

266. Rud. Weber und E. Sauer: Ueber die Zusammensetzung des für chemische Geräthe geeigneten Glases.

(Eingegangen am 25. Mai.)

II. Mittheilung.

In der Mittheilung vom 9. Januar ¹⁾ berichteten wir über eine Reihe von Versuchen, welche den Zweck hatten, die Beziehungen zwischen der quantitativen Zusammensetzung der Gläser und dem Grade ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, sowie gegen die bei chemischen Arbeiten gebräuchlichen Säuren und alkalischen Lösungen darzustellen.

Wir bemerkten, dass der Eine von uns ²⁾ bereits vor einer längeren Reihe von Jahren eine eingehende Untersuchung über diesen Gegenstand publicirt hat, wobei es sich sowohl um Hohl- als auch um Spiegel-, Fenster- und optisches Glas handelte. Eine andere von demselben veröffentlichte Arbeit ³⁾ hatte speciell das Glas für chemische Apparate im Auge, und es wurden die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Glases einer höchst mangelhaften Kochflasche (die an 800 ccm Wasser bei ruhigem Stehen 0,162 g Substanz abgab), sodann eines besseren und schliesslich eines sehr widerständigen, an der Luft nicht beschlagenden Geräthes dieser Art ziffermässig dargelegt.

Da nun aber das letztere Glas, gegen dessen Widerstandsfähigkeit nichts einzuwenden war, ein Glas, welches sich in Folge eines grösseren Gehaltes an Kalk, eines kleineren an Alkali gegenüber den stärker angreifbaren, weicheren Glasarten charakterisirte, für die Herstellung im Grossen wegen seiner Strengflüssigkeit Uebelstände darbot, und vor allem durch seine grosse Sprödigkeit beim Gebrauche mehrfach beklagte Unzuträglichkeiten herbeiführte: so stellten wir uns die Aufgabe, ein solches Glas herzustellen, welches bei gebotener Widerstandsfähigkeit den praktisch sehr in den Vordergrund tretenden, sonstige Qualität völlig in Schatten stellenden Fehler eines grossen Sprödigkeitsgrades nicht an sich trägt. Es handelte sich also kurz darum, ein Mittelding zwischen den bereits ermittelten, die Zusammensetzung betreffenden Grenzwerten zu eruiren.

Das ist geschehen, und es hat das auf unseren Anlass in grösserem Maassstabe producirt Glas in einem weiten Debitskreise Anklang gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 1892, Seite 70—75.

²⁾ Rud. Weber, Poggendorff's Annal. neue Folge, Bd. IV, Seite 431 (1879).

³⁾ Sprechsaal 1891, No. 14 vom 2. April.

Als ein wichtiges Moment der Prüfung, Hand in Hand gehend mit dem praktischen Gebrauche, haben wir uns nicht, wie es früher, auch kürzlich geschehen, auf die Bestimmung der Alkaliabgabe beim Eingiessen heissen Wassers (durch Titration ermittelt) beschränkt, sondern haben den Total-Substanzverlust beim Auskochen ermittelt. Dabei haben wir diese Operation über der Flamme, dem Gebrauche entsprechend, vorgenommen; denn es schwebte uns die bekannte Thatsache vor, dass mit der Temperatur rasch die Angreifbarkeit zunimmt, und dass diese Temperatur namhaft höher an den von der Flamme bespülten Glasflächen als im Innern der Geräte ist, wenn von einem freikochenden Wasserbade die Wärme auf den Inhalt übertragen wird. — So bezifferten sich z. B. die Verluste gleich grosser, innen und aussen heiss gespülter Kolben vom Glase No. 6 unserer Aufstellung beim gleichdauernden Auskochen über der Flamme und im Wasserbade:

100 ccm Kolben erhitzt über freier Flamme	verlor 6 Milligr.
»	im Wasserbade
	» 3 »

Bei Gläsern von schlechterer Qualität tritt diese Differenz noch greller hervor. — Dabei bemerken wir auch bezüglich der nachstehenden Beispiele, dass wir die Probekölbchen zuvor mit kochendem Wasser ausgeschwenkt haben, um sowohl den durch die Fabrikation entstandenen, als auch den durch die während längerer- oder kürzerzeitigen Wirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit entstehenden Beschlag zu entfernen, wie er ja erfahrungsgemäss bei allen Glasartikeln, bei Geschirren, Spiegel- und Fenstergläsern theils stärker, bei besseren Qualitäten nur hauchförmig sich bildet und keinen integrierenden Bestandtheil des Glases ausmacht.

Wir behielten uns bei der oben citirten Mittheilung vom 9. Januar vor, weitere Angaben zu machen über das ziffernmässige Ergebniss von damals eingeleiteten Versuchen über das Verhalten von Gläsern, welche man nicht in dem Umfange wie die gewöhnlichen Kalk-Alkaligläser für analytische Arbeiten anzuwenden pflegt, ferner über den Angriff zu berichten, welchen die verschiedenen Gläser durch alkalische Flüssigkeiten bei längere Zeit dauernder Einwirkung in der Kälte erfahren.

Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf ein Grünglas (No. 11), ferner auf ein Glas von der Zusammensetzung der Fenstergläser (No. 12), sowie auf das Material eines durch grosse Strengflüssigkeit ausgezeichneten Verbrennungsrohres (No. 13). Dabei sei bemerkt, dass ein dieser Zusammensetzung entsprechendes Fensterglas, Beispiel No. 31 in dem Aufsätze von Rud. Weber; Pogg. Anal. neue Folge, Band 4, Seite 442 (1879) als ein sehr widerständiges befunden wurde.

Folgendes sind die ziffernmässigen Ergebnisse:

Glassorten:	11	12	13
Einwirkung von: Wasser, 5 Stunden.	3 $\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
Schwefelsäure, 25 pCt., 3 Stunden.	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
Salzsäure, 12 pCt., 3 Stunden.	3 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Ammoniak, 10 pCt., 3 Stunden.	6	3 $\frac{1}{2}$	4
Phosphorsaures Natron, 2 pCt., 3 Stunden.	10	15	5
Kohlensaures Natron, 2 pCt., 3 Stunden.	10	30 $\frac{1}{2}$	22 $\frac{1}{2}$

Abnahme eines 100 cem - Kolbens in Milligrammen

Analysen mittels Flusssäure:

Si O ₂	61.78	71.22	79.82
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	6.00	1.50	0.40
Ca O	16.05	15.00	6.50
Mg O	4.00	—	—
K ₂ O	—	—	13.28
Na ₂ O	12.17	12.28	—
	100.00	100.00	100.00

Verhältniss der Atomzahl von Kieselsäure (bei Hinzuzählung von Thonerde und Eisenoxyd), zu Kalk (nebst Magnesia), zu Alkali:

Si O ₂	:	Ca O	:	$\left\{ \begin{array}{l} K_2 O \\ Na_2 O \end{array} \right.$
<hr style="width: 80%; margin: auto;"/>				
2.8 : 1 : 0.5		4.4 : 1 : 0.74		11.5 : 1 : 1.2

Es werden also diese 3 Glassorten durch die Einwirkung des Wassers und der Säuren nur in geringem Maasse angegriffen, insbesondere das Glas No. 13; das Letztere war in Folge seines Verhältnisses der Mischung von Kalk zu Alkali, bei reichlicher Sättigung der Basen durch Kieselsäure, zu erwarten.

Weniger energisch als auf die 10 Gläser unserer ersten Zusammenstellung¹⁾ wirkt die kochende Sodalösung auf das Grünglas (No. 11). — Es steht dieses Ergebniss im Einklange mit der Beobachtung, dass die thonreicheren Silicate von dem Gebiete der Keramartikel, insbesondere des Hartporcellans, der Wirkung des Alkalis besser als das gewöhnliche Kalk-Alkaliglas widerstehen:

Unsere Beobachtungen bezüglich der Wirkung der kaustischen Alkalilösungen auf die Gläser der Reihe 1—11 ergaben Folgendes:

a) Normal-Kalilösung: Nach 2 monatlichem Stehen erfuhren Kolben von 200 ccm Inhalt durch Einwirkung von Normal-Kalilösung folgende Gewichts-Abminderung in Milligrammen:

Glassorten:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	23	19 $\frac{1}{2}$	16 $\frac{1}{2}$	10 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	8	8	7 $\frac{1}{2}$	7	6

b) Barytlösung: Bei gleichdauernder Wirkung gesättigter Barytlösung auf Kolben von 100 ccm, Abnahme in Milligrammen:

Glassorten:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	14	10 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	6	5 $\frac{1}{2}$	5	5	5	5	4 $\frac{1}{2}$	4

Die Ergebnisse dieser 2 Versuchsreihen stehen im Einklange mit den unter dem 9. Januar cr. vorgelegten Resultaten. Die Angreifbarkeit der Gläser bei länger dauernder Reaction der kaustischen alkalischen Lösungen hält Schritt mit der kurzzeitigeren Einwirkung der kochenden Flüssigkeiten und ist wiederum um so intensiver, je weiter sich die Glaszusammensetzung, namentlich hinsichtlich des Verhältnisses von Kalk zu Alkali, von dem von uns als angemessen bezeichneten entfernt. Die absoluten Werthe des Angriffes sind erheblich kleiner, als die bei der kochenden, verdünnten Sodalösung beobachteten, was sich mit der bekannten Erfahrung deckt, dass der Wärme-grad die Angreifbarkeit sehr energisch steigert.

¹⁾ Diese Berichte 1892, Seite 70—75.

Mit dem Fenster- und dem Verbrennungsrohrglase haben wir analoge Versuche nicht ausgeführt, da die Sache eine praktische Bedeutung nicht hat; denn aus solchen Gläsern pflegt man Geräte zur Aufbewahrung alkalischer Lösungen, von Titrirflüssigkeiten nicht herzustellen.

