

bei einigen dieser unlöslichen Salze der Beginn der Einwirkung durch Erwärmen eingeleitet werden muss, findet diese Umsetzung bei anderen, wie Ferriphosphat, Kupfercarbonat, Quecksilberchlorür und Chlorsilber verhältnissmässig leicht statt. Die Reduction von Chlorsilber gestaltet sich nach dieser Methode zu einer leicht ausführbaren Operation.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

### 6. Rud. Weber und E. Sauer: Ueber die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren hat der Eine von uns<sup>1)</sup> eine eingehende Untersuchung über die Beziehung der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Glasfabrikate (Spiegel-, Fenster-, Hohl-, auch optisches Glas) zur chemischen Zusammensetzung veröffentlicht, deren Resultat darin gipfelt, dass die Widerstandsfähigkeit der Gläser nicht an eine chemische Formel, wohl aber an gewisse Normen geknüpft ist. Letztere sind durch die Bestimmung des Glases, ob Spiegel-, Fenster- oder Hohlglas, bedingt.

Im Anschluss an diese Arbeiten sind in letzterer Zeit Versuche speciell über die Zusammensetzung eines für chemische Geräte geeigneten, genügend widerständigen Glases ausgeführt worden, deren Resultate bereits Anfang April vorigen Jahres publicirt worden sind.<sup>2)</sup>

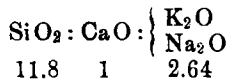
Ein Glasgeräth, welches insbesondere damals Anstoss zu jenen Arbeiten gab, war eine Kochflasche von ca. 1 Liter Inhalt, die bei 800 g Wasserfüllung, 4 Wochen ruhig im Laboratorium stehend, 0.162 g Substanz an das Wasser abgegeben hatte. Dabei war die innere Glasfläche jenes Kolbens mit einer schleimigen Haut bedeckt. Die Analyse dieses Glases ergab:

Kieselsäure . . . . .	74.19 pCt.
Thonerde . . . . .	0.40 »
Kalk . . . . .	5.85 »
Kali . . . . .	7.32 »
Natron . . . . .	12.24 »
	<hr/>
	100.00 pCt.

<sup>1)</sup> Rud. Weber, Poggend. Anal. neue Folge, Bd. IV pag. 431 (1879).

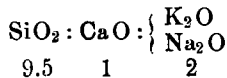
<sup>2)</sup> Sprechsaal 1891 No. 14. vom 2. April.

Aus diesen Ziffern folgt das Atomverhältniss von Kieselsäure zu Kalk und Alkali:



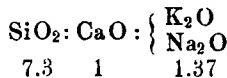
Beim Auskochen eines Kolbens solchen Glases von 100 ccm Inhalt mit destillirtem Wasser wurde die Abnahme von 0.045 g constatirt. Frühere, oben citirte Untersuchungen hatten bereits einen ähnlichen Fall solchen schlecht zusammengesetzten, höchst angreifbaren Glases gezeigt. Das sehr augenfällige Missverhältniss von 1 Kalk zu 2.64 Alkali ist der Grund der geringen Widerstandsfähigkeit; der hohe Kieselsäuregehalt von ca. 12 Atomen vermag es nicht auszugleichen.

Ein anderes Geräth, bei dem ein geeigneteres Atomverhältniss:



waltete, ergab einen Kochverlust von 0.013 g; es war dieses also schon wesentlich widerständiger.

