

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CL. Bandes drittes Heft.

Ueber die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- und Porcellangefäße ;

von Dr. *Adolph Emmerling*,

Assistent im Universitätslaboratorium zu Heidelberg.

(Hierzu Tafel I.)

Die vorliegende, auf Veranlassung des Herrn Professor Bunsen unternommene Untersuchung hatte den Zweck, die Fehler kennen zu lernen, welche bei Analysen dadurch entstehen können, daß man Flüssigkeiten in Glas, resp. Porcellangefäßen eindampft.

Ueber die Einwirkung von Flüssigkeiten, namentlich von Wasser, auf Glas wurden schon öfters Versuche angestellt, welche jedoch nicht den bezeichneten Zweck verfolgten. So untersuchte Pelouze*) die Einwirkung von Wasser auf Glaspulver, Daubrée**) die Einwirkung von Wasser auf Glas bei erhöhter Temperatur, Sorby***) erhitzte Wasser in zugeschmolzenen Röhren verschiedener Glassorten, Berthelot †) bestimmte die Mengen von Kali, die von

*) Compt. rend. XLIII, 117.

**) Daselbst XLV, 792.

***) Daselbst L, 990.

†) Ann. de chim. et phys. [3] LXVIII, 368.

Wasser, welches organische Stoffe enthält, beim Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren aufgenommen werden.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich zur Schätzung der bei Analysen entstehenden Fehler nicht benutzen. Die einzigen mir bekannten genaueren Bestimmungen der Gewichtsmengen, welche beim Kochen von Flüssigkeiten (Wasser, Salzsäure, Salmiak- und Sodalösung) in Glasgefäßen in Lösung gehen, finden sich in der „Anleitung zur quantitativen Analyse“ von Fresenius, Anhang I. Die dort angegebenen Zahlen geben einigen Aufschluß über die ungefähre Größe der Einwirkung kochender Lösungen, allein sie sind zu vereinzelt, um mit Sicherheit allgemeinere Schlüsse zuzulassen.

Es war daher nöthig, den Gegenstand einer neuen, etwas eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Versuche mit Glasgefäßen.

Ich ordne meine Versuche in drei Abtheilungen: die der ersten beschäftigen sich mit den Quantitäten, welche bei Anwendung derselben Glassorte unter wechselnden Umständen gelöst werden, die der zweiten mit dem Gewichtsverhältniß der in Lösung gehenden Bestandtheile des Glases, die der dritten mit dem Verhalten verschiedener Glassorten unter gleichen Umständen.

I. *Ueber die Quantitäten, welche von kochenden Lösungen aufgenommen werden.*

Zu den Bestimmungen, welche alle in gleicher Weise ausgeführt wurden, dienten Glaskolben von 600 bis 700 CC. Capacität. Sie wurden mit circa 400 CC. der betreffenden Lösung gefüllt und über Lampe und Drahtnetz so aufgehängt, daß das letztere nicht berührt wurde. Nachdem eine bestimmte Zeit lang unter Erneuerung des verdampfenden Was-

sers gekocht war, wurden die Kolben sorgfältig geputzt und getrocknet, zugekorkt neben die Wage gebracht und nach einigen Stunden offen gewogen. Kurz vorher wurde die Luft durch Ausaugen erneut. Als Tara dienten Kolben von nahezu gleichem Volumen und Gewicht. Die Gewichts differenzen wurden vor Beginn einer Versuchsreihe durch Glasstäbchen ausgeglichen.

Die Wägungen selbst wurden mit Hülfe von Schwingungen ausgeführt, die mit dem Fernrohr beobachtet wurden *).

Der Gewichtsverlust, den ein Glasgefäß durch eine kochende Lösung erleidet, hängt ab :

- 1) von der Zeit des Kochens,
- 2) von der Größe der benetzten Oberfläche,
- 3) von dem Zustande dieser Oberfläche, der sich mit dem Gebrauche etwas ändert,
- 4) von der Zusammensetzung des Glases,
- 5) von der Natur und dem Concentrationsgrade der Lösung.

Man konnte endlich noch vermuthen, daß bei ruhigem Kochen in derselben Zeit sich weniger löse, als bei heftigem, daß also auch die Verdampfungsgeschwindigkeit von Einfluß wäre. Allein Versuche, welche ich weiter unten anführen werde, haben ergeben, daß dieß nicht der Fall ist.

*) Unter solchen Umständen ließen sich noch Gewichts differenzen von wenigen Decimilligrammen mit Sicherheit bestimmen. — Von den meisten meiner Versuche sind nicht die directen Wägungen selbst, sondern nur die Gewichtsabnahmen pro Stundo angeführt, welche sich aus den meist sechs- oder dreistündigen Versuchen berechnen. Man hat dieß zu beachten, wo sich so kleine Gewichtszahlen angegeben finden, welche durch die Wage nicht mehr mit Schärfe bestimmbar sind, wie z. B. 0,00005 Grm. Es entspricht dieß bei sechsstündigem Versuche der noch meßbaren Gewichtsgröße von 0,0003.

Das zu allen Versuchen dieser Abtheilung angewandte Glas war aus der Glashütte von H. F. Ludw. Stender bei Gr.-Rhüden in Hannover bezogen und hatte folgende Zusammensetzung :

SiO ₂	73,79
Al ₂ O ₃	0,58
Fe ₂ O ₃	0,68
MnO	0,32
CaO	8,61
MgO	0,12
NaO	13,94
KO	0,60
	98,64.

Zuerst sollte ermittelt werden, wie der Gewichtsverlust des Glases mit der Zeit des Kochens sich ändert. Zu diesem Zwecke wurden mit vier Flüssigkeiten je zwei Versuchsreihen angestellt :

- 1) mit destillirtem Wasser,
- 2) mit verdünnter Salzsäure (11 pC.),
- 3) mit Ammoniakflüssigkeit (9 pC.),
- 4) mit Salmiaklösung (7 pC.).

Um unter gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde für jede der acht Versuchsreihen ein frischer Kolben genommen. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Die erste Rubrik enthält die Kochzeit in Stunden, die zweite die Gewichtsabnahme des Kolbens nach dieser Zeit, die dritte die den einzelnen Zeitintervallen zugehörigen Gewichtsabnahmen pro Stunde berechnet.

