

dem in analoger Weise die Bildung von Azokörpern aus *o*-Dinitrodiphenyl und Dinitrobenzidin gelang, und ich möchte mir hiermit die ungestörte Fortführung von Untersuchungen sichern, die sich an die oben mitgetheilten anschliessen und die ganz allgemein festzustellen bezwecken, wie zwei in einem Molekül enthaltene Nitrogruppen zu einander stehen müssen, um die intramoleculare Bildung einer Azogruppe zu ermöglichen.

L.

578. F. Kohlrusch: Ueber die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser¹⁾.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von dieser Arbeit, deren wesentliche Resultate ich am 26. Juni in der Sitzung des physikalisch-medicinischen Vereins zu Strassburg mitgetheilt habe, und welche ausführlich in den Annalen der Physik und Chemie erscheinen wird, erlaube ich mir hier einen Auszug zu geben.

Zu den Fragen, welche sich auf die Löslichkeit des Glases beziehen, gehören die folgenden, welche theilweise bereits in den Untersuchungen von Emmerling, Mylius, Mylius und Förster, E. Pfeiffer, Schott, Stas, Warburg und Ihmori, R. Weber und vielleicht noch manchen Anderen gelegentlich aufgeworfen und behandelt worden sind.

Welchen Einfluss hat:

1. die Zusammensetzung des Glases?
2. seine Zubereitung, also die Temperatur und die Dauer des Zusammenschmelzens, die Kühlung, etwa auch das Alter?
3. Wie verhalten sich geblasene zu geschliffenen oder geätzten Oberflächen?
4. Welchen Einfluss haben Zusätze zum Wasser, insbesondere Alkalien und Säuren?
5. Welche Stoffe gehen in Lösung?
6. Geht die Glaslösung so langsam und hartnäckig vor sich, weil schwer lösliche Körper abgegeben werden oder weil leicht lösliche aus dem Glase herausdiffundiren, oder beides?

¹⁾ Das Erscheinen der obigen, rechtzeitig für Heft 17 eingegangenen Mittheilung ist durch den Setzerzustand verzögert worden. Die Redaction.

7. Wird das von der Glasfläche Abgelöste alles in Lösung gefunden oder gehen z. B. Theile nur zeitweilig in Lösung, um sich wieder auszuscheiden?

8. Zu welcher Tiefe dringt der Einfluss des Lösungsmittels?

9. Wie ändert sich die Löslichkeit mit der Berührungsdauer?

10. Wie weit und durch welche Mittel ist es möglich, die Auflösung gegebener Gläser zu vermindern?

11. Insbesondere, kann man Gläser so auslaugen, dass ihre Löslichkeit aufhört?

12. Endlich, ist es hierbei von Bedeutung, dass die Flüssigkeit öfter erneuert wird?

13. Wie ändert sich durch die Auflösung die Gestalt, die Benetzbarkeit des Glases, die Beweglichkeit der Flüssigkeit? (Libellenfrage.)

14. Welchen Einfluss hat die Temperatur?

15. In welcher Beziehung steht die hyroskopische Beschaffenheit des Glases zur Löslichkeit?

16. Giebt es einfache Proben auf die Löslichkeit einer Glassorte?

Ueber heisses Wasser liegen mehrere chemische Untersuchungen vor, obwohl keine erschöpfende.

Ich habe mich hauptsächlich mit der Lösung in kaltem Wasser (18°) beschäftigt, worüber Quantitatives zu der Zeit meiner Arbeit fehlte. Erst in den letzten Wochen ist von den Herren Mylius und Förster¹⁾ eine Arbeit über das von Gläsern an kaltes Wasser abgegebene Alkali erschienen und im letzten Hefte der Annalen der Physik und Chemie eine Untersuchung von Hrn. E. Pfeiffer²⁾ über die Aenderung des Leitungsvermögens von Wasser durch das Einbringen einer gemessenen Glasfläche, aber nur für eine Glassorte.

Das Leitungsvermögen, welches das Wasser annimmt, das ja im reinen Zustande ein Nichtleiter ist, bietet in der That das bequemste Hilfsmittel, um den Vorgang der Lösung zu verfolgen. Die im Folgenden vorkommenden Leitvermögen k gelten für 18° und beziehen sich auf Quecksilber von 0° , sind aber, um bequeme Zahlen zu erhalten, mit 10^{10} multiplicirt. Das reinste Wasser, welches man in grösseren Mengen herstellen kann, hat dann ungefähr $k = 1$. Das von mir angewandte Wasser hatte $k = 1$ bis 2; der Werth ist überall schon von dem beobachteten Leitvermögen der Lösung abgezogen worden.

¹⁾ Mylius und Förster, Zeitschr. für Instr.-Kunde XI, 317 (1891).

²⁾ E. Pfeiffer, Wied. Ann. 44, 239 (1891).

Würde das Gelöste aus Na_2SiO_3 bestehen, so würde man die gelöste Menge in mg/Liter durch Multiplication von k mit 0.50 erhalten, wie ich durch einige Versuche mit Na_2SiO_3 festgestellt habe. K_2SiO_3 würde etwa 0.64 als Factor haben. Ist mehr Alkali in Lösung als der Formel entspricht, so müssen die Factoren kleiner werden, da Alkali besser leitet; reines NaOH würde 0.22, KOH 0.28 erhalten. Ist umgekehrt mehr SiO_2 in Lösung, als der Formel entspricht, so wird der Factor grösser. Wie gross, darüber müssen Versuche erst noch angestellt werden. Wahrscheinlich kann er erheblich wachsen. [Bis zu 2; Anm. bei der Correctur.]

