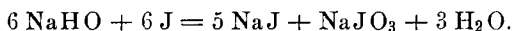


62. F. Mylius: Ueber die Prüfung des Glases durch Farb- reactionen.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juli 1888.)

Es ist oft beobachtet worden, dass Lösungen organischer Farbstoffe bei der Aufbewahrung in Glasgefäßen ihre Farbe wechseln. Rothe Lacmuslösung wird dadurch blau, Lösungen von Phenolphtaleïn oder von Hämatoxylin¹⁾ purpurroth. Man weiss, dass diese Veränderung durch das Alkali hervorgerufen wird, welches sich bei der Wirkung des Wassers auf das Glas erzeugt. Scheinbar zufällige Veränderungen in der Farbe chemischer Präparate mussten häufig auf die Einwirkung des Glases zurückgeführt werden²⁾.

Der Gedanke liegt nahe, derartige alkaliempfindliche Farbstoffe zur vergleichenden Prüfung verschiedener Glassorten anzuwenden, und thatsächlich wird das Phenolphtaleïn zu diesem Zwecke von Manchen in Gebrauch genommen. Die Färbung einer Lösung dieser Substanz tritt um so leichter ein, je alkalireicher das Glas ist, welches damit in Berührung kommt. Da es mir schien, als seien die gebräuchlichen Indicatoren der Maassanalyse für diesen Zweck nicht von ausreichender Empfindlichkeit, so habe ich versucht, die Prüfung des Glases mit Jod und Stärke vorzunehmen. Wie ich früher gezeigt habe³⁾, ist zur Bildung der blauen Jodstärke in wässriger Lösung ausser Stärke und Jod auch noch Jodwasserstoff oder ein Jodid erforderlich. Die Blaufärbung von Stärke- und Jodlösung erfolgt auch, wenn eine Substanz dazu tritt, welche im Stande ist, Jod in Jodwasserstoff überzuführen, z. B. ein Reductionsmittel. In derselben Weise wirkt, wie ebenfalls bereits früher angedeutet wurde, eine Spur freies Alkali; in diesem Falle entsteht ein Jodid neben Jodat:



An Stelle von Alkali kann man auch Glas verwenden.

In der That wird wässrige Jodlösung beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren innerhalb weniger Wochen durch die Wirkung des Glases vollkommen entfärbt. Die Farbe des Jods tritt jedoch wieder auf, sobald die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird. Ueberraschender zeigt sich die Wirkung des Glases bei folgendem Versuch:

Eine Mischung von klarer Stärkelösung mit wässriger reiner Jodlösung wird mit einer Spur sehr verdünnter Silberacetatlösung (oder

¹⁾ Maschke, diese Berichte VII, 1535.

²⁾ Liebermann, diese Berichte XX, 366.

³⁾ F. Mylius, diese Berichte XX, 688.

Nitratlösung) versetzt, so dass die Mischung soeben farblos oder gelblich geworden, die anwesende Jodwasserstoffsäure also gebunden ist. Fügt man jetzt zu der Flüssigkeit etwas gepulvertes Glas, so bewirkt augenblicklich das erzeugte Jodid die Bildung von Jodstärke, und die Mischung wird blau.

Die mit Hülfe von Silbersalzen entfärbte Jod-Stärkelösung, in Glasröhren verschiedener Handelssorten gefüllt, nahm im Laufe einer Viertelstunde eine Blaufärbung an, deren Intensität in folgender Reihe abnahm:

Bleikrystallglas,
Thüringer Glas,
Thermometerglas aus Zena,
Böhmisches Glas.

Obwohl der Versuch erkennen lässt, dass man durch das angegebene Mittel im Stande ist, Unterschiede in der Angreifbarkeit der Gläser zu erkennen, erwies sich die Methode doch wegen der schwierigen Ausführbarkeit zum allgemeinen Gebrauch wenig geeignet.

Die Prüfung des Glases mit Hülfe wässriger Lösungen leidet an dem Mangel, dass man nicht erkennt, an welchen Stellen der Oberfläche der Angriff stattgefunden hat; dies ist aber bei der Beurtheilung von Glasgegenständen häufig sehr erwünscht.

Rudolph Weber¹⁾ hat vor einer Reihe von Jahren ein vortreffliches Verfahren eingeführt, die relative Angreifbarkeit von Glasoberflächen kenntlich zu machen. Dasselbe besteht darin, dass der zu prüfende Glaskörper 24 Stunden lang einer Atmosphäre von Salzsäuredämpfen und darauf der Luft ausgesetzt wird; ein auf dem Glase sich zeigender stärkerer oder schwächerer Reif, aus den gebildeten Metallchloriden bestehend, lässt die Oberflächenbeschaffenheit des Glases beurtheilen und erlaubt dadurch einen Schluss auf den technischen Werth des Glases.