Einwirkung von Wasser auf Glas :

Kochzeit	I		II	
	Gewichts- abnahme	Gewichts- abnahme pro Stunde	Gewichts- abnahme	Gewichts- abnahme pro Stunde
0	0,0000		0,0000	
1	0,0039	0,0039	0,0089	0,0089
2	0,0066	0,0027	0,0109	0,0020
3	0,0086	0,0020	0,0148	0,0039
6	0,0155	0,0023	0,0225	0,0025
9	0,0225	0,0023	0,0285	0,0020
12	0,0286	0,0020	0,0325	0,0013
15	0,0352	0,0022	0,0379	0,0018
18	0,0398	0,0015	0,0443	0,0021
21	0,0468	0,0023	0,0483	0,0013
24	0,0516	0,0016	0,0533	0,0016
27	0,0590	0,0025	0,0600	0,0022
30	0,0643	0,0018	0,0665	0,0021

Hieraus ergibt sich, daß die Einwirkung rasch abnimmt, um dann constant, d. h. der Zeit proportional zu werden. Diefs wird auch durch die graphische Darstellung (Fig. 1) veranschaulicht, in welcher die Abscissen die Zeiten in Stunden, die Ordinaten die Gewichtsabnahmen in Milligrammen ausdrücken.

Als mittlere Werthe für die Gewichtsabnahme pro Stunde ergeben sich :

$$\text{aus I : } \frac{0,0643}{30} = 0,0021$$

$$\text{„ II : } \frac{0,0665}{30} = 0,0022.$$

Einwirkung von verdünnter Salzsäure (11 pC.) :

I			II	
Kochzeit	Gewichts- abnahme	Gewichts- abnahme pro Stunde	Gewichts- abnahme	Gewichts- abnahme pro Stunde
0	0,0000		0,0000	
1	0,0042	0,0042	0,0053	0,0053
2	0,0042	0,0000	0,0012	0,0012
3	0,0051	0,0009	0,0065	0,0001
6	0,0073	0,0007	0,0066	0,0007
9	0,0090	0,0005	0,0084	0,0005
12	0,0094	0,0001	0,0100	0,0000
15	0,0114	0,0006	0,0100	0,0003
18	0,0120	0,0002	0,0110	0,0003
21	0,0142	0,0007	0,0120	0,0000
24	0,0154	0,0004	0,0120	0,0000
27	0,0170	0,0005	0,0120	0,0005
30	0,0170	0,0000	0,0135	0,0000
			0,0137	

Die Einwirkung ist mit Ausschluß der ersten Stunden eine sehr geringe, und scheint sich einer Grenze zu nähern, wo sie fast verschwindend klein ist. (Fig. 2 ist die graphische Darstellung der Versuchsreihe I.) Berechnet man mit Ausschluß der ersten Kochung, die nicht maßgebend sein kann, die mittlere Gewichtsabnahme pro Stunde, so erhält man

$$\text{aus I : } \frac{0,0128}{29} = 0,00044$$

$$\text{„ II : } \frac{0,0084}{29} = 0,00029.$$

Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit (9 pC.) :

I			II	
Kochzeit	Gewichts- abnahme	Gewichts- abnahme pro Stunde	Gewichts- abnahme	Gewichts- abnahme pro Stunde
0	0,0000		0,0000	
1	0,0067	0,0067	0,0073	0,0073
2	0,0108	0,0041	0,0104	0,0031
3	0,0155	0,0047	0,0156	0,0052
6	0,0253	0,0032	0,0221	0,0031
9	0,0347	0,0031	0,0281	0,0030
12	0,0439	0,0030	0,0281	0,0029
15	0,0541	0,0034	0,0360	0,0028
18	0,0630	0,0029	0,0456	0,0024
21	0,0720	0,0030	0,0530	0,0021
24	0,0848	0,0042	0,0594	0,0021
27	0,0932	0,0028	0,0700	0,0035
30	0,0996	0,0021	—	—
			—	—

Hier kann man wieder mit Ausschluss der ersten Stunden die Einwirkung als proportional der Zeit ansehen, wie die graphische Darstellung (Fig. 3) deutlich zeigt. Es ergibt sich als mittlere Gewichtsabnahme pro Stunde

$$\text{aus I : } \frac{0,0996}{30} = 0,0033$$

$$\text{„ II : } \frac{0,0700}{24} = 0,0029.$$

Die Ursache dieser Uebereinstimmung, die man bei dem fortwährenden Wechsel des Concentrationsgrades der siedenden Ammoniakflüssigkeit nicht erwarten konnte, liegt, wie spätere Versuche zeigen werden, darin, dass die Größe der Einwirkung einer Ammoniaklösung von deren Concentrationsgrade ziemlich unabhängig ist.

Einwirkung von Salmiaklösung (7 pC.) :

Kochzeit	I		II	
	Gewichts- abnahme	Gewichts- abnahme pro Stunde	Gewichts- abnahme	Gewichts- abnahme pro Stunde
0	0,0000		0,0000	
1	0,0042	0,0042	0,0054	0,0054
2	0,0042	0,0000	0,0064	0,0010
3	0,0055	0,0013	0,0070	0,0006
6	0,0073	0,0006	0,0089	0,0006
9	0,0086	0,0004	0,0099	0,0003
12	0,0096	0,0003	0,0104	0,0001
15	0,0096	0,0000	0,0109	0,0001
18	0,0097	0,0000	0,0109	0,0000
21	0,0116	0,0006	0,0109	0,0000
24	0,0126	0,0003	0,0109	0,0000
27	0,0138	0,0004	—	—
30	0,0146	0,0002	—	—

Aus der Betrachtung von II geht deutlich hervor, dass die Wirkung allmählig abnimmt, um zuletzt ganz zu verschwinden. Auch in I ist dies der Fall, aber nur bis zur 18. Stunde, wo die Wirkung von Neuem beginnt, wie auch aus der graphischen Darstellung (Fig. 4) deutlich ersichtlich ist. Dies hat einen einfachen Grund. Bei der Versuchsreihe II

wurde immer wieder dieselbe Salmiaklösung zu den Kochungen benutzt; ebenso bei I, aber hier nur bis zur 18. Stunde, von welcher an wieder frischer Salmiak genommen wurde.

Eine Salmiaklösung wird aber, wovon ich mich überzeugte, durch Kochen stets etwas sauer, und spätere Versuche werden lehren, daß die Gegenwart einer geringen Menge von Salzsäure schon hinreicht, um die Einwirkung von Wasser und Salzlösungen fast ganz zu verhindern. Daher vermindert sich die Einwirkung einer Salmiaklösung in dem Grade, als sie sauer wird, und beginnt wieder, wenn sie erneut wird.