Ein drittes Geräth, welches nicht wie die beiden vorhergehenden an der Luft beschlug, sondern sich klar erhielt, und das ohne besonders eingreifende Reinigungsoperation nach 6stündigem Kochen mit Wasser nur 0.008 g abgegeben, hatte die Zusammensetzung:



Diese Ergebnisse liessen es als wünschenswerth erscheinen, eine grössere Zahl von Gläsern einer analogen Untersuchung zu unterziehen, um zu ersehen, wie ziffermässig die Widerständigkeit der Gläser zu der Zusammensetzung bei den stufenweise besseren Gläsern sich stellt. Für diesen Zweck haben wir bei gemeinschaftlicher Arbeit von einer grossen Zahl chemischer Gebrauchsutensilien eine Auswahl getroffen, wobei uns im Wesentlichen das Auftreten eines mehr oder weniger starken Beschlages nach längerem Stehen der Geräthe leitete. Dieses ist ein einfaches Indiz, welches indessen für die Qualitätsbeurtheilung von Glasutensilien, z. B. in einem Glaslager, einen sehr sicheren Anhalt gewährt.

Es erschien uns bei der Prüfung der Gläser als das wichtigste, der Praxis entsprechende Moment: die Bestimmung ihrer totalen Abgabe und zwar an Wasser, dann auch an die gebräuchlichen Reagentien, wie Säuren, alkalische und salzhaltige Flüssigkeiten. Wir haben uns daher nicht darauf beschränkt, die Menge des abgegebenen Alkalis im

Wasser durch Titrirung zu bestimmen, wie es bereits früher<sup>1)</sup> und neuerdings<sup>2)</sup> geschehen ist, zumal man dadurch nicht in der Lage ist, die Wirkung der Reagentien ziffermässig zu eruiren.

Wir schicken unserer numerischen Aufzählung der Resultate noch eine hiermit besonders betonte Bemerkung voraus, dass nämlich die Angriffsfähigkeit, welche bekanntlich mit der Temperatur sehr stark steigt, gerade hier eine uns unerwartete Rolle spielte, indem das Glas sowohl durch Wasser, als auch durch Säuren und alkalische Flüssigkeiten eine wesentlich stärkere Abnahme dann erfuhr, wenn das Geräth der Praxis gemäss über freiem Feuer erhitzt wird, gegenüber dem Auskochen in Wasserbädern etc. Der Grund liegt darin, dass die Bodenfläche der Geräthe bei directem Erhitzen eine wesentlich höhere Temperatur annimmt, was die stärkere Angreifbarkeit zur Folge hat. Ein Beweis hierfür war die Beobachtung, dass ein zwar wenig widerstandsfähiges Glas nach dem Erhitzen einen höchst augenfälligen Angriff am Boden erfahren hatte, während die Seitenwände intact erschienen.

Für die nachstehenden Versuche benutzten wir Kolben von 100 ccm Inhalt, welche genau unter gleichen Bedingungen, nämlich durch einzelne Gasflammen auf Asbestschälchen 5 Stunden lang mit destillirtem Wasser, 3 Stunden mit den Reagentien von bezeichneter Beschaffenheit zum Kochen erhitzt wurden. Das verdampfende Wasser wurde durch Nachguss ergänzt. Die Kolben wurden vorher mit kochendem Wasser ausgespült; wir nahmen damit absichtlich den praktischen Standpunkt ein, da vor dem Gebrauche von Geräthen ein sorgsames Ausspülen die Regel ist. Dabei haben wir wohl erwogen, dass, wie allbekannt, der Angriff zu Anfang stärker als zuletzt erfolgt, eine Erscheinung, die am Glaspulver am einfachsten demonstrirt wird<sup>3)</sup> und bei der Prüfung von Glasgeräthen früher von anderen Beobachtern, so auch von Emmerling<sup>4)</sup> in Betracht gezogen wurde. Wir haben, um eine für die Praxis im Laboratorium maassgebende Abnahme zu constatiren, die Kochdauer bei Wasser auf 5 Stunden, bei Säuren etc. auf 3 Stunden bemessen.

Die Untersuchung von 10 nach diesem Gesichtspunkte ausgewählten Beispielen von Geräthen ergab die nachstehend aufgeführten Zahlen; dieser Zusammenstellung folgt die Angabe der quantitativen Zusammensetzung der betr. Glasarten mit ihren Atomverhältnissen:

---

<sup>1)</sup> Vergl. Kreuzler und Henzold. Liebig's Jahresbericht für 1884, Seite 1554.