Für einige Lösungen von Gläsern wurde mittelst Eindampfens der Lösung der Factor gefunden.

Schlechtes Flaschenglas . . .	0.48 mg/Liter
Mittleres » . . .	0.63 »
Bestes » . . .	1.8 »
Schlechtes Thüringer Glas . . .	0.4 »
Mittleres » » . . .	0.7 »
Gutes » » . . .	0.8 »
Gehlberger Glas	0.9 »
Jenaer Normalglas	0.73 »
Böhmisches Kaliglas	2.2 »
Sehr lösliches Kali-Kronglas . . .	0.41 »
Sehr lösliches Bor-Flintglas . . .	5.2 »

Die Analysen der Gläser theile ich später mit (S. 3570), bemerke hier nur, dass das Böhmische Kaliglas bekanntlich eine ungewöhnlich grosse Menge Kieselsäure enthält, auch die gute Flasche und das Gehlberger Glas sind ziemlich reich an Kieselsäure. Das Kalikronglas enthält kein Calcium, das Borflintglas keine Kieselsäure. (Von den letzten beiden Gläsern im fein gepulverten Zustande löste sich im Laufe der Zeit der vierte Theil bezw. die Hälfte im Wasser.)

Ich glaube, dass man aus obigen Zahlen auch ohne Analyse schliessen kann, dass die schlechteren Gläser theilweise freies Alkali in Lösung geben, die besseren umgekehrt einen Ueberschuss von Kieselsäure, das Böhmische Kaliglas sehr viel hiervon. Ebenso das Borflintglas einen grossen Ueberschuss von Borsäure. Kieselsäure und Borsäure werden nämlich zum Leitvermögen wenig beitragen.

In Uebereinstimmung mit dieser Annahme waren die Ergebnisse einiger angenäherter Bestimmungen des »freien« Alkali durch Titriren und auch das hygroskopische Verhalten der Rückstände aus den eingedampften Lösungen. Je hygroskopischer, desto kleiner ist im allgemeinen der Factor.

Es darf indessen Folgendes nicht unerwähnt bleiben. Um einen der obigen Reductionsfactoren vom Leitvermögen auf die Concentration für die betreffende Glassorte, wenigstens genähert, durchweg gebrauchen zu dürfen, müsste man erstens voraussetzen, dass die Zusammensetzung des Gelösten immer die gleiche wäre¹⁾. Es könnte aber z. B. sein, dass spätere Lösungen von demselben Glase etwa relativ weniger Alkali enthielten als die früheren, so dass der Factor für jene grösser sein würde.

Ein grösserer Reductionsfactor würde ferner aus einem anderen Grunde für sehr schwache Lösungen entstehen können. Neutrale Salze in geringer Menge in Wasser gelöst geben ein Leitvermögen, welches ungefähr der Concentration der Lösung proportional ist. Saure oder, wie hier, alkalisch reagirende Körper aber geben ein Leitvermögen, welches in verdünnter Lösung erst von einem gewissen Gehalt an proportional der Concentration wächst. Ganz im Anfang wächst es langsamer als später.²⁾ Bis zu welchem Grade dies hier gilt, lässt sich nicht sagen, denn das hängt theilweise von der Beschaffenheit des lösenden Wassers ab. Enthält das letztere Kohlensäure, so kann die Abweichung recht erheblich sein.

Das von mir verwendete Wasser³⁾ enthielt wenig Kohlensäure, war theilweise durch einen kohlenstofffreien Luftstrom (der das Leitvermögen bei frisch destillirtem Wasser zuweilen auf den 6. Theil verminderte) besonders davon befreit worden.

In einem lose bedeckten Ballon hielt Wasser sich jahrelang sehr gut, nachdem es vom frischen Zustande an durch Verlust der Destil-

¹⁾ Für $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2$ genügt diese Bedingung nicht. [Anm. bei d. Corr.]

²⁾ Ich bemerke dies nicht, um die von Reichert (Ztschr. f. an. Chem. XXVIII, 1, 1891) gemachte Anwendung der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens zur quantitativen Analyse einer Lösung zu discreditiren. Im Gegentheil, ich bin erfreut über diese Anwendung, welche wir schon vor 15 Jahren vorgeschlagen haben (Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. CLIV, 2, 1875) und halte dieselbe für eine aussichtsvolle. Nicht neutral reagirende sehr verdünnte Lösungen muss man aber vorsichtig behandeln.

³⁾ Wiederholt war ich verwundert über das grosse Leitvermögen des destillirten Wassers, welches das chemische Institut so freundlich ist, uns zu liefern, während nach den Proben, die mit dem Wasser angestellt wurden, dasselbe sich als merklich frei von festen Bestandtheilen erwies. Dadurch, dass ich von einem und demselben Destillat zufällig nach einiger Zeit einen Vorrath erhielt, der viel weniger leitete, und dass ein anderes Mal ein Ballon, welcher die Ferien hindurch stehen geblieben war, hinterher eine erheblich geringere Leitfähigkeit hatte, kam ich auf die Vermuthung, dass es Kohlensäure war, die das Wasser für meine Zwecke verdorben hatte, was denn auch zweifellos festgestellt werden konnte, z. B. durch eine schwach saure Reaction des frisch destillirten Wassers.

lations-Kohlensäure anfangs besser geworden war. Es kann, nebenbei bemerkt, gar nicht genug empfohlen werden, zur Kontrolle destillirten Wassers dessen elektrisches Leitvermögen zu untersuchen. In einer Minute kann man entscheiden, dass das Wasser von unorganischen Stoffen frei ist, und zwar erheblich feiner als durch das Eindampfen des Wassertropfens auf dem Platinblech.