Ans diesen Versuchen geht hervor, daß mit Ausnahme der ersten Kochstunden bei Anwendung neuer Kolben die Einwirkung, wenigstens innerhalb der hier angewandten Zeitgrenzen, proportional der Zeit fortschreitet, unter der Bedingung, daß die Natur der Lösung sich während des Kochens nicht ändert, wie dies der Fall ist bei der Salmiaklösung. Auch lange Zeit gekochtes Wasser muß anders wirken, als frisches, indem es alkalisch wird, und schon die geringsten Mengen ätzender und kohlenaurer Alkalien die Wirkung bedeutend verstärken.

Ich werde hier die Versuche einschalten, welche zeigen, daß die Größe der Einwirkung unabhängig ist von der innerhalb der Kochzeit verdampften Flüssigkeitsmenge, d. h. von der Verdampfungsgeschwindigkeit.

Um diesen Nachweis zu liefern, habe ich gleiche Wassermengen (400 CC.) in verschiedenen Glaskolben in sehr verschiedenen Zeiträumen verdampft.

I			II			III		
Verdampfungszeit	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde	Verdampfungszeit	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde	Verdampfungszeit	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde
1,75	0,0026	0,0015	1,75	0,0034	0,0019	1,75	0,0028	0,0016
3,5	0,0056	0,0016	3	0,0050	0,0017	3	0,0052	0,0017
5,75	0,0094	0,0016	5,75	0,0094	0,0016	5,75	0,0088	0,0015

Der Gewichtsverlust pro Stunde ist immer fast genau derselbe, obgleich bei den einzelnen Versuchen so ungleiche Flüssigkeitsmengen innerhalb einer Stunde verdampft wurden.

Dies gilt jedoch nur, so lange überhaupt noch ein Kochen stattfindet. Erwärmt man bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes, so ist die Einwirkung eine viel geringere. Auf solche Temperaturen habe ich meine Untersuchung nicht ausgedehnt, mit Ausnahme einiger wenigen Bestimmungen, die ich hier anführen will.

Als Mittel aus je drei Versuchen ergab sich :

	Temperatur	Gewichtsabnahme pro Stunde
Für Wasser (400 CC.)	90 bis 100°	0,0004
„ wässriges Ammoniak (400 CC.)	90 „ 100°	0,0017
„ „ „ „ „	50 „ 60°	0,0001.

Die Einwirkung nimmt also mit der Temperatur rasch ab.

Endlich will ich hier noch die Versuche einschalten, welche mir die eigentlich selbstverständliche Annahme bestätigten, daß die Einwirkung der benetzten Oberfläche resp. dem Quadrat des Radius des Glaskolbens proportional ist. Ich stellte Versuche mit drei Kolben von verschiedenen Radien an, die etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt waren. Damit alle Verhältnisse dieselben waren, wurden drei neue Kolben genommen. Die Kochzeit betrug bei jedem Versuch drei Stunden.

Nr. des Versuchs	Gewichtsabnahme pro Stunde von :		
	I	II	III
1	0,0073	0,0041	0,0026
2	0,0038	0,0028	0,0012
3	0,0031	0,0022	0,0011
4	0,0030	0,0028	0,0013
5	0,0028	0,0024	0,0010
6	—	0,0019	0,0012.

Das mit Ausschluss des ersten Versuchs genommene Mittel der Gewichtsabnahmen von Kolben I ist 0,0032. Berechnet man hieraus und aus den bekannten Radien die Gewichtsabnahme pro Stunde für die beiden anderen Kolben, so ergibt sich :

	berechnet	im Mittel gefunden
für I	0,0032	0,0032
„ II	0,0024	0,0025
„ III	0,0012	0,0012,

wo das Mittel immer ohne den ersten Versuch genommen ist.

Der mittlere Radius der zu meinen Versuchen angewandten, nahezu gleich grossen Kolben beträgt circa 55^{mm} . Will man daher irgend eines meiner Resultate auf einen Kolben von anderem Durchmesser übertragen, der wie bei meinen Versuchen während der Kochzeit im Durchschnitt zur Hälfte mit Flüssigkeit erfüllt ist, so wird man dies leicht durch folgenden Ausdruck thun können :

$$a' = \frac{a \cdot r^2}{55^2} = a \cdot \frac{r^2}{3025},$$

wo a' das gesuchte Resultat, a das von mir gefundene, r den Radius des betreffenden Kolbens bezeichnet. Für ein Gefäss von beliebiger Form diene zur Berechnung der stündlichen Gewichtsabnahme :

$$a' = \frac{a \cdot o}{19000},$$

wo o die während des Kochens benetzte mittlere Grösse der Oberfläche eines beliebigen Gefässes in Quadratmillimetern bezeichnet, 19000 die bei meinen Versuchen benetzte mittlere Oberfläche in Quadratmillimetern (die halbe Kugelfläche des Kolbens).

Es folgen nun die Versuche, welche zur Ermittlung der Einwirkungsgrösse einer Reihe von Säuren, Alkalien und Salzen angestellt wurden, unter besonderer Beachtung der Abhängigkeit von der Concentration der Lösungen.

In den meisten Fällen begnügte ich mich mit drei verschiedenen Concentrationen; nur wo ein besonderes Interesse vorlag, wurden deren mehr angewandt.

Versuche mit sehr starken Concentrationen wurden nicht angestellt, weil diese bei Analysen seltener vorkommen. Die Kochzeit betrug fast durchgängig für jeden Versuch sechs Stunden, weshalb sie nicht mehr besonders angeführt wird. Nur bei den Versuchen mit verdünnten Säuren nahm ich zuweilen eine gröfsere Kochzeit, von circa 15 Stunden.

Die in den folgenden Tabellen enthaltenen Zahlen drücken die aus den Resultaten eines jeden Versuchs berechneten Gewichtsabnahmen pro Stunde, sowie deren Mittel aus.

Einwirkung von Säuren.

Salzsäure.

Nr. des Versuchs	0,02 pC.	0,05 pC.	0,22 pC.	0,50 pC.	1,4 pC.	1,8 pC.	2,8 pC.	11 pC.	22 pC.
1	0,0008	0,00027	0,00013	0,00000	0,00000	0,00006	0,00000	0,00014	0,00053
2	0,0005	0,00027	0,00003	0,00000	—	—	0,00005	0,00013	0,00046
3	—	—	0,0000	0,00006	—	—	0,00005	—	—
Mittel	0,00065	0,00027	0,00005	0,00002	0,00000	0,00006	0,00003	0,00013	0,00049

Die Einwirkung erreicht bei Concentrationen von circa 0,2 bis 3% ein Minimum, wo sie fast verschwindend klein wird, und wächst dann sowohl bei gröfserer Verdünnung, als bei gröfserer Concentration. Man sieht, dafs schon eine sehr geringe Menge Salzsäure, dem Wasser zugesetzt, bewirkt, dafs letzteres fast gar nicht mehr angreift.