<sup>2)</sup> Mylius und Förster, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, September 1891.

<sup>3)</sup> Gmelins' Handbuch, Bd. II, S. 366.

<sup>4)</sup> Vergl. z. B. Liebig's Jahresberichte für 1869, Seite 820.

Glassorten:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einwirkung von: Wasser, 5 Stdn.	62½	31½	29½	17	18	9½	7½	7½	5	4½
Schwefelsäure, 25 pCt., 3 Stdn.	—	43½	35	8	7	6½	5½	5	5	3
Salzsäure, 12 pCt., 3 Stdn.	85	—	21	4	2½	1½	1	1	keine	keine
Ammoniak, 10 pCt., 3 Stdn.	—	—	62	11	8½	7½	7½	6	5	5
Phosphors. Na- tron, 2 pCt., 3 Stdn.	—	—	81	64	40	35½	34	30	15	12½
Kohlens. Natron, 2 pCt., 3 Stdn.	283	160	130	124	50½	45	42	42	26½	25

Bei Kolben No. 1 und 2 fielen einzelne Abkochungen aus, weil diese mangelhaften Kolben nicht alle Operationen ausgehalten hätten.

#### A n a l y s e n :

SiO <sub>2</sub> . . .	76.22	74.09	76.39	68.56	74.48	74.69	66.75	74.12	77.07	74.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	0.40	0.50	1.85	0.50	0.45	1.31	0.50	0.30	0.70
CaO . . .	4.27	5.85	5.50	7.60	7.15	7.85	13.37	8.55	8.10	8.85
K <sub>2</sub> O . . .	—	7.32	4.94	2.24	6.64	8.64	15.50	4.86	3.75	4.40
Na <sub>2</sub> O . . .	19.51	12.34	12.67	19.75	11.23	8.37	3.07	11.97	10.78	11.65
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<b>Atomverhältnisse:</b>	17:1:4	11:1:2.6	12.7:1:2	10:1:3	9.5:1:2	8.8:1:1.6	4.5:1:0.80	8:1:1.6	8.8:1:1.5	8:1:1.15

Aus dieser Uebersicht geht hervor, wie die Angreifbarkeit des Glases mit der Zusammensetzung in innigstem Verbande steht, welche Rolle insbesondere das richtige Verhältniss von Kalk zu Alkali spielt, das durch die einfache Ziffer

1 Kalk : 1,3—1,5 Alkali

Ausdruck findet. Hierbei muss aber der Bedingung Rechnung getragen werden, dass auch die Sättigung der Basen durch die Kieselsäure einem Trisilicate entspricht, so dass das Gesamtbild im Grossen und Ganzen der Formel:

6 Si O<sub>2</sub> : 1 Ca O : 1,3—1,5 Alkali

sich nähert.

Etwas höhere Alkalibeträge können durch Steigerung der Kieselsäure verbessernd influirt werden. Das hat indessen seine baldigen Grenzen, denn selbst sehr saure Gläser bis 12 und mehr Atome Kieselsäure können bei falschem Kalk- und Alkaliverhältniss entschieden mangelhaft sein. Dieses beweisen die sehr schlechten Gläser No. 1—4; No. 5 ist ein Mittelding, besser stufenweise gestalten sich dann die weiteren Proben No. 6 und 8—10. Bei Fenster- und Spiegelgläsern unterschreitet die Atomzahl des Alkalis die des Kalkes; dann wird aber das Glas so schwer schmelzbar und zum Entglasen geneigt, dass es sich nicht vor der Lampe verblasen und verarbeiten lässt. Eine solche, dem Typus der Fenstergläser sich nähernde Glascomposition, welche die letztere Eigenschaft zeigt, ist das Beispiel No. 7. Die Gläser No. 6 und 9 unterscheiden sich durch das Verhältniss vom Kali zum Natron; das mehr angreifbare No 6 enthält wesentlich mehr Kali. Auf die stärkere Angreifbarkeit der Kaligläser hat der Eine von uns bereits in der Abhandlung »Poggend. Anal., neue Folge, Band IV, pag. 449« hingewiesen.