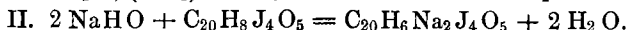
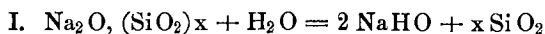
Als ich vor einigen Monaten in die Lage versetzt wurde, mir in Betreff der hygroskopischen Eigenschaft geschliffener Libellenröhren ein Urtheil bilden zu müssen, zeigte es sich, dass dies mit den bisherigen Mitteln nicht erreichbar war; die sonst so brauchbare Methode von Weber konnte nicht angewandt werden, da auf rauhen Flächen ein Reif nicht erkennbar ist; eine genügend empfindliche Farbenreaction schien hier ein Bedürfniss; es ist mir gelungen, ein colorimetrisches Verfahren aufzufinden, welches, wie ich hoffe, gerechten Ansprüchen an die Prüfung der Glasoberflächen genügt.

¹⁾ R. Weber, Dingl. polyt. Journ. 171, 129.
Wiedem. Ann. VI, 431.

Prüfung des Glases durch Wasser und Eosin
in ätherischer Lösung.

Zur Ausbildung der Methode führte die Thatsache, dass das Glas auf wasserhaltigen Aether in ähnlicher Weise hygroskopisch wirkt, wie auf feuchte Luft. Wie die werthvollen Beobachtungen von Weber ¹⁾ über die Libellen ergeben haben, bedarf es eines längeren Zeitraums, wenn man das aus dem feuchten Aether auf das Glas niedergeschlagene Wasser als solches erkennen will. Man ist jedoch im Stande, die Aufnahme von Wasser schon nach sehr kurzer Zeit dem Auge kenntlich zu machen, wenn man das dabei frei werdende Alkali in ein gefärbtes Salz überführt. Zu diesem Zwecke hat sich als Indicator das Eosin vorzüglich bewährt, und besonders das Jodeosin, dessen Alkali-Verbindung im durchfallenden Lichte purpurroth erscheint. Das Salz ist in Aether unlöslich, während sich der Farbstoff selbst darin löst. Da die erzeugte Färbung dem in Reaction getretenen Alkali äquivalent ist, so hat man in der Anwendung von Eosin ein Mittel, die Hygroskopicität von Glasoberflächen zu messen, und ich darf vielleicht hoffen, dass in Zukunft von dieser Prüfungsart hier und da in Laboratorien Gebrauch gemacht wird, wenn eine Controlle der Oberfläche von Glasgeräthschaften und namentlich von Glasröhren wünschenswerth erscheint.

Man sollte eigentlich so verfahren, dass man die zu prüfenden Glasgegenstände mehrere Stunden mit wasserhaltigem Aether in Berührung lässt und diese Flüssigkeit dann für einige Minuten durch ätherische Eosinlösung ersetzt. Die dabei stattfindende Reaction entspricht den beiden Phasen:



Für die Ausführung der Prüfung ist es jedoch zweckmässiger, das Eosin dem wasserhaltigen Aether sogleich hinzuzufügen. Die Wirkung des Wassers wird in diesem Falle durch die anwesende Eosinsäure ein wenig beschleunigt, so dass die Reaction etwas stärker auftritt als in dem vorerwähnten Falle; die Unterschiede sind jedoch gering.

Die Eosinlösung wird bereitet, indem man käuflichen Aether durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser sättigt und in je 100 ccm der Flüssigkeit 0.1 g Jodeosin löst.

Glasgegenstände, deren Oberfläche geprüft werden soll, müssen zuvor durch sorgfältiges Abspülen mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether von den nie fehlenden anhaftenden Verwitterungsproducten befreit werden und kommen dann sogleich, noch vom Aether benetzt, mit der Eosinlösung in Berührung. Glasröhren werden zu diesem Zweck am besten mit der Lösung gefüllt. Es hat sich bewährt, die

¹⁾ R. Weber, diese Berichte XXI, 3448.

Einwirkung jedesmal 24 Stunden andauern zu lassen. Der Glasgegenstand wird dann mit Aether abgespült. Je nach der Angreifbarkeit der Oberfläche ist dieselbe nun mit einer mehr oder weniger intensiv gefärbten Schicht bekleidet, welche gewöhnlich homogen und durchsichtig erscheint; nur bei sehr schlechten Glassorten ist die Schicht matt und krystallisch. Derartige Gläser zersetzen sich mit Wasser so intensiv, dass sie durch Abspülen vom Alkali nicht befreit werden können, weil es sich immer wieder aufs Neue erzeugt. Daher kommt es auch, dass die Eosinlösung auf solche Oberflächen sogleich einwirkt, während dies bei besseren Glassorten erst im Laufe einiger Stunden geschieht.

Ich habe unter freundlicher Mitwirkung des Hrn. Dr. Fritz Foerster eine ganze Anzahl verschiedener Glastypeen in Form von Röhren nach der beschriebenen