Salpetersäure.

Die mit Salpetersäure angestellte gröfsere Versuchsreihe ergab das auffallende Resultat, dafs schon eine aufserordentlich geringe Menge von Salpetersäure (0,008%) hinreichte, um die Wirkung des Wassers aufzuheben. Auch bei gröfserem Procentgehalt war die Wirkung eine sehr geringe. Ueber-

haupt zeigte der angewandte Kolben eine auffallend große Widerstandsfähigkeit, so daß er auch von Wasser weniger als die anderen angegriffen wurde.

Vielleicht hat dies darin seinen Grund, daß derselbe schon zu einer Versuchsreihe mit Salzsäure benutzt worden war, wodurch die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser zuzunehmen scheint, wie auch die Versuche im letzten Abschnitt zeigen. Dieses Verhaltens wegen erscheinen mir die erhaltenen Resultate nicht maßgebend, weshalb ich sie nicht anführen will. Ich verweise bezüglich der Salpetersäure auf die im letzten Abschnitt enthaltenen, mit drei Kolben gleichzeitig angestellten Versuche, welche lehren, daß eine 1 procentige Salpetersäure nur noch sehr wenig (0,0003 im Max.), eine 0,1 procentige wieder stärker (0,0006) angreift.

Schwefelsäure.

Nr. des Versuchs	0,00 pC.	0,25 pC.	2,5 pC.	5 pC.	10 pC.	25 pC.
1	0,0015		0,0038	0,0044	0,0043	0,0036
Mittel	0,0015	0,0038*)	0,0038	0,0044	0,0043	0,0036

Schwefelsäure greift somit bedeutend stärker, mindestens doppelt so stark an, als Wasser. Die Größe der Einwirkung scheint jedoch mit der Concentration sich wenig zu ändern.

Einer eigenthümlichen Beobachtung muß ich noch erwähnen. Die ersten Versuche machte ich mit 0,25 procentiger Lösung. Anfangs war die Wirkung nur sehr gering (0,0002), sie wuchs dann fast genau proportional der Zeit, so daß sie bei jedem Versuch (je 6 Stunden) um circa 0,0007 größer wurde. Nach 30stündigem Kochen war sie auf circa 0,0038

*) Dieses Mittel ist aus sieben wohl übereinstimmenden Versuchen genommen, welche ich der Raumersparniß wegen nicht anführe.

gewachsen und blieb nun constant, wie sich aus sieben weiteren Versuchen ergab. Dieses Verhalten ist um so auffallender, als es bei Versuchen mit anderen Kolben nicht wieder beobachtet werden konnte. Die Widerstandsfähigkeit des Glases scheint demnach bei der Behandlung mit kochender Schwefelsäure abzunehmen, während sie durch Behandlung mit Salzsäure etwas zunimmt.

Oxalsäure.

1 pC. Mittel aus drei Versuchen = 0,0002.

Mit *Essigsäure* angesäuertes Wasser.

Mittel aus zwei Versuchen = 0,0001.

Es ist nach diesen Versuchen eine Eigenschaft der meisten Säuren (Schwefelsäure macht eine Ausnahme), schon in geringer Menge das Glas vor der Einwirkung des Wassers zu schützen.

Dafs sie diese Eigenschaft auch noch bei Gegenwart von Salzen haben, werde ich später zeigen.

Alkalische Flüssigkeiten.

Dafs alkalische Flüssigkeiten nicht in Glasgefäßen gekocht werden dürfen, ist eine bekannte Regel. Man könnte jedoch versucht sein, einer geringen Menge von Alkali nur eine unbedeutende Wirkung zuschreiben zu wollen. Ich habe meine Versuche daher besonders mit sehr verdünnten Lösungen angestellt.

Kohlensaures Natron.

Nr. des Versuchs	1 pC.	0,25 pC.	0,0625 pC.	0,0156 pC.	0,0078 pC.	0,0039 pC.	0,0019 pC.
1	0,0329	0,0189	0,0125	0,0079	0,0042	0,0052	0,0040
2	0,0359	0,0171	0,0111	0,0076	0,0062	0,0048	0,0032
3	0,0355	—	—	—	—	—	—
Mittel	0,0348	0,0180	0,0118	0,0077	0,0052	0,0050	0,0036

Man sieht, daß ein ganz geringer Procentgehalt schon sehr erhebliche Wirkungen hervorbringt. Die Wirkung wächst mit steigendem Gehalt Anfangs sehr rasch, dann immer langsamer. Stellt man das Resultat graphisch dar, so erhält man eine Curve von parabolischem Aussehen.

Kalihydrat.

Nr.	0,25 pC.	0,025 pC.	0,005 pC.
1	0,0115	0,0070	0,0027.

Durch Zusatz von $\frac{1}{40}$ Procent Aetzkali wird hiernach die Wirkung des Wassers schon verdreifacht.

Ammoniak.

Nr.	9 pC.	2 pC.	Einige Tropfen	0,0 pC.
1		0,0037	0,0040	0,0020
2		—	0,0033	0,0016
3		—	0,0037	—
4		—	0,0046	—
Mittel	0,0031 *)	0,0037	0,0039	0,0018.

Bei diesen Versuchen wurde das verdampfende Ammoniak von Zeit zu Zeit wieder ersetzt.

Die Einwirkung ändert sich mit der Concentration nur wenig.

Kohlensaures Ammoniak.

Circa 1 pC. Mittel aus zwei Versuchen = 0,0020.

Das verdampfende Salz wurde von Zeit zu Zeit durch neues ersetzt. Die Einwirkung scheint von der des Wassers nicht abzuweichen.

*Einwirkung von Salzlösungen.**Salmiak.*

Nr.	12,5 pC.	7,5 pC.	2,5 pC.
1	0,00029	0,00050	0,00080
2	0,00033	0,00045	0,00066
3	0,00033	0,00041	0,00041
4	—	—	0,00065
Mittel	0,00032	0,00045	0,00063.

*) Dieses Mittel ist aus den früheren Versuchen über die Einwirkung von Ammoniak genommen.

Zu jedem Versuche wurde frisches Salz genommen, wie überhaupt bei allen folgenden Versuchen.

Die Einwirkung nimmt mit der Concentration ab, und zwar scheint sie umgekehrt proportional mit derselben zu sein.

