

lösung. Man erhält auf diese Weise aus 100 Th. Dinitrotoluol etwa 105 Th. Trinitrotoluol in Form einer in der Kälte fast weissen, grossstrahlig krystallinischen Masse, welche ohne weitere Reinigung einen Erstarrungspunkt von 79° zeigt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich leicht, wenn auch nicht in jedem Verhältniss löslich ist⁴⁾, erhält man das Trinitrotoluol in Form grosser, stark glänzender Krystalle vom Schmelzpunkt $81,5^{\circ}$.

Geht man statt von dem reinen von dem gewöhnlichen, bei 60 bis 64° schmelzenden technischen Dinitrotoluol aus, so ist der Verlauf der Reaction ein weniger ruhiger und entwickeln sich namentlich beim Beginn des Erhitzens rothe Dämpfe, was auf eine theilweise Zerstörung von Substanz hinweist. Man erhält zwar schliesslich gleichfalls reines 1, 2, 4, 6 Trinitrotoluol, da die beiden, den Hauptbestandtheil des Ausgangsmaterials bildenden Isomeren in ein und dasselbe Trinitroderivat übergehen; doch stellt sich die Ausbeute, sowie der thatsächliche Verbrauch an Salpetersäure um etwa 10 Proc. ungünstiger, als bei Anwendung des ersteren Products. Beim Waschen des Trinitrotoluols ist zu beachten, dass es in heissem Wasser nicht ganz unlöslich ist — aus 1 l der kochend gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten etwa 1,5 g ab — und dass freie oder kohlensaure Alkalien selbst im verdünnten Zustand eine tiefgehende, mit Braunfärbung verbundene Zersetzung hervorrufen, wie dies schon von P. Hepp beobachtet worden ist. Selbst beim Stehenlassen mit concentrirter Kalilauge in der Kälte tritt schon nach kurzer Zeit eine schwache Ammoniakabspaltung ein, ein Verhalten, welches übrigens zahlreiche zwei- und mehrfach nitrirte aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen.

Stuttgart, chem.-technologisches Laboratorium der Techn. Hochschule. October 1891.

Über die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases.

Von

Prof. Dr. R. Weber in Berlin¹⁾.

Die Klagen über die ungenügende Widerstandsfähigkeit vieler im Handel vorkommender, zu chemischen Arbeiten bestimmter

⁴⁾ 1 Th. Substanz erfordert bei 22° etwa 61 Th., bei 58° etwa 10 Th. Alkohol von 98 Proc. zur Lösung.

¹⁾ Vortrag auf der Hauptversammlung in Goslar, S. 591 d. Z.

Glasgeräte sind in neuerer Zeit wiederholt laut geworden. Dabei ist der Meinung Ausdruck gegeben, es sei doch früher dieses Glas besser gewesen. Man beklagt diesen Übelstand sowohl bei den Hüttenartikeln, Kochflaschen, Retorten, Bechergläsern, als auch bei den aus Röhren vor der Lampe geblasenen kleineren Apparaten, Kölbchen, Büretten, Pipetten, Kaliapparaten. Von anderer Seite stellt man diese Klagen als übertrieben, die Ansprüche der Chemiker als zu weitgehend hin.

Im Anschlusse an eine, vor einer längeren Reihe von Jahren ausgeführte, in der Folgezeit mehrfach ergänzte Untersuchung, welche darauf hinzielte, die Beziehung zwischen der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Glasarten und ihrer chemischen Zusammensetzung darzulegen, bin ich dieser Frage, auf welche sich die nachfolgend erörterte Untersuchung bezieht, näher getreten. Ich habe die Resultate dieser letzteren Arbeit bereits am 2. April d. J. im Sprechsaal No. 14 veröffentlicht.

Vor dem Eingehen hierauf bemerke ich, dass ich damals eine grössere Anzahl hinsichtlich ihrer Widerständigkeit sehr verschieden qualificirter Gläser auf das Mischungsverhältniss ihrer Bestandtheile untersucht, deren sehr abweichendes Verhalten gegen Wasser, Säuren u. s. w. vergleichsweise ermittelt habe. Dabei stellten sich ziffermässige Normen hinsichtlich des Grades ihrer Widerständigkeit und ihrer Zusammensetzung heraus (vgl. Annal. Phys. 1880 Bd. 4 S. 341).