Wasser in Flaschen. Gewöhnliche Stöpselflaschen aus verschiedenem Glase (Analyse S. 3570) wurden mit reinem Wasser versehen, beiläufig 1 ccm Wasser auf 1 qcm Glasfläche, und täglich öfters bewegt. Die Flaschen von der mittleren Glassorte waren neu und nur vor dem Anfange des Versuches rasch mit Wasser gereinigt. Verschiedene Exemplare gaben hinreichend übereinstimmende Werthe, aus denen das Mittel genommen ist. Die anderen Flaschen waren länger in Gebrauch und schon lange gewässert. Das Leitvermögen k des Wassers wuchs in sehr verschiedenem Maasse. Wo für die betreffende Glassorte der Reductionsfactor von k auf die gelöste Menge bestimmt ist (S. 3562), schreibe ich neben k die von 1 qdm Glasfläche gelöste Glassubstanz M in mg.

Unten findet sich dann noch das Ergebniss einer 7- bzw. 19 stündigen Erwärmung des Wassers in den Flaschen auf 80°.

	Schlechte Flasche ¹⁾		Mittlere Flasche		Zwei gute Flaschen		Beste Flasche	
	k	M	k	M	k	k	k	M
		$\frac{\text{mg}}{\text{qdm}}$		$\frac{\text{mg}}{\text{qdm}}$				$\frac{\text{mg}}{\text{qdm}}$
Nach 1 Tag	16	0.48						
» 5 Tagen	33	1.0	1.6	0.09				
» 10 »	54	1.6	2.7	0.15				
» 20 »			5.0	0.27	0.8	0.6	0.20	0.04
» 40 »					1.6	0.7		
» 80 »	120	3.6	12	0.65	4.0	1.7	0.49	0.09
» 160 »			22	1.2				
7 Stdn. auf 80°	800	24	69	3.7	49	2.7		
19 » » »	1250	37	100	5.4	93	5.2		

¹⁾ Dass diese Flaschen nicht brauchbar zu machen waren, veranlasste mich zu der vorliegenden Arbeit. Es giebt noch schlechtere Gläser. Ich habe einen lange gebrauchten getheilten Maasscylinder, in welchem Wasser, eingegossen und sofort wieder ausgegossen, eine sehr merklich schlechtere Beschaffenheit annimmt.

Man sieht, wie in der neuen mittleren Flasche die gelöste Menge verzögert monatelang ansteigt. Auch an der schon länger gewässerten schlechten Flasche ist das Wachstum verzögert. Frische Füllung giebt dann zunächst wieder einen vermehrten Anstoss zur Auflösung, worauf aber bald wieder ein gleichmässigeres Anwachsen folgt.

In den guten (auch schon gewässerten) Flaschen hat die Auflösung einen gleichmässigeren und, wie man sieht, sehr langsamen Fortgang. Die beste von ihnen hat vom qdm in 1 Tag nur $\frac{1}{1000}$ mg abgegeben. Es giebt hiernach Flaschen, welche selbst kleine Mengen von Wasser lange Zeit rein aufzubewahren gestatten. Dabei genügt es, den Flaschenausguss lose zu bedecken. Ja man thut gut, mit eingeriebenen Stöpseln vorsichtig zu sein, da bei rauhem Herausziehen leicht Glaspulver abgelöst wird.

Die Erwärmung auf 80° beschleunigte nach den obigen Ergebnissen die Auflösung meist ungeheuer. Die beiden »guten« Flaschen verhielten sich aber sehr verschieden. Die eine war auch gegen das heisse Wasser wenig empfindlich. Die »beste« Flasche endlich vermehrte bei 10stündiger Erwärmung auf 60° k nur um etwa 0.15, bei 90° um 2, fast siedend um etwa 5. Also giebt es Glassorten, die auch heisses Wasser nur wenig ändern.

Nach der Behandlung mit heissem Wasser verhielt sich die Mittelsorte kaltem Wasser gegenüber viel besser (etwa 3mal so gut als vorher). Es scheint vortheilhaft zu sein, hierbei die Füllung einige Male zu erneuern.

Die schlechten Flaschen lassen sich nicht zuverlässig verbessern.

Längere Behandlung mit Säure wirkte ebenfalls vortheilhaft, aber nicht besser als die Behandlung mit heissem Wasser.

Künstliche Oberflächen. Je eine Flasche von der mittleren und der besten Sorte wurde mit Flusssäure angeätzt. Die Beschaffenheit einer späteren Wasserfüllung gegenüber wurde hierdurch nicht wesentlich geändert. Wenn es auch voreilig wäre, aus diesen beiden Beispielen allgemein zu schliessen, dass geblasene sich von künstlichen Oberflächen bezüglich der Löslichkeit nicht unterscheiden, so sieht man doch, dass ein grösserer Unterschied nicht nothwendig eintritt.