Meine Resultate bezüglich der Wirkung von Salmiaklösung differiren bedeutend von den Angaben von Fresenius, nach welchen 300 CC. 10procentiger Lösung, in einem böhmischen Glaskolben eingekocht, 0,0119 vom Glase aufnahmen.

Nehme ich an, die zur Einkochung nöthige Zeit habe zwei Stunden betragen, so wäre die Gewichtsabnahme pro Stunde = 0,0059, eine Zahl, welche die meinigen um mehr als das zehnfache übersteigt. Ich kann mir dieses widersprechende Resultat nur durch die Annahme erklären, dafs zu jenem Versuch ein neuer Kolben angewandt wurde, in welchem Falle ich Anfangs auch immer eine unverhältnismäfsig gröfsere Einwirkung beobachtete, wie meine früheren Versuche beweisen.

Ich schliesse aus meinen Versuchen, dafs man Salmiaklösungen in nicht mehr ganz neuen Glasgefässen einige Stunden lang kochen darf, ohne solche Mengen von Glasbestandtheilen in Lösung zu erhalten, welche bei einer Analyse erhebliche Fehler verursachen könnten.

Ich kochte einmal eine 7,5procentige Salmiaklösung 36 Stunden lang und erhielt eine Gewichtsabnahme von nur 0,0046.

Chlorkalium.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0014	0,0018	0,0028
2	0,0017	0,0017	0,0022
3	—	—	0,0020
Mittel	0,0015	0,0017	0,0023.

Die Einwirkung ist ungefähr die des Wassers und nimmt mit wachsender Concentration etwas ab.

Chlornatrium.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0012	0,0008	0,0012
2	0,0005	0,0009	0,0012
3	0,0010	—	—
4	0,0008	—	—
Mittel	0,0009	0,0008	0,0012.

Die Wirkung ist geringer, als die des Wassers.

Chlorcalcium.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0008	0,0012	0,0012
2	0,0009	—	—
Mittel	0,0008	0,0012	0,0012.

Die Wirkung ist geringer, als die des Wassers.

Salpetersaures Kali.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0014	0,0016	0,0015.

Die Einwirkung ist ungefähr die des Wassers.

Schwefelsaures Natron.

Nr.	4,4 pC.	2,2 pC.	0,44 pC.	0,0 pC.
1	0,0059	0,0060	0,0054	0,0020
2	0,0052	0,0057	0,0044	—
Mittel	0,0056	0,0058	0,0049	0,0020.

Der Procentgehalt bezieht sich auf wasserfreies Salz. Die Einwirkung übertrifft die des Wassers um mehr als das Doppelte, ändert sich aber nur wenig mit wachsender Concentration.

Phosphorsaures Natron.

Nr.	2 pC.	0,4 pC.
1	0,0121	0,0131
2	—	0,0091
3	—	0,0143
4	—	0,0133
Mittel	0,0121	0,0124.

Der Procentgehalt bezieht sich auf 2 NaO, HO, PO₅. Die Einwirkung übersteigt die des Wassers um das Sechsfache.

Bei jedem Versuch hatte sich ein weißer, in Säuren löslicher, offenbar aus phosphorsaurem Kalk bestehender Niederschlag gebildet.

Oxalsaures Ammoniak.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0046	0,0037	0,0034
2	0,0043	0,0031	0,0021
3	—	—	0,0031
Mittel	0,0044	0,0034	0,0029.

Die Wirkung ist größer, als die des Wassers, und wächst mit der Concentration. Auch hier hatte sich bei jedem Versuch ein weißer, in Salzsäure löslicher Niederschlag von oxalsaurem Kalk gebildet.

Gemisch mehrerer Salze.

1 pC. KCl + 1 pC. NaCl + 1 pC. NH₄Cl + 1 pC. CaCl.

Mittel aus zwei Versuchen = 0,0007.

Es bleibt noch übrig, zu zeigen, daß durch wenige Tropfen Salzsäure die Einwirkung von Salzlösungen bedeutend vermindert werden kann.

Für den Salmiak haben wir dies oben schon nachgewiesen. Die mit sauren Lösungen angestellten Versuche sind im Folgenden zusammengestellt mit den Mitteln, welche sich aus den obigen Versuchen mit neutralen Lösungen ergeben haben.

Nr.	<i>Chlornatrium</i>		<i>Chlorcalcium</i>		<i>Phosphors. Natron</i>	
	5 pC.		5 pC.		2 pC.	
	sauer	neutral	sauer	neutral	sauer	neutral
1	0,0000		0,0000		0,0010	
2	—		0,0002		0,0016	
3	—		—		0,0020	
4	—		—		0,0018	
Mittel	0,0000	0,0009	0,0001	0,0012	0,0016	0,0121

Oxals. Ammoniak 1 pC.

Gemisch mehrerer Salze.

Nr.	sauer	neutral	sauer	neutral
1	0,0028		0,0009	
2	0,0024		—	
Mittel	0,0026	0,0029	0,0000	0,0007.

Das oxalsaure Ammoniak allein macht eine Ausnahme. Es muß wahrscheinlich mehr Säure zugesetzt werden, als zur Bildung von saurem oxalsaurem Ammoniak erforderlich ist.

II. Ueber das Gewichtsverhältniß der gelösten Glasbestandtheile.

Es wurden fünf verschiedene Lösungen längere Zeit in Glaskolben gekocht, zuletzt in einer Platinschale zur Trockne verdampft und die Analyse der Rückstände ausgeführt. Waren unlösliche Niederschläge in den Kolben entstanden, so wurden sie noch mit Salzsäure ausgespült. — Das Gesamtgewicht erfuhr man durch Wägen der Kolben vor und nach dem Versuch. Dieses mußte übereinstimmen mit der aus der Analyse sich ergebenden Summe von Glasbestandtheilen, von der übrigens noch der durch einen besonderen Versuch ermittelte Rückstand abzuziehen war, den die angewandte Wassermenge für sich verdampft hinterließ. Bei den geringen Quantitäten, die zu den Analysen zu Gebote standen, mußte man sich mit einer geringeren Uebereinstimmung begnügen.

Wasser.

Kochzeit 24 Stunden.	Verdampfte Wassermenge	1600 CC.
1000 CC. Wasser geben für sich einen Rückstand		0,0034.
1600 " " " " " " " "		= 0,0054.
Gewichtsabnahme des Glaskolbens		= 0,0383.
Die Analyse ergab :	SiO ₂	0,0298
	CaO	0,0050
	NaO	0,0090
		<hr/>
		0,0438
Davon abgezogen der Rückstand		0,0054
		<hr/>
gibt		0,0384.