In gleicher Absicht, im Verfolge früherer Beobachtungen, wurde die Prüfung des Apparatenglases auf Widerständigkeit und chemische Zusammensetzung vorgenommen; dieselbe war lediglich eine Bestätigung der weitschichtigen früheren Arbeit.

Es seien zuerst Beispiele sehr mangelhafter Gläser behandelt: Vor längerer Zeit wurde mir ein Bruchstück von einer fein getheilten Bürette vorgelegt, welche auf der Innen- und der Aussenfläche so rauh geworden war, dass sich kaum noch die Theilung erkennen liess. Bei gelindem Erhitzen lösten sich von beiden Flächen glimmerartige Blättchen ab, ein charakteristisches Merkmal höchst mangelhaften Glases. Grob gekleinete Bruchstücke davon gaben bei kurzzeitigem Kochen mit Wasser so viel Alkali ab, dass darauf derart intensiv die allgebräuchlichen Indicatoren, Lackmus, Curcuma, Phtalein-Reagens so stark reagirten, wie dieses nicht entfernt bei regelrecht gemischten Gläsern der Fall ist. Auch führte ich darauf die eigenartige Reaction in ge-

wöhnlicher Art rectificirten Äthers aus, der im frisch ausgeschliffenen Glasrohre eingeschmolzen würde. Alsbald zeigten sich die das schlechte Glas charakterisirenden Ansätze, deren lange beklagte Bildung an den Wandungen der Glaslibellen von mir seiner Zeit auf die Beschaffenheit des Glases und des Äthers zurückgeführt worden ist²⁾.

Es wurde die Analyse dieses Glases mit Flusssäure ausgeführt. Sie ergab:

Kieselsäure	69,86
Thonerde und Eisenoxyd	1,05
Kalk	3,23
Kali	8,86
Natron	17,00
	100,00

Daraus berechnet sich das Atomverhältniss von

$$\text{Si O}_2 : \text{Ca O} : \begin{cases} \text{K}_2 \text{O} \\ \text{Na}_2 \text{O} \end{cases} \\ 15,5 \quad 1 \quad 4,9$$

Hiernach liegt ein mit Alkali derart übersetztes, dem Wasserglase so ähnliches Material für die Herstellung fein getheilte Messinstrumente vor, dass man es thatsächlich unter Händen haben musste, um solchen Unfug als glaubhaft anzuerkennen.

Das gleiche Urtheil gebührt dem Materiale einer mir zur Hand gekommenen Kochflasche. Als zufällig darin Wasser (0,8 l), das sie bis nahe zum Halse füllte, etwa 4 Wochen in meinem Laboratorium gestanden, hatte sich deren Innenfläche mit einer gelatinösen, bei erneuerter Füllung wieder auftretenden Schicht bedeckt. Es wurde bei zweiter Füllung ermittelt, dass der Kolben dabei 0,162 g Substanz an das Wasser abgegeben hatte. Die wieder mit Flusssäure ausgeführte Analyse des Glases ergab:

Kieselsäure	74,19
Thonerde und Eisenoxyd	0,40
Kalk	5,85
Kali	7,32
Natron	12,24
	100,00

Das Atomverhältniss bezieht sich:

$$\text{Si O}_2 : \text{Ca O} : \begin{cases} \text{K}_2 \text{O} \\ \text{Na}_2 \text{O} \end{cases} \\ 11,8 \quad 1 \quad 2,64$$

Ein solches Glas würde aus einem Materialgemenge resultiren von:

100	Sand
14	Kalkspath
14,5	Potasche
28	Soda

Es wird wohl jeder Praktiker bekunden, dass ein solches Gemenge kein reelles Glas ergeben kann. Und doch fertigt man daraus

Geräthe, auf welche sich ein bei wissenschaftlichen, bei verantwortlichen Arbeiten bethätigter Chemiker zu verlassen hat.

Die überaus schlechte Qualität dieses Glases bestätigte denn auch ein daraus hergestellter Kolben, der bequem 100 cc. Wasser fasste, und als solches während 6 Stunden darin im Kochen erhalten worden, eine Gewichtsabnahme von 0,045 g erfahren hatte.

Es wurde auf 6 Stunden die Dauer des Kochens ausgedehnt, weil, wie es längst bekannt ist, das Glas dabei zuerst wesentlich mehr Substanz als später abgibt. Eine richtige, maassgebende Durchschnittsprobe, bei vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Glasarten, ist selbstredend nur auf diese Art zu erzielen³⁾.