Durch unsere Versuche bestätigt sich auch die vor einer längeren Reihe von Jahren (1879) von dem Einen von uns gemachte Beobachtung, wie schon durch einen verhältnissmässig geringen Zuwachs von Kalk, eine desgl. Abminderung des Alkalis die Widerstandsfähigkeit der Gläser vermehrt wird. Wir weisen auf die Beispiele der älteren Arbeit (Pogg. Ann., neue Folge Bd. 4, S. 431):

	schlechte Gläser		mittlere Gläser	
	No. 15	21	No. 23	26
SiO ₂	70.00	69.38	73.66	74.49 pCt.
CaO	7.47	7.23	8.32	8.86 »
Na ₂ O, K ₂ O	19.66	19.70	15.28	15.94 »

Ein analoges Resultat ergab die im Sprechsaal unter dem 2. April vorigen Jahres publicirte Arbeit über Apparatenglas.

Bezüglich des Prüfungsmodus bemerken wir noch Folgendes: Bei der Kleinheit der die Verluste beim Auskochen der Kolben beziffernden Werthe liegt der Gedanke nahe, die Berührungsfläche des Glases durch Pulverisiren zu vermehren. So hat Pelouze ¹⁾ ziffernmässige Versuche angestellt und bei verschiedenen zusammengesetzten Glasarten eine Abnahme von Pulver von 10–33 pCt. constatirt.

Wir haben derartige Versuche mit von uns studirten Glasarten vorgenommen, von denen gleiche Mengen der Pulver während gleicher Zeit in Platinschalen mit Wasser ausgekocht und das darin aufgelöste zur Trockne gebracht und gewogen wurde. Dabei bezifferten sich die Verluste bei den nach den vermerkten Atomverhältnissen von

SiO₂ : CaO : $\begin{cases} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{K}_2\text{O} \end{cases}$ zusammengesetzten Gläsern:

11 : 1 : 2.6	9.6 : 1 : 3.2	9.5 : 1 : 2	8.8 : 1 : 1.5
6	2.5	1.1	0.4 pCt.

Der Gehalt an Kieselsäure in diesen gelösten Substanzen ist verschieden, beziffert sich auf:

13	15	28.4	23.3 pCt.,
----	----	------	------------

ist also wesentlich geringer bei den schlechteren als den besseren Glasarten.

Der Verwerthung dieser Reaction zu einem Prüfungsmodus steht der Umstand entgegen, dass auf den Erfolg die Feinheit des Pulvers wesentlich influirt, dass auch die ganze Operation erheblich umständlicher als der beschriebene Kochmodus ist.

¹⁾ Compt. rend. I, 43, 117.

Zu dem Früheren und dem Vorstehenden bemerken wir noch, dass für Herstellung der zum allgemeinen chemischen Gebrauch bestimmten Geräthe ein Glas von der Zusammensetzung, wie es No. 10 unseres Schemas darstellt, nach längerer Erfahrung sich nunmehr als zweckdienlich erwiesen hat. — Sollte indessen für einen ganz speciellen Zweck, so für die Leitung besonders stark das Glas angreifender, wohl auch heisser Dämpfe (z. B. bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl u. s. w.) ein über dieses Maass der Angreifbarkeit hinausgehendes Glas geboten sein, so ist nach Maassgabe obiger Darlegung nur das sogenannte Verbrennungsglas in der von uns bezifferten Zusammensetzung (No. 13 der Zusammenstellung) anzurathen; denn dieses verbindet mit der grossen Strengflüssigkeit, durch seine hohe Silicatisirung wesentlich bedingt, das geringste Maass der Angreifbarkeit durch Wasser und saure Agentien. Die allgemeine Verwendung dieses Glases für chemische Geräthe, insbesondere für vor der Lampe geblasene, ist indessen durch seine schwierige Schmelzbarkeit ausgeschlossen.

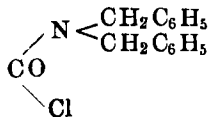
Ueber die Ergebnisse eingeleiteter Versuche bezüglich der Einwirkung von Wasser und Agentien auf Gläser bei höheren Temperaturngraden, bei stärkerem Druck hoffen wir in Kürze berichten zu können.

Berlin, im Mai 1892.

267. H. Hammerich: Ueber die Carbaminsäurechloride der drei isomeren aromatischen Basen: Dibenzylamin, *p*-Ditolylamin und Benzyl-*p*-tolylamin und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 28. Mai 1892.)

Dibenzylharnstoffchlorid, $C_{13}H_{14}NOCl$.¹⁾



Zur Darstellung desselben wurden 2 Mol. Dibenzylamin in Benzol gelöst und mit der berechneten Menge (1 Mol.) toluolischer Phosgenlösung versetzt. Das ausgeschiedene salzsaure Salz wurde nach un-

¹⁾ Nähere Angaben über diese Arbeit s. Hammerich, Inaugural-Dissertation, Basel 1891.