Schwefelsäure (0,25 pC.).

Kochzeit 24 Stunden. Verdampfte Wassermenge 2500 CC.

1000 CC. Wasser geben einen Rückstand = 0,00125.

2500 CC. " " " " = 0,0031.

Gewichtsabnahme des Glaskolbens . . = 0,0320.

Die Analyse ergab : SiO_2 0,0241

CaO 0,0031

NaO 0,0073

0,0345

Davon abgezogen der Rückstand 0,0031

gibt 0,0314.

Ammoniak.

Kochzeit 24 Stunden. Verdampfte Wassermenge 1700 CC.

1000 CC. Wasser geben einen Rückstand = 0,0034.

1700 CC. " " " " = 0,0057.

Gewichtsabnahme des Glaskolbens . . = 0,0584.

Die Analyse ergab : Unlöslicher Rückstand 0,0056

Löslicher Theil	{	SiO_2 0,0457
		Al_2O_3 0,0008
		CaO 0,0056
		NaO 0,0119

0,0696

Davon abgezogen der Rückstand 0,0057

gibt 0,0639.

Kohlensaures Natron (1 pC.).

Kochzeit 18 Stunden. Verdampfte Wassermenge 1200 CC.

1000 CC. Wasser geben einen Rückstand = 0,0034.

1200 CC. " " " " = 0,0040.

Gewichtsabnahme des Glaskolbens . . = 0,2442.

Die Analyse ergab : SiO_2 0,1824

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,0068

CaO 0,0210

0,2102

Davon abgezogen der Rückstand 0,0040

gibt 0,2062

Die Differenz rührt von dem gelösten aber nicht bestimmbarern Natron her. Es

ist daher NaO 0,0360.

Oxalsaures Ammoniak (1 pC.).

Kochzeit 24 Stunden Verdampfte Wassermenge 2500 CC.

1000 CC. Wasser geben einen Rückstand = 0,00125.

2500 CC. " " " " = 0,0027.

Gewichtsabnahme des Glaskolbens . . = 0,0450.

Die Analyse ergab : SiO_2 0,0396

CaO 0,0063

NaO 0,0082

0,0541

Davon abgezogen der Rückstand 0,0027

gibt 0,0514.

In folgender Zusammenstellung sind alle diese Analysen auf 100 berechnet, und in der letzten Rubrik ist hinzugefügt, in welcher Menge sich die gefundenen Bestandtheile im Glase selbst vorfinden. Bei jeder Analyse ist das betreffende Lösungsmittel bezeichnet.

	Wasser	Schwefelsture	Ammoniak	Kohlens. Natron	Oxals. Ammon	Im Glas gefund.
Unlös. Rückstand	—	—	8,0	—	—	—
SiO_2	68,1	69,9	65,7	74,7	73,2	73,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	1,1	2,8	—	1,3
CaO	11,4	9,0	8,0	8,6	11,6	8,6
NaO	20,5	21,1	17,2	13,9	15,2	13,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

Diese Zusammenstellung zeigt, dafs die Bestandtheile des Glases ungefähr in solchen Verhältnissen von den verschiedenen kochenden Lösungen aufgenommen werden, wie sie im Glase selbst enthalten sind. Es scheint, als ob das Natron durchweg in gröfserer Menge gelöst werde; allein dabei ist zu beachten, dafs es durch Eindampfen des letzten Filtrates bestimmt wurde, dafs sich mithin alle Unreinigkeiten der angewandten Reagentien in ihm concentriren mufsten.

III. *Vergleichung verschiedener Glassorten in ihrem Verhalten gegen kochende Lösungen.*

Die Einwirkung einer kochenden Flüssigkeit hängt noch ab von der Zusammensetzung des Glases. Um zu entscheiden, bei welcher Zusammensetzung das Glas die grösste Widerstandsfähigkeit besitzt, hätte man eine grössere Zahl von solchen Gläsern zu prüfen, in welchen recht viele Differenzen in der Zusammensetzung vorkämen. Allein da es sehr schwierig ist, so verschiedene Glassorten zu erhalten, mußte ich meine Versuche auf die mir zu Gebot stehenden drei verschiedenen Fabrikate beschränken.

Sorte a aus der Glashütte von H. Fr. Ludwig Stender bei Gr.-Rhüden in Hannover.

„ b aus derselben Hütte, eine zweite Sendung.

„ c Thüringer Glas, bezogen durch Herrn Mechanikus Desaga dahier.

„ d Böhmisches Glas, bezogen durch Herrn Mechanikus Weinzierl in Wien.

a ist die bei den früheren Versuchen schon angewandte Glassorte.

Im Folgenden sind die Analysen dieser Gläser zusammengestellt :

	a	b	c	d
SiO ₂	73,79	72,69	74,14	79,57
Al ₂ O ₃	0,58	0,63	1,15	0,35
Fe ₂ O ₃	0,68	0,97	0,68	0,24
MnO	0,32	0,54	0,49	—
CaO	8,61	9,20	6,94	7,18
MgO	0,12	0,34	0,24	0,18
NaO	13,94	12,83	15,07	3,45
KO	0,60	1,77	0,60	8,04
	98,64	98,97	99,31	99,01.

Mit der Vergleichung dieser verschiedenen Glassorten wurde die Vergleichung solcher Kolben von gleichem Glase verbunden, welche mit verschiedenen Flüssigkeiten längere Zeit behandelt worden waren.

Wir haben früher bemerkt, daß ein neuer Kolben in den ersten Stunden des Kochens eine stärkere Einwirkung erfährt, als später, daß man aber dann innerhalb gewisser Zeitgrenzen seine stündliche Gewichtsabnahme als constant ansehen kann. Die Vermuthung lag nahe und wurde durch mehrere Wahrnehmungen bestärkt, daß die Größe der Einwirkung innerhalb größerer Zeiträume Aenderungen erfährt, die herrühren von den Aenderungen, welche die Oberfläche des Glases durch den Gebrauch erleidet. Um die Größe dieses Einflusses zu ermitteln, wurden die drei Kolben I, II, III von Glas a angewandt, und zwar :

I war früher längere Zeit mit Salzsäure behandelt worden ;

II mit Ammoniak ;

III mit Salzlösungen, KCl, NaCl, NH_4Cl , CaCl.

Von verschiedener Glassorte waren die drei neuen Kolben IV, V, VI, und zwar

IV von Glas b, V von Glas c, VI von Glas d.