Die Beobachtung an diesen beiden, zu chemischen Instrumenten und Geräthen verwendeten Glasschmelzen steht im vollen Einklange mit den von mir schon i. J. 1880 publicirten Beobachtungen. — Zu den schlechtesten der damals mir zur Hand gekommenen Gläser zählte das Bruchstück einer Glocke, Beispiel No. 22, welches, diesem Kolbenglas ähnlich zusammengesetzt, enthielt:

Kieselsäure	74,88
Thonerde und Eisenoxyd	1,86
Kalk	5,85
Kali	—
Natron	17,70
	99,79

Das Atomverhältniss ist:

$$\text{Si O}_2 : \text{Ca O} : \text{Na}_2 \text{O} \\ 12 \quad 1 \quad 2,7$$

Das augenfällige Missverhältniss von Kalk und Alkali, welches sich bei derartigen Gläsern von den einfachen Ziffern 1 : 1 bis 1,4 nicht zu weit entfernen soll, trägt an diesem Mangel die Schuld.

Wir wenden uns hiernach der Besprechung von besseren Glassorten zu. Geräthe, aus einer böhmischen Hütte herstammend, wurden der Beobachtung unterzogen. Dieselben zeigten während länger dauerndem Stehen an freier Luft einen nicht gerade erheblichen, aber doch merklichen Beschlag. Auch Salzsäuredunst reagierte darauf; ein Rauhwerden aber trat beim Erhitzen nicht ein.

Es wurden wiederum Kolben von gleichem Inhalte mit ersteren (100 cc Wasser bequem fassend) für einen wiederum 6 Stun-

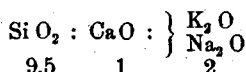
²⁾ Dabei kann ich nicht die Bemerkung unterlassen, dass dieses als etwas Neues aufgetischte Verhalten der Glassubstanz schon in der älteren Auflage von Gmelin's Handb., Bd. II S. 366 (von 1844), selbst auch bei der Prüfung des Glases chemischer Geräthschaften, vergl. Emmerling's inhaltsreiche, sehr bekannte Arbeit darüber, z. B. in Liebig's Jahr.-Ber. v. 1869 S. 821 vollständig klar gelegt ist.

³⁾ Vergl.: Über Libellen im Polyt. Centralblatt von 1889.

den dauernden Kochversuch verwendet, wobei sich die Abnahme des Glasgewichtes auf 0,012 g bezifferte. Die Kolben waren zu verschiedenen Zeiten bezogen, hatten aber die nahezu gleiche Zusammensetzung, nämlich:

Kieselsäure	74,48	resp.	74,68
Thonerde und Eisenoxyd	0,50	-	0,59
Kalk und Magnesia	7,15	-	6,82
Kali	6,64	-	7,62
Natron	11,23	-	10,29
	100,00		100,00

Das Atomverhältniss stellt sich dar:

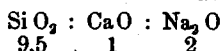


Die bezüglich der Widerständigkeit und der Zusammensetzung dieses Glases gemachten Beobachtungen stehen wiederum mit den Ergebnissen der früheren Untersuchung im Einklange, denn ein Glas, als von mittlerer Qualität bezeichnet, Beispiel No. 28 auf S. 442 obiger Abhandlung, verhielt sich bei Einwirkung der feuchten Luft, des Salzsäure-dunstes übereinstimmend mit diesem böhmischen Glase.

Die Analyse desselben ergab:

Kieselsäure	73,63
Thonerde und Eisenoxyd	2,01
Kalk und Magnesia	7,10
Kali	—
Natron	16,64
	99,38

Das Atomverhältniss ist hier wieder



Analoge Eigenschaften gehen mit nahe übereinstimmender Zusammensetzung wieder Hand in Hand.

Bei dieser Darlegung verdient hervorgehoben zu werden, dass jenes aus einer böhmischen Htte herstammende Glas lediglich ein gemischtes Natron-Kaliglas ist, wie solches auch unsere inländischen Htten für Hohlglasartikel produciren, und dass dieses Glas mit dem berühmten, schwer schmelzbaren böhmischen Kaliglas nicht im Entferntesten verwandt ist.