Glaspulver. 30 Glassorten von bekannter Zusammensetzung, welche theilweise von der physikalischen Reichsanstalt, theilweise von der Jenaer Glaswerkstätte von Dr. Schott & Gen. ermittelt worden war, wurden gepulvert und in einer Achatschale so fein zerrieben, dass man keine Körner unter dem Pistill mehr fühlte und dass die trockenen Pulver anfangen, zu schmieren, einen Brei zu bilden. Sie

waren so fein, dass sie sich aus Wasser erst nach mehreren Tagen vollkommen abgesetzt hatten und durch Filter theilweise hindurchgingen. Die Oberfläche von 1 g Pulver war nach mikroskopischer Schätzung von der Ordnung eines Quadratmeters.

Diese Pulver wurden in verschlossenen Flaschen (deren schwache Eigenlösung in Rechnung gesetzt wurde) mit der 100fachen Menge Wasser übergossen und je acht Tage lang unter öfterem Aufschütteln behandelt. Dann liess man absitzen, goss die Flüssigkeit sehr vorsichtig ab und erneuerte das Wasser.

Der erste Aufguss löste schon in der ersten Minute beträchtliche Mengen. Die Lösungsgeschwindigkeit nahm rasch ab und zwar im allgemeinen, je besser ein Glas, desto relativ rascher. Für das oben genannte beste Flaschenglas, für Jenaer Normalglas, Gehlberger Glas in der mir vorliegenden Sorte, auch böhmisches Kaliglas, nahm die Auflösung schon nach einem Tage einen recht langsamen Gang an. Bei schlechteren Gläsern ist sowohl der erste Angriff, wie die nachträglich in Lösung gehende Menge erheblich.

Jeder frische Wasseraufguss vermehrte anfangs die Lösungsgeschwindigkeit beträchtlich. Nach etwa einem Tage aber ist der Gang ungefähr ebenso geworden, wie er dem vorausgehenden der vorigen Lösung entspricht und setzt sich dann gleichmässiger, aber immer allmählich abnehmend fort. Man wird geneigt sein, daraus zu schliessen, dass theilweise solche Körper gelöst werden, die nur bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich sind, theilweise solche, die an sich leicht löslich sind, aber aus dem Glase nur langsam herausdiffundiren.

Ich will zunächst einige Zahlen mittheilen, welche sich auf Pulver beziehen, deren Reductionsfactor vom Leitvermögen auf die gelöste Menge bestimmt worden war (S. 3562). Sie befanden sich mit dem lösenden Wasser von 17° in Gefässen mit Platinelektroden und Thermometern, in welchen das Leitvermögen der Lösung in gewöhnlicher Weise mit den Wechselströmen eines kleinen Inductionsapparates mit dem Telephon in der Wheatstone'schen Brücke bestimmt wurden.¹⁾

Neben den gefundenen Leitvermögen, von denen dasjenige des Wassers und der kleine Beitrag der Gefässwände schon abgerechnet ist, stehen die berechneten Concentrationen der Lösungen, ausgedrückt in mg Glassubstanz im Liter. Die römischen Zahlen bedeuten die Nummer des Wasseraufgusses.

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 11, 653. 1880.

	Schlechtes Flaschenglas.						Mittleres Flaschenglas.						Bestes Flaschenglas.					
	I.		II.		III.		I.		II.		III.		I.		II. ¹⁾		III.	
	k	mg lit	k	mg lit	k	mg lit	k	mg lit	k	mg lit	k	mg lit	k	mg lit	k	mg lit	k	mg lit
2 Minuten .	120	58	50	24	47	23	84	53	12	7.6	8.7	5.5	35	63	6.0	11	1.4	2.5
1 Stunde .	256	123	110	53	105	51	129	82	24	15	15	9.6	44	79	8.2	15	2.0	3.6
1 Tag . .	580	278	250	120	187	90	222	140	52	33	29	18	77	138	17	31	4.4	7.9
8 Tage . .	1060	510	590	280	420	202	360	226	132	83	76	48	113	203	31	56	12	22
	Böhmisches Kaliglas.						Gehlberger Glas.						Jenaer Normalglas.					
2 Minuten .	33	73	3.7	8.1	2.7	5.9	55	49	4.8	4.3	3.0	2.7	46	34	3.4	2.5	2.0	1.5
1 Stunde .	42	92	5.0	11	3.6	7.9	71	64	8.3	7.5	4.6	4.1	62	45	6.5	4.7	3.0	2.2
1 Tag . .	75	165	12	26	6.6	16	104	94	17	15	9.1	8.2	88	64	15	11	6.4	4.7
8 Tage . .	112	246	44	97	28	62	150	135	38	34	22	20	130	95	36	26	20	15

¹⁾ Die ersten Zahlen hier wohl zu gross.

Es sind bei den Gläsern offenbar zwei Eigenschaften, welche interessiren; einmal die gelösten Mengen bezw. die von den Lösungen erreichten Leitvermögen, dann aber auch die Hartnäckigkeit der Auflösung bei längerer Behandlung. Die letztere ist recht verschieden. Das schlechte Flaschenglas giebt bei dem dritten Aufguss noch $\frac{2}{5}$ von dem ersten (und nach weiteren 8 Wochen über dem Glase erreichte der dritte Aufguss den Schlusswert des ersten). Das beste Flaschenglas hingegen zeigt bei dem dritten Aufguss nur $\frac{1}{9}$ des ersten. Etwas mehr, nämlich $\frac{1}{6}$, geben Jenaer Normalglas und Gehlberger Glas, die mittlere Flaschensorte und das böhmische Kaliglas $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$.