Da die Radien der angewandten Kolben etwas verschieden waren, so mußten die erhaltenen mittleren Werthe für die Einwirkungsgröße, um sie vergleichbar zu machen, auf gleichen Radius reducirt werden. Es hatten die Kolben I, II, III, VI den Radius $53^{\text{mm}},3$, IV $58^{\text{mm}},8$, V $55^{\text{mm}},7$.

Es wurde überall, wo die Einwirkung eine erhebliche war, auf den Radius = $53,3$ reducirt.

Die Kochzeit betrug für jeden Versuch 3 Stunden.

Die in den folgenden Tabellen gegebenen Zahlen drücken die Gewichtsabnahmen pro Stunde aus, wie sie sich aus jedem einzelnen Versuche berechnen. Das Mittel ist bei den Versuchen mit Wasser mit Ausschluss von Versuch Nr. 1 berechnet.

Einwirkung des Wassers :

Nr.	I	II	III	IV	V	VI
1	0,0020	0,0025	0,0027	0,0043	0,0075	0,0023
2	0,0009	0,0013	0,0017	0,0037	0,0029	0,0018
3	0,0010	0,0017	0,0022	0,0035	0,0031	0,0014
4	0,0018	0,0020	0,0017	0,0029	0,0027	0,0022
5	0,0008	0,0010	0,0018	0,0027	0,0026	0,0022
6	0,0018	0,0021	0,0014	0,0034	0,0025	0,0013
Mittel	0,0013	0,0016	0,0017	0,0032	0,0027	0,0018
Reducirt	0,0013	0,0016	0,0017	0,0026	0,0024	0,0018

Wiederholung mit drei neuen Kolben IV, V, VI.

Nr.	IV	V	VI
1	0,0073	0,0075	0,0038
2	0,0038	0,0031	0,0021
3	0,0031	0,0030	0,0019
4	0,0030	0,0025	0,0017
5	0,0028	0,0027	0,0027
6	0,0038	0,0030	0,0017
Mittel	0,0033	0,0029	0,0020
Reducirt	0,0027	0,0026	0,0020.

Längere Zeit gebrauchte Kolben werden demnach weniger als neue angegriffen. Am wenigsten wirkt Wasser auf den längere Zeit mit Salzsäure behandelten Kolben ein. Von den neuen Kolben zeigt der von böhmischem Glas den größten Widerstand, während die auch in der Zusammensetzung weniger differirenden Kolben IV, V sich nahezu gleich verhalten.

Kohlensaures Natron (0,1 pC.) :

Nr.	I	II	III	IV	V	VI
1	0,0158	0,0158	0,0153	0,0167	0,0192	0,0215
Reducirt	0,0158	0,0158	0,0153	0,0137	0,0175	0,0215.

Es wird demnach Glas unter allen Umständen von Alkalien sehr stark angegriffen.

Salzsäure.

20 pC.						
Nr.	I	II	III	IV	V	VI
1	0,0009	0,0009	0,0008	0,0002	0,0017	0,0001
2	0,0005	0,0007	0,0007	0,0008	0,0008	0,0005
3	—	—	—	0,0005	0,0007	0,0002
Mittel	0,0007	0,0008	0,0007	0,0005	0,0010	0,0002
1 pC.						
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0003	0,0000
0,1 pC.						
1	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,01 pC.						
1	0,0005	0,0005	0,0001	0,0005	0,0009	0,0000
0,001 pC.						
1	0,0009	0,0002	0,0007	0,0017	—	0,0007.

Salzsäure verhindert demnach unter allen Umständen die Wirkung des Wassers, wenn sie in einer Menge von circa 0,1 bis 1 pC. vorhanden ist. Bei größerer Concentration und Verdünnung findet wieder Einwirkung statt; aber diese ist beim böhmischen Glas stets am Kleinsten.

Salpetersäure.

14 pC.			
Nr.	IV	V	VI
1	0,0003	0,0005	0,0003
1 pC.			
1	0,0004	0,0004	0,0001
2	0,0003	0,0000	0,0000
Mittel	0,0003	0,0002	0,0000
0,1 pC.			
1	0,0015	0,0010	0,0000
2	0,0001	0,0005	0,0008
3	0,0003	0,0002	0,0001
Mittel	0,0006	0,0006	0,0003.

Salpetersäure greift demnach wenig an, namentlich, wenn die Verdünnung nicht unter circa 1 pC. herabsinkt. Das böhmische Glas zeigt wieder die größte Widerstandsfähigkeit.

Am schlagendsten ergibt sich der Unterschied des böhmischen Glases bei folgenden mit der energischer einwirkenden Schwefelsäure angestellten Versuchen :

Schwefelsäure.

	1 pC. :	
Nr.	V	VI
1	0,0050	0,0007
2	0,0049	0,0002
3	0,0068	0,0000
4	0,0061	0,0000
Mittel	0,0055	0,0002
Reducirt	0,0050	0,0002
	24 pC. :	
1	0,0068	0,0000
Reducirt	0,0062	0,0000.

Die Vergleichung der mit den verschiedenen Glassorten b, c, d angestellten Versuche, die unter genau gleichen Umständen vorgenommen, und um sicher zu sein, daß frühere Einflüsse den Zustand der Oberfläche nicht veränderten, mit neuen Kolben (IV, V, VI) begonnen wurden, ergibt nun Folgendes: Die in der Zusammensetzung bez. der Hauptbestandtheile bis auf circa 3pC. differirenden Glassorten b und c zeigen nur geringe Unterschiede in ihrem Verhalten. Auch die Glassorte a, deren Zusammensetzung zwischen die von b und c fällt, verhält sich nur wenig verschieden von den beiden letzteren, wie sich ergibt, wenn man die mit Glassorte a angestellten Versuche der ersten Abtheilung mit in Vergleich zieht.

Das Verhalten des Glases gegen kochende Lösungen ändert sich also nur wenig bei geringeren Differenzen in der Zusammensetzung, und man wird daher meine Resultate auf alle Gläser anwenden dürfen, welche ungefähr die Zusammensetzung von a haben.

Das böhmische Glas wird stets weniger angegriffen, als die kieselsäureärmeren Natrongläser.

Von Gläsern, deren Zusammensetzung zwischen der meines böhmischen und meiner Natrongläser liegt, wie z. B. von dem Glase, welches Stas zur Umwandlung der Chloride in salpetersaure Salze eigens fabriciren liefs*), wird man annehmen können, dafs es weniger als die letzteren angegriffen werde. Mit abnehmendem Kieselsäure- und wachsendem Alkaligehalt nimmt die Einwirkung jedenfalls zu. Es standen mir leider nicht die geeigneten Glassorten zu Gebote, um zu sehen, in welchem Verhältnifs diefs geschieht.