Die vorstehend dargelegten Verhältnisse geben zu der Betrachtung Anlass, welcher einen erheblich günstigen Einfluss bei nahezu gleichem Kieselsäure-Gehalte (74,2 bis 74,5 Proc.) in dem mangelhaften Kolbenglas und dem weit besseren böhmischen der Mehrgehalt an Kalk (bei 5,8 zu 7,0 Proc.), bei dem abgeminderten Alkaligehalte (von 19,5 zu 17,8 Proc.), auf deren Widerstandsfähigkeit ausübt. Wenn nun derartige Veränderungen des Satzes, welche doch sicherlich keine erhebliche Erhöhung des Schmelzpunktes und damit nicht wesentliche Vergrösserung der

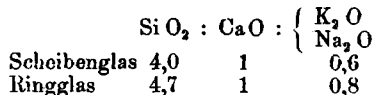
Produktionskosten bedingen, solche Verbindungen zur Folge haben, so ist es in der That bedauerlich, dass noch in den letzten Jahren so mangelhafte Fabrikate, wie solche die zwei ersten Beispiele darstellen, auf den Markt geworfen werden.

Wenn die Menge des Kalkes über die Ziffer im letzten Beispiele (7 Proc.) unter vorgedachten Umständen erhöht wird, so steigt damit die Widerstandsfähigkeit der Gläser. Dies bekunden sowohl die Hohl- und Spiegelglser von guter Qualität, sowie insbesondere gute Fensterglser, welche dauernd der Witterung zu widerstehen haben und doch unversehrt, unangegriffen bleiben sollen.

Zwei Beispiele von Gläsern vorzüglicher Beschaffenheit dürfen hier am Platze sein. Das eine betrifft ein Scheibenglas, welches sich während langer Zeit in dem Fenster einer hiesigen Volksschule befunden und sich auffallend gut erhalten hatte. Auf meinen Wunsch mir zur Verfügung gestellt, bestätigte sich seine Widerstandsfähigkeit auch dadurch, dass es durch Salzsäuredunst nicht einen Hauch von Beschlag bekam⁴⁾. Das andere Beispiel ist das Bruchstück von einem französischen Gussglase, aus dem Fresnel'sche Ringlinsen für Leuchthrme angefertigt worden sind. Jahrelang hat es, bei mir im Zimmer freiliegend, auf den Bruch- und Schliffflächen seinen hohen Glanz wie ein Quarzstck erhalten. Völlig intact blieb es durch Salzsäuredunst. Die Analyse ergab:

	Scheibenglas	Ringglas
Kieselsäure	71,23	73,49
Thonerde und Eisenoxyd	1,70	0,51
Kalk und Magnesia	16,59	14,50
Kali	—	2,50
Natron	10,79	9,50
	100,31	100,50

Aus diesen Ziffern folgt das Atomverhältniss:



Das wäre seiner Widerstandsfähigkeit wegen ein ideales Material für unsern Zweck, aber leider ist es wegen der schwierigen Schmelzbarkeit nicht dafür zu verwerthen.

Für unsern Zweck dürfte das Vorbild guter, bewährter Hohlglser am Platze sein. Ich beziehe mich beispielsweise einerseits auf ein in dem bekannten Glaswerke der Firma Greiner & Friedrichs in Stützerbach hergestelltes Glas, von welchem daraus fabricirte Gegenstände sich jahrelang, ohne

⁴⁾ Beispiel No. 32 auf S. 443 oben cit. Abb. von 1880.

einen Beschlag zu zeigen, erhalten hatten⁵⁾. Das zweite Beispiel ist ein von mir (1879) untersuchtes, als widerständig befundenes Hohlglas⁶⁾. Die Analyse beider ergab:

	Hohlglas von Stützerbach.	Anderes
Kieselsäure	73,20 (als Rest)	72,13
Thonerde und Eisenoxyd	1,98	1,41
Kalk	9,12	11,51
Kali	1,75	5,66
Natron	13,95	10,06
	100,00	100,77

Das Atomverhältniss beziffert sich:

	$\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \begin{cases} \text{K}_2\text{O} \\ \text{Na}_2\text{O} \end{cases}$		
bei dem ersten	7,6	1	1,4
bei dem anderen	5,8	1,0	1,0

Bei derartigen guten, dabei genügend schmelzbaren Gläsern liegt, wie ich das vielfach betont habe, bei zur Trisilicatbildung genügender Menge Kieselsäure, das Atomverhältniss von Kalk und Alkali innerhalb der Ziffern: 1 Kalk zu 1 bis 1,4 Alkali. Bei so wesentlicher Überschreitung dieser Ziffern, wie bei den zwei ersten Beispielen, treten dann die Mängel der Grösse der Abweichung gemäss zu Tage.