Ich will neben die nach ihrer Haltbarkeit geordneten Gläser die Summe des in den drei 8tägigen Perioden Gelösten setzen und dann mit der Bezeichnung $\frac{\text{III}}{\text{I}}$ obige Brüche, welche die Hartnäckigkeit der Lösung darstellen. Endlich auch die Summe K der drei Schlussleitvermögen, die natürlich theilweise von der Reihenfolge der gelösten Mengen stark abweicht.

Pulver	Gelöst	$\frac{\text{III}}{\text{I}}$	Leitvermögen K
Jenaer Normalglas .	136 $\frac{\text{mg}}{\text{lit}}$	0.15	186
Gehlberger Glas . .	189	0.15	210
Beste Flasche . . .	271	0.11	156
Mittlere Flasche . .	357	0.21	568
Böhmisches Kaliglas .	405	0.25	184
Schlechte Flasche .	995	0.40	2070.

Die übrigen Glaspulver wurden etwas anders behandelt; zunächst, indem vor der Behandlung mit der 100fachen Wassermenge ein erster, einmaliger Aufguss der 20fachen Menge hergestellt wurde, um concentrirtere Lösungen zu erhalten. Dabei entstanden in 2 Tagen Lösungen, die z. B. bei den schlechtesten Kalk-Siliciumgläsern 1200 mg/Liter enthielten, bei der mittleren Sorte 500, bei den besten Sorten 200 mg/Liter. Für die kalkfreien Gläser gehen die Zahlen noch weiter aus einander, nämlich von noch etwas kleineren Zahlen bis hinauf zu 3000 mg/Liter für Kali-Kronglas und 6000 für Borflintglas.

Von den schwersten Blei-Silikat-Gläsern löste sich dauernd verschwindend wenig. Da aber anfangs das Leitvermögen des aufgegossenen Wassers etwas zu steigen pflegte, um nachher wieder abzunehmen, so scheint es, dass Substanz in Lösung geht, aber bald wieder ausgeschieden wird, was man auch an einem fest haftenden Niederschlag an den Flaschenwänden bestätigt findet. Vielleicht spielt eine Spur Kohlensäure hier mit. Leichte Flintgläser dagegen sind auch dauernd gar nicht so wenig löslich. Leider habe ich bei der Mehrzahl der Gläser keine Lösungen eingedampft, kann also einstweilen

nur die dem Wasser ertheilten Leitvermögen¹⁾ durchgängig vergleichen. Zu dem Zweck ist erstens unter k_0 das Leitvermögen des vorhin erwähnten ersten Aufgusses der 20fachen Wassermenge angegeben. Unter K steht sodann die Summe der drei Leitvermögen, welche bei den drei ersten Aufgüssen der 100fachen Wassermenge in je 8 Tagen entstanden, vermehrt um den fünften Theil von k_0 ²⁾.

Um nun gleich die zweite Haupteigenschaft eines Glases, seine Hartnäckigkeit in der Auflösung mit zu charakterisiren, steht hinter K unter der Ueberschrift k_{100} das Leitvermögen, welches nach etwa halbjährigem Auslaugen mit 4 bis 6mal erneutem Wasser ein neuer Aufguss der 100fachen Wassermenge in 8 Tagen erhielt.

Da wo der Reductionsfactor vom Leitvermögen auf die Concentration der Lösung bekannt ist (S. 3562), folgt dann noch eine Schätzung der während des halbjährigen Auslaugens von 1000 mg des Pulvers in Lösung gegangenen Gesamtmenge, ebenfalls in mg.

In dieselbe Tabelle ist das specifische Gewicht und die chemische Zusammensetzung der Gläser aufgenommen. Die letztere nur nach den wichtigsten Momenten. Das nur spurenweise vorkommende Arsen ist weggelassen. Unter Alkali steht die Summe $K_2O + Na_2O$; die Menge des Kali ist aber daneben in kleinerer Schrift gegeben. Unter MO findet sich die Summe der anderen Metalloxyde CaO, BaO, ZnO, PbO , öfters ein wenig Al_2O_3 , wenigstens eine Spur MnO , selten eine Spur MgO . Enthält das Glas keinen Kalk, so bekommt die Zahl einen *. In diesem Falle ist entweder PbO oder BaO und ZnO der Hauptbestandtheil; wegen seines häufigen Vorkommens ist die Menge des ZnO wieder in kleiner Schrift beigefügt.

Die Zahlen bedeuten überall nicht Gewichtsverhältnisse, sondern, was wohl charakteristischer ist, Aequivalentverhältnisse auf die Summe 100 berechnet. Sie müssen also, um auf Gewichte zurückgerechnet zu werden, jede mit dem Aequivalentgewicht der betreffenden Verbindung multiplicirt werden, wobei dann natürlich $K, Na, \frac{1}{2}Ca$ u. s. w. einzeln zu nehmen wären.

¹⁾ Betreffs einiger Correctionen auf gleiche Temperatur und auf gleiches Volumverhältniss zwischen Glaspulver und Wasser verweise ich auf die ausführliche Mittheilung. Wegen des ungleichen specifischen Gewichts der Glassorten nämlich bedeuten gleiche Gewichtsverhältnisse der Pulver zu dem lösenden Wasser nicht gleiche Volumverhältnisse. Um die letzteren gleich zu machen, was den gewöhnlichen Zwecken besser entspricht, ist überall auf das specifische Gewicht 2.50 des Glases reducirt; die Zahlen k und K bedeuten also die Leitvermögen, welche ein Volumen des Pulvers dem 50- bzw. den 250fachen Wasservolumina mittheilte.