Endlich ergibt die Vergleichung der schon gebrauchten Gläser (I, II, III) so viel mit Sicherheit, dafs solche von Wasser, und daher wahrscheinlich auch von neutralen Salzlösungen, weniger als neuere Gläser angegriffen werden. Bei der Einwirkung von Säuren verschwindet dieser Unterschied wieder, oder läfst sich bei der schwachen Wirkung der Säuren nicht mit Sicherheit constatiren. Hat man darauf zu achten, dafs eine Flüssigkeit möglichst wenig durch Aufnahme von Glasbestandtheilen verunreinigt werde, so ist es rathsam, Glasgefäße von längerem Gebrauche neuen vorzuziehen.

Versuche mit Porcellanschalen.

Es wurden Berliner Porcellanschalen von circa 200 CC. Capacität angewandt. Die Wägungen wurden unter ähnlichen Vorsichtsmafsregeln, wie bei den Glasgefäßen, ausgeführt. Die Kochzeit betrug bei den meisten Versuchen 3 Stunden, nur beim Wasser Nr. 2 und Nr. 3 9, bei der Salz-

*) Stas, Untersuchungen u. s. w. übersetzt von Aronstein, S. 226.

säure Nr. 2 16 Stunden. Es sind in folgender kurzen Zusammenstellung nur die aus jedem Versuch berechneten Gewichtsabnahmen pro Stunde angegeben :

	Procent- gehalt	Versuchsnummer			Mittel
		1	2	3	
Wasser	—	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Salzsäure . . .	20	0,0000	0,00006	—	0,00003
Salpetersäure . .	32	0,0000	0,0000	—	0,0000
Königswasser . .	—	0,0000	0,0000	—	0,0000
Schwefelsäure . .	concent.	0,0000	—	—	0,0000
"	24	0,0000	0,0001	—	0,00005
Ammoniak . . .	9	0,0001	—	—	0,0001
Kohlens. Natron	6	0,0033	0,0045	0,0038	0,0038
Kalilauge . . .	1	0,0067	0,0056	—	0,0061

Diese Versuche zeigen, daß Wasser und Säuren das Porcellan so gut wie gar nicht angreifen, daß fixe Alkalien dagegen wieder eine erhebliche Einwirkung haben, die jedoch viel geringer ist, als beim Glas. In allen Fällen wird das Porcellan weniger als das Glas angegriffen, weshalb die Anwendung von Porcellanschalen bei Analysen überall da, wo es die übrigen Umstände erlauben, der von Glasgefäßen vorzuziehen ist.

Zum Schlusse will ich die Hauptergebnisse der Untersuchung in Kürze wiederholen :

Die Einwirkung kochender Lösungen auf Glasgefäße ist innerhalb gewisser Zeitgrenzen proportional mit der Zeit. Sie ist bei neuen Gefäßen Anfangs (in den ersten Stunden) etwas größer, und nimmt auch mit längerem Gebrauche etwas ab.

Die Einwirkung ist proportional der Oberfläche, die mit der kochenden Flüssigkeit in Berührung steht.

Die innerhalb einer bestimmten Zeit stattfindende Ein-

wirkung ist unabhängig von dem innerhalb dieser Zeit verdampfenden Flüssigkeitsquantum.

Sie nimmt rasch ab mit der Temperatur der Lösung.

Alkalien greifen schon in geringer Menge das Glas stark an.

Säuren, namentlich verdünnte, haben eine sehr schwache Einwirkung, die geringer ist als die des Wassers. Eine Ausnahme macht die Schwefelsäure, die stärker als Wasser angreift. Von den Salzen greifen diejenigen stark an (stärker als Wasser), deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden, wie schwefelsaures Natron, phosphorsaures Natron, kohlen-saures Natron, oxalsaures Ammoniak. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu.

Weniger als Wasser greifen die an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden, wie Chlorammonium, Chlorkalium, Chlorcalcium, salpetersaures Kali. Bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab.

Gläser, welche nur um wenige Procente in der Zusammensetzung differiren, haben nahezu gleiche Widerstandsfähigkeit.

Das böhmische Glas zeigt eine gröfsere Widerstandsfähigkeit, als die Natrongläser, namentlich gegen Säuren.

Die Bestandtheile des Glases gehen ungefähr in solchen Verhältnissen in Lösung, wie sie im Glase selbst enthalten sind.

Berliner Porcellanschalen werden nur von Alkalien erheblich angegriffen.

Hieraus lassen sich leicht die Hauptvorsichtsmafsregeln beim Gebrauch von Glasgefäfsen ableiten :

Vermeidung aller, auch noch so verdünnter alkalischer Lösungen.

Ansäuern der Lösungen vor dem Abdampfen, wo es irgend möglich ist. Vermeidung ganz neuer Glasgefäfsse. Abkürzung der Kochzeit, resp. der Menge einzudampfender

Waschwasser, wozu die neue Methode des Filtrirens und Auswaschens von Niederschlägen von Bunsen*) so vortreffliche Mittel zur Hand giebt.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche werden dazu dienen können, die Fehler näherungsweise zu berechnen, welche bei Analysen aus dem Gebrauche von Glasgefäßen entstehen können. Ich will noch an einem Beispiele zeigen, daß diese Fehler unter Umständen eine ziemliche Größe erreichen können.

Gesetzt der Fall, die zu einer größeren Analyse angewandte Substanz betrage 1 Grm. und man erhalte zum Zwecke des Auswaschens das Wasser in einer Spritzflasche, deren Dimensionen ungefähr die meiner Versuchskolben (circa 55^{mm} Radius) sein mögen, im Ganzen 5 Stunden lang im Kochen. Schließlich werde der ganze Inhalt der Spritzflasche zum Auswaschen verbraucht. Hat das Glas des Kolbens nur ungefähr die Zusammensetzung meiner Natrongläser, so wird man annehmen können, daß in jeder Stunde circa 0,0020 Grm., also in 5 Stunden circa 0,0100 Grm. vom Glase aufgelöst und in die Lösungen der Analyse gebracht wurde. Jene 0,0100 Grm. Glassubstanz enthalten aber circa 0,0070 Grm. Kieselsäure, und nimmt man an, daß nur diese in die Fällungen eingeht, was ja so leicht der Fall ist, so wird hierdurch ein Fehler bis zu 0,7 pC. entstehen können.

*) Diese Annalen CXLVIII, 269.
