen herrscht als Alkalimetall das Natrium vor. Kronglas und ebenso Spiegelglas enthalten statt dessen vorzugsweise Kalium. Flintglas oder Bleiglas ist ein Kaliumbleisilikat, es besteht z. B. aus 40 bis 50 Proz. Kieselsäure, 8 bis 13 Proz. Kali und 30 bis 40 Proz. Bleioxyd, denen sich nur selten Spuren von Eisen, Mangan, Calcium, Aluminium und hie und da etwas Borsäure hinzugesellen. Der Strass, die Grundlage für künstliche Edelsteine, enthält ebenso, wie auch das sogenannte Krystallglas bis zu 50 Proz. Bleioxyd; der erstere bisweilen etwas Borax und Arsentrioxyd.

Email ist wie Krystallglas zusammengesetzt, enthält aber ausserdem noch Zinnsäure oder Antimonsäure. Von den künstlichen Edelsteinen enthält z. B. der Topas als färbende Bestandteile Ferrioxyd oder Antimonoxyd und Goldpurpur, der Rubin die ähnlichen Bestandteile oder Manganoxyd, der Smaragd Cuprioxyd und Chromoxyd, das letztere in untergeordneter Menge; der Saphir wird durch Smalte gefärbt, der Granat durch Antimonsäure, Goldpurpur und Manganoxyd, der Amethyst durch einen reichlichen Manganoxydzusatz und Kobaltoxyd und wenig Goldpurpur, der Aquamarin durch Antimonsäure und Kobaltoxyd.

Als färbende Bestandteile für die gefärbten Gläser dienen: für rotes Glas Cuproxyd (früher Goldpurpur), für blaues Glas Kobaltoxyd, für grünes Cupri- oder Chromoxyd; schwarzes Glas wird durch viel Cuproxyd und Kobaltoxyd, Mangan- und Ferrioxyd, das Milchglas durch einen Zusatz von Knochenasche hervorgebracht.

Das spezifische Gewicht des Glases steigt mit dem Gehalte an Schwermetall. Grünes Bouteillenglas hat ungefähr das spez. Gew. von 2,6 bis 2,74; Fensterglas 2,6; Spiegelglas und Kronglas 2,5; Böhmisches Glas 2,4; Krystallglas 2,9 bis 3,2; Flintglas 3,2 bis 3,6; Frauenhofersches Flintglas 3,77. Ein ungefärbtes Glas, dessen spez. Gew. über 2,75 liegt, enthält in der Regel Blei.

Die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen chemische und atmosphärische Einflüsse hängt sehr von der Zusammensetzung desselben ab. Ein Glas z. B., welches seine basischen Bestandteile vorwiegend aus den Alkali-, Erdalkalimetallen und Blei bildet, wird von der Kohlensäure

und vom Wasser, sehr viel mehr von konzentrierten Säuren und Alkalilaugen, sowie von den Lösungen des Calcium- und Baryumhydroxydes angegriffen und, wie man zu sagen pflegt, blind (das Glas erblindet).

Es tritt bisweilen die Aufgabe an den Chemiker heran, ein Urteil über die voraussichtliche Durchsichtigkeitsdauer einer vorliegenden Sorte von Fensterglas abgeben zu müssen. Man prüft diesselbe nach Weber auf folgende Weise: Man plaziert das Glasstück über 30 proz. Salzsäure, die sich in einer Schale befindet und bedeckt das Ganze während 24 Stunden mit einer Glasglocke, so dass das Glas der Wirkung der sich entwickelnden Chlorwasserstoffdämpfe ausgesetzt ist. Legt man dann das Glas wieder 24 Stunden an einen von Ammoniakdämpfen freien, vor Lichtzutritt geschützten Ort, was nach Weber in einem dunklen Schrank geschehen soll, aber zweckmässiger in einem Exsiccator über Schwefelsäure erreicht wird, so soll ein Glas für verwerflich gelten, wenn es sich mit einem leichten, weisslichen, leicht abwischbaren Beschlage bedeckt, und das betreffende Glas soll dem Erblinden um so eher ausgesetzt sein, je dicker und weisser der Beschlag ausfällt. Ist derselbe so unbedeutend, dass er im durchfallenden Licht nicht deutlich wahrgenommen wird, so kann man den leisesten Anflug dadurch besser bemerkbar machen, dass man mittelst eines abgerundeten Messers einen Strich darüber zieht und das Glas im schräg durchfallenden Lichte betrachtet. Ein lichtbeständiges Glas bleibt ohne Anflug. — Hager hat für den angedeuteten Zweck ein anderes Verfahren empfohlen: Er benetzt den Streifen des Glases an mehreren Stellen mit einem Tröpfchen 16 proz. Phosphorsäure und erhitzt das Glas allmählich über dem Cylinder einer Petroleumlampe (wobei ein Erhitzen bis zum Glühen unbedingt vermieden werden muss), bis der feine weisse Rand, mit dem sich die benetzte Fläche umgiebt, 0,6 mm breit erscheint. Lässt man dann erkalten und wäscht und reibt den Fleck mit Wasser ab, so darf das Glas im schräg durchfallenden Tageslicht nicht matt erscheinen oder das Glas soll dem Blindwerden innerhalb einiger Jahre sicher verfallen. Bei einem gewöhnlichen Fensterglase, das 15 Jahre dem Erblinden widerstanden hatte, hat Hager auf diese Weise zwar den zuerst entstehenden feinen Rand noch sichtbar gefunden, die übrige von der Säure benetzte Glasfläche war aber von derselben Durchsichtigkeit, wie das Glas neben dem Säurefleck. Bei bleihaltigen Glassorten darf man das Erhitzen nur bis zum Erscheinen des feinen Randes steigern, ohne dessen Verbreitung abzuwarten. Sind mehrere Glassorten auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen das Erblinden zu prüfen und das dauerhafteste unter ihnen zu bestimmen, so betupft man die einzelnen Streifen mit der gleichen Säure und bewirkt die Erhitzung, damit sie für alle Proben eine gleichmässige ist, auf einer auf Eisenblech ausgebreiteten, etwa 3 mm dicken Schicht von trockenem Sand durch ein mässiges Kohlenfeuer. Man überstülpt die Glasstreifen während des Erhitzens mit einem Porzellan- oder Metallgefäss, das man von Zeit zu Zeit abhebt, um das Erscheinen des weissen Randes beobachten zu können.