²⁾ Die sechs Gläser von S. 3567 sind mit aufgenommen. Wegen des oben erwähnten Umstandes ist bei ihnen zu K der 5. Theil des Leitvermögens des 3. Aufgusses zugefügt worden. Doppelt beobachtete Gläser sind mit ihrem Mittelwerthe eingesetzt.

Glaspulver	Spec. Gewicht	Zusammensetzung nach Äquivalentverhältnissen						Leitungsvermögen			Gelbste Menge in Procenten der ursprünglichen Menge
		Kali	Alkali	ZnO	MO	SiO ₂	B ₂ O ₃	k ₀	K	k _∞	
Spec. Zink-Baryum-Kronglas, Jena	3.11	6.5	7.7	12.2	* 29 f)	66	3.3	120	50	8	
Schwerstes Baryum-Kronglas, Jena	3.52	3.6	3.6	12.5	* 34 g)	57	5.4	180	80	10	
Baryum-Kronglas, Jena	2.87	7.8	11.3	4.5	* 14.0 h)	71	3.1	210	130	15	
Gewöhnl. Zink-Kronglas, Jena	2.64	8.4	14.8	12.2	* 12.2	72	1.4	270	130	7	
Bestes Flaschenglas	2.44	3.6	13.3		9.6 i)	77			170		
Jenaer Normalglas	2.59	—	14.5	5.4	14.8 j)	69	1.8	270	180	10	2.0
Englisch Kronglas, Jena	2.50	10	15.2		9.7	74	1.4	380	200	80	
Bor-Silicium-Kronglas, Jena	2.47	7.1	18.4		* 0.9 g)	75	5.9	490	220	8	
Thüringer Glas A, aus Gohlberg	2.46	2.7	14.4		9.4 h)	76		360	220	7	2.7
Böhmisches Kali-Glas	2.37	8.9	10.3		7.9	82		320	230	7	7
Thüringer Glas B	2.52	4.5	18.4		13.4 i)	68		440	230	40	3.5
Feil's Kronglas, Jena	2.53	9.5	17.7	2.4	10.4	71	0.9	420	320	12	
Thüringer Glas C	2.46	4.6	18.8		8.1 j)	73		730	420	50	
» D	2.48	4.0	18.1		13.1 k)	69		600	460	20	5
Engl. Kronglas mit Baryt, Jena	2.61	11	16.4	1.7	* 6.2 l)	75	2.4	680	570	30	

Mittleres Flaschenglas	2.51	3.5	19.8	12.5 ¹³⁾	68			640		
Thüringer Glas E	2.48	3.9	19.8	9.6 ¹³⁾	71		1200	860	60	
» F	2.45	3.9	21.4	6.5 ¹⁴⁾	72		2600	2200	200	18
Schlechtes Flaschenglas	2.48	1.3	21.6	6.3 ¹⁵⁾	72			2300		
Kali-Kronglas, Jena	2.72	25	25	10.8	62		7000	6800	500	30
Bleigläser:										
Schwerstes Flintglas, Jena	5.86	—	—	* 49	51		5	1	0	
Sehr schweres Flint, »	4.51	4.7	4.7	* 30	65		40	9	0	
Gewöhnliches Flint, »	3.59	8.1	8.9	* 20	71		300	100	7	
Engl. leicht Flint, »	3.21	7.4	9.3	* 14.4	76		360	130	7	
Extra leicht Flint, »	2.94	6.6	12.3	* 9.6	78		350	190	6	
Bleikrystallglas	3.04	11	11.4	* 11.6	77		800	350	30	
Gläser ohne Kieselsäure:										
Phosphat-Kronglas, Jena	2.58	15	15	* 23 ¹⁷⁾	P ₂ O ₅					
Borat-Flintglas, Jena	2.77	—	4.1	* 29.6 ¹⁸⁾	57		500	320	20	

¹⁾ Dabei 10.0 BaO und 1.0 PbO. ²⁾ 21.0 BaO. ³⁾ 9.5 BaO. ⁴⁾ 0.4 Al₂O₃. ⁵⁾ 1.5 Al₂O₃.
⁶⁾ 0.7 Al₂O₃. ⁷⁾ 0.4 Al₂O₃. ⁸⁾ 2.2 Al₂O₃. ⁹⁾ 0.3 MgO. ¹⁰⁾ 1.7 Al₂O₃. ¹¹⁾ 4.2 BaO.
¹²⁾ 2.3 Al₂O₃. ¹³⁾ 1.1 Al₂O₃. ¹⁴⁾ 1.3 Al₂O₃. ¹⁵⁾ 2.1 Al₂O₃. ¹⁶⁾ 2.4 BaO. ¹⁷⁾ 12 MgO, 11 Al₂O₃.
¹⁸⁾ 7 PbO, 10 Al₂O₃.

Die Tabelle bestätigt zunächst die schon früher für die Lösung in heissem Wasser gemachte Erfahrung, dass im Grossen und Ganzen der Gehalt an Alkali die Löslichkeit bedingt. Sucht man nach einem Unterschiede zwischen Kalium und Natrium, so ist man versucht, mit den früheren Ansichten (R. Weber, Mylius) in Uebereinstimmung zu schliessen, dass der Kaligehalt die Löslichkeit stärker befördert. Einen inneren Grund dafür sehe ich allerdings nicht.

Weiter aber scheint es, dass nicht nur ein zu kleiner, sondern auch ein zu grosser Gehalt an SiO_2 die Löslichkeit befördert. Und zwar steht zu vermuthen, dass die gelöste Menge an Stelle des elektrischen Leitvermögens diesen Einfluss des zu grossen Kieselsäuregehaltes noch stärker hervortreten lassen würde; für böhmisches Kaliglas und das beste Flaschenglas wenigstens war der Reductionsfactor vom Leitvermögen auf die gelöste Menge besonders gross (S. 3562). Es verdient jedenfalls eine eingehende Untersuchung, ob wirklich für die gewöhnlichen Gläser ein Gehalt von etwa 72 Aequivalenten SiO_2 auf 100 Aequivalente der Mischung besonders gute Resultate giebt, wie es nach der Tabelle scheint. Für stark alkalihaltige Gläser dürfte eher ein etwas kleinerer Gehalt an SiO_2 (oder was dasselbe sagt, etwas mehr Kalk) als der günstigste zu vermuthen sein, wenn man das Thüringer Glas F und das schlechte Flaschenglas mit den darüberstehenden Sorten vergleicht.¹⁾

Sehr einfach verläuft die Reihe der Bleigläser. Wie hier das Alkali steigt, so steigt auch die Löslichkeit. Nur das Bleikry stallglas tritt aus der Reihe heraus, wobei vielleicht der starke Kaligehalt in Betracht käme.

Borsäure neben Kieselsäure scheint günstig zu wirken. Ein merkwürdiges Beispiel ist das Bor - Silicium - Kronglas, welches fast nur Alkali, Kieselsäure und Borsäure enthält und zu den wenig löslichen Gläsern gehört. Das Bor - Flintglas dagegen, welches keine Kieselsäure enthält, ist geradezu kolossal löslich, denn reichlich die Hälfte des Pulvers ist nach halbjährigem Auslaugen in Lösung gegangen.

Das ebenfalls kieselsäurefreie Phosphatglas unterscheidet sich dagegen wenig von den Kieselgläsern.

¹⁾ Welche anderen in Betracht kommenden Eigenschaften der Gläser, als die Löslichkeit in kaltem Wasser hierdurch beeinflusst werden, ist eine Frage, die ich nicht zu beantworten versuche. [Anm. bei d. Corr. Aus einer Anzeige von Kähler & Martini sehe ich, dass Hr. R. Weber auch die Löslichkeit von Gläsern untersucht hat. Das von K. & M. als besonders gut citirte Glas enthält 73 Aequ. SiO_2 und steht in unserer Tabelle dem Englisch Kronglas und Gohlberger Glas am nächsten. Leider ist mir die Abhandlung von Weber (Sprechsaal 1891, No. 14) nicht sofort zugänglich.]

Die Lösungen (mit Ausnahme des letztgenannten Glases) reagieren, soweit ich sie untersucht habe, mehr oder weniger stark alkalisch, wie bekannt ist. Mit dem Spectralapparat liess sich ausser Natrium bez. Kalium, eventuell Bor, nur Calcium spurenweise in den eingedampften Lösungen erkennen.

Ein auffälliges Resultat aus obiger Tabelle verdient eine besondere Erwähnung. Die Gläser B und D aus Thüringen werden von der chemischen Analyse als nahe gleich zusammengesetzt angegeben; trotzdem theilt D dem Wasser ein fast noch einmal so grosses Leitungsvermögen mit. Ein Controlversuch ergab ganz ähnliche Resultate. Dass also ein Zufall hier mitgespielt habe, etwa durch eine grobe Ungleichheit des Pulverkorns, ist unwahrscheinlich. Entweder müssten hiernach unter Umständen schon kleine Aenderungen in der Zusammensetzung des Glases, vielleicht dadurch, dass Verbindungen von ganz bestimmter Formel schwerer löslich wären, die Löslichkeit stark beeinflussen können, oder es hätte die Vorgeschichte des Glases, etwa die Temperatur und Dauer des Zusammenschmelzens oder das Alter einen solchen Einfluss. Es scheint angezeigt zu sein, erstens die Thatsache sicherer festzustellen und dann ihre möglichen Ursachen näher zu studieren.

Weiter überraschen einige Zahlen in der vorletzten Spalte der Tabelle, welche die Löslichkeit nach langem Auslaugen darstellen. Dass die letztere der anfänglichen proportional wäre oder auch nur, dass sie bei den verschiedenen Gläsern die nämliche Reihenfolge innehielte, dafür liegt natürlich kein Grund vor. Auf die verschiedene Hartnäckigkeit der Auflösung ist auch bereits hingewiesen worden, z. B., dass gute Gläser sich im Allgemeinen wirksamer auslaugen lassen als schlechte. Das zeigt auch diese Tabelle. Auf kleine Unterschiede der Zahlen ist auch wegen möglicher Nebeneinflüsse kein grosses Gewicht zu legen. Nun aber stellt sich bei dem »Englischen Kron«, welches in der ersten Zeit zu den besten gehörte, nach halbjähriger Berührung mit Wasser eine beträchtliche Löslichkeit heraus. Das ist doch sehr auffällig. Einen Irrthum in den Zahlen vermute ich um so weniger, als ein folgender Aufguss ein ähnlich grosses Leitungsvermögen erhielt. So scheint dieses Glas durch die lange Berührung mit Wasser gewissermaassen erweicht worden zu sein. Wenn die behauptete Erscheinung (Gmelin-Kraut, II 1, S. 916), dass ausgegrabene Gläser sogar mechanisch vorübergehend weich gewesen sein sollen, richtig ist, so könnte man sich allerdings über jene Erweichung nicht wundern. In einem weichen, d. h. wohl mit Wasser imprägnirten Körper werden Diffusionsvorgänge viel energischer eintreten.

Temperatur. Bei einigen Glaspulvern wurde in späteren Zeiten der Auflösung die Temperatur geändert. Bei 10.⁰⁸ 17.⁰² und 23.⁰⁶

verhielten sich im Mittel die Lösungsgeschwindigkeiten wie 1 : 2.7 : 7.4; 1^o erhöht die Geschwindigkeit, in ungefähr geometrischem Verhältnisse wachsend, um etwa 17 pCt.! Schon E. Pfeiffer fand bei einem Versuche einen ähnlich grossen Einfluss. Die Frage, woher diese ungeheure Wirksamkeit kleiner Temperaturänderungen stammt, ob dieselbe sich auf alle gelösten Bestandtheile bezieht, oder ob bestimmte Theile in der Auflösung gefördert werden, ist von grossem Interesse.

Mit dem 100fachen Wassergewicht bei 80^o während 7^h digerirte Glaspulver ertheilten folgende Leitvermögen (neben welche in Klammern die Summe der Leitvermögen der vorgängigen, halb-jährigen Auslaugung mit kaltem Wasser gesetzt ist):

Schwerstes Barium-Kronglas	30	(90)
Böhmisches Kaliglas	50	(360)
Jenaer Normalglas	100	(250)
Englisches Kronglas	190	(600)
Thüringer Glas A	200	(280)
» » B	230	(470)
» » C	400	(750)
» » D	600	(730)
Englisches Kronglas mit Baryt	900	(970)
Kali-Kronglas	1280	(8000)
Thüringer Glas E	1300	(1300)
» » F	2000	(3300)

Die ersten, kleineren Zahlen sind etwas unsicher.

Im Durchschnitt ist während der 7 Stunden bei 80^o fast halb so viel gelöst, wie in dem halben Jahr vorher bei 18^o. Doch ist dieses Verhältniss bei den verschiedenen Gläsern recht ungleich, wie schon Mylius und Förster bemerken.

Hyroskopisches Verhalten: Sehr feine, frisch zerriebene Pulver in der Menge von ungefähr 1 g auf einem Platinschälchen wurden zwei Tage lang unter eine Glasplatte neben Wasser gestellt. Sie zeigten sich in folgender Weise hygroskopisch. Die Zahlen stellen die aufgenommenen Wassermengen in Procenten der Glasmenge dar. Daneben stehen unter K die Summen der Leitvermögen dreier Wasser-aufgüsse (Tab. S. 3570) und wo der Reductionsfactor (S. 3562) bestimmt ist, die hieraus berechneten gelösten Mengen in mg/Liter.

Böhmisches Kaliglas	2 pCt.	K = 230	51 $\frac{\text{mg}}{\text{Liter}}$
Thüringer Glas A	2 »	220	20 »
Jenaer Normalglas	2 »	180	13 »
Thüringer Glas B	4 »	230	18 »
» » C	5 »	420	
» » D	5 »	460	32 »

Mittleres Flaschenglas	5 pCt.	K = 640	41 $\frac{\text{mg}}{\text{Liter}}$
Thüringer Glas E	7 »	860	
» » F	9 »	2200	88 »
Schlechtes Flaschenglas	10 »	2300	111 »
Kali-Kronglas	18 »	6800	278 »

Die angezogene Feuchtigkeit verdunstete an der Luft oder im Exsiccator zum grössten Theil rasch. Ein kleiner Theil aber liess sich nur durch Erwärmen entfernen.

Die Tabelle zeigt, dass die Gläser, mit Ausnahme des sehr kieselhaltigen böhmischen Kaliglasses, sich nach ihrer hygroskopischen Beschaffenheit wesentlich ebenso ordnen, wie nach ihrer Löslichkeit. Versuche wie der obige können also als einfaches Hilfsmittel verwendet werden, um die Löslichkeit zu schätzen.

Auch die Mylius'sche Eosinprobe und die R. Weber'sche Salzsäureprobe, die erstere von Hrn. Mylius selbst, die letztere von mir auf eine Anzahl der Gläser angewandt, ergab für gewöhnliche Kalk-Kieselgläser die Reihenfolge der Löslichkeit ziemlich gut wieder. Es gehört aber Uebung dazu, um aus der Intensität der Färbung oder des Beschlages eine quantitative Schätzung zu entnehmen.

**579. A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens:
Ueber die Bestimmung des Furfurols und der in Vegetabilien
enthaltenen Penta-Glycosen und Pentosane¹⁾.**

(Eingegangen am 9. November.)

I. Antwort auf die Mittheilung von W. E. Stone in diesen Berichten XXIV, 3019, von B. Tollens.

In dem soeben erschienenen 15. Hefte dieser Berichte schliesst die Mittheilung des Hrn. Stone über »die quantitative Bestimmung von Pentosen in Vegetabilien« mit folgendem Urtheil:

»Diese Methode erlaubt also eine befriedigende quantitative Bestimmung des Gehaltes von verschiedenen Substanzen an Pentosen. Hiernach ist es erst möglich, Kenntniss über den Nährwerth und die physiologische Wirkung der Pentosen zu bekommen u. s. w.«.

¹⁾ Das Erscheinen der obigen, rechtzeitig für Heft 17 eingegangenen Mittheilung ist durch den Setzerzustand verzögert worden. Die Redaction.