Nach diesen für die Klarstellung der Sachlage vorausgeschickten Auseinandersetzungen bemerke ich dann Folgendes: Es sind mir vor einigen Jahren Glasgeräthe zur Hand gekommen, welche selbst während langzeitigem Stehen an freier Luft nicht beschlugen, den Staub nicht, wie es bei den mangelhaften Glasartikeln der Fall ist, fixirten, dabei vom Salzsäuredunst nur verschwindend afficirt wurden, beim Kochen mit Wasser und verd.

⁵⁾ Vergl. meine Abh. über Depressions-Erscheinungen der Thermometer, Verh. des Ver. für Gewerbeh. von 1888.

Säuren nur sehr geringe Mengen abgaben. Das Ergebniss der Analyse war:

Kieselsäure (als Rest)	71,10
Thonerde und Eisenoxyd	1,90
Kalk und Magnesia	9,75
Kali	6,70
Natron	10,55
	100,00

Das Atomverhältniss beziffert sich:

$\text{SiO}_2 : \text{CaO} :$	$\begin{cases} \text{K}_2\text{O} \\ \text{Na}_2\text{O} \end{cases}$
7,2	1 1,34

Von Geräthen aus nach diesen Ziffern geschmolzenem Glase erlitt ein Kolben, wiederum von dem Inhalte der vorerwähnten, d. h. 100 cc Wasser bequemer aufnehmend, nach 6stündigem Kochen nur einen Verlust von 0,008 g. Das Glas ist entschieden schwerer schmelzbar als die leichtflüssigen Sätze, aus denen man leider nicht selten chemische Geräthe fertigt, aber seiner Herstellung und Verarbeitung treten noch keine der technischen Ausführbarkeit sich gegenüberstellende Schwierigkeiten entgegen.

Es liegt der Gedanke sehr nahe, das Glas nun noch besser durch Zusatz grösserer Mengen von Kalk zu machen; dabei seien aber wohl die practischen Modalitäten erwogen, welche der Ausführung im Grossen, namentlich auf dem Gebiete der Glasindustrie sich entgegenstellen.

Das nach den vorstehenden Ziffern hergestellte Glas hat dem Vernehmen nach in weiteren Kreisen Anerkennung gefunden.

Der Verf. behält sich weitere Mittheilungen über dieses Thema vor.

⁶⁾ Oben cit. Abh. S. 444, Beisp. 41.

Analysen braunschweigischer Biere.

(Aus dem öffentl. chem. Laboratorium von Dr. R. Frühling und Dr. Julius Schulz, Braunschweig.)

	National-Actien-Bierbrauerei				Actien-Bierbrauerei Streitberg				Ad. Nettelbeck, Mummebrauerei
	Lagerbier	Pilsener	Münchener	Chimbecker	Lagerbier	Pilsener	Läwenbier (Münch. Export)	Bockbier (n. Münch. Art)	Mumme (Doppelte Schif. mummee, pasteurisirt)
100 cc Bier von 15° enthielten g:									
Alkohol	3,98	3,68	4,01	4,23	4,48	4,32	5,30	5,70	0
Extract	5,63	5,75	6,78	7,12	5,19	4,62	6,03	7,06	54,40
Wasser	90,39	90,57	89,21	88,65	90,33	91,06	88,67	87,24	45,60
Mineralbestandtheile	0,198	0,212	0,245	0,254	0,252	0,251	0,280	0,302	1,01
Phosphorsäure	0,026	0,021	0,045	0,048	0,070	0,069	0,081	0,086	0,36
Eiweissstoffe	0,44	0,50	0,52	0,54	0,67	0,58	0,76	0,89	2,32
Maltose	1,18	1,63	1,46	1,48	1,10	0,91	1,50	1,61	41,10
Dextrin	—	—	—	—	—	—	—	—	8,30
Spec. Gew. bei 15°	1,0136	1,0152	1,0178	1,0202	1,0125	1,0099	1,0135	1,0172	1,2754
Datum der Untersuchung	9. 5. 91.	9. 5. 91.	14. 11. 90.	14. 11. 90.	2. 6. 91.	2. 6. 91.	2. 6. 91.	2. 6. 91.	21. 9. 91.