Unsere Reihe zeigt, was auch schon andere Beobachter fanden, dass die Gläser durch Säuren schwächer als durch Wasser angegriffen werden. Ein starker Angriff erfolgt dagegen durch Salzlösungen und ein noch wesentlich stärkerer durch Alkalien, welche selbst unser bestes Glas, sowie Porzellan stark afficiren. Es erhellet ferner, dass die Angreifbarkeit der Gläser durch Reagentien mit der des Wassers nahezu parallel geht.

Wirft man einen Blick auf das ganze Zahlensystem, so ergibt sich, dass ein Glas von der Zusammensetzung No. 10 eine Resistenz zeigt, wie sie als ausreichend erachtet werden kann. Wohl bewusst, dass ein Glas von der in der Einleitung erwähnten Zusammensetzung bei noch höherem Kalkgehalte eine noch geringere Angreifbarkeit zeigt, müssen wir zugeben, dass der Herstellung solchen Glases im Grossen Schwierigkeiten entgegenstehen. Es ist dadurch eine stets gleichbleibende Qualität wohl nicht in Aussicht zu nehmen; ausserdem

hat auch die Erfahrung und Beobachtung im Grossen gelehrt, dass so widerständige Gläser leicht den Uebelstand der Sprödigkeit in bedenklichem Maasse zeigen. Geräte, dem Schema No. 10 unserer Reihe entsprechend, bilden indessen ein Glasmaterial, das für die meisten Laboratoriumszwecke durchaus geeignet ist.

Ueber die Angreifbarkeit der Gläser durch kaustische Alkalien in der Kälte, für die Aufbewahrung von Titrirflüssigkeiten (wie Kalihydrat, Barythydrat etc.) von Interesse, berichten wir in Kürze; ebenso behalten wir uns weitere Mittheilungen über die Angreifbarkeit der Thonerdegläser vor.

Berlin, im Januar 1892.

#### 7. H. Limpricht: Notiz über die Darstellung von Nitrososulfonsäuren.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor 10 Jahren wurde im hiesigen Laboratorium von W. Henrichsen die *m*-Nitrosobenzolsulfonsäure dargestellt, eine Veröffentlichung der Resultate unterblieb jedoch, weil sie noch der Vervollständigung bedurften. Dazu hat sich erst jetzt Gelegenheit gefunden, und obgleich die Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist, sehe ich mich doch zur Mittheilung dieser Notiz veranlasst, um einige Zeit in Ruhe auf diesem Gebiet arbeiten lassen zu können.

Die von W. Henrichsen befolgte Methode hat sich nicht nur bei der von ihm untersuchten, sondern auch bei andern Sulfonsäuren vollkommen bewährt: In eine concentrirte Lösung des neutralen schwefligsauren Natriums trägt man in kleinen Portionen das Chlorür der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure. Zuerst geht unter schwacher Wärmeentwicklung die Auflösung ziemlich leicht vor sich, später muss die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass die Flüssigkeit nicht saure Reaction annimmt, weil sich dann noch nicht näher untersuchte Zeretzungsproducte bilden. Man prüft von Zeit zu Zeit einen Tropfen mit rothem Lackmuspapier und fügt, falls es nicht mehr deutlich gebläut wird, einige Tropfen concentrirte Natronlauge hinzu. — Auf 1 Mol. des Chlorürs wird etwas mehr als 1 Mol. des schwefligsauren Salzes genommen. — Nach vollständiger Lösung dampft man die Flüssigkeit möglichst weit auf dem Wasserbade ein und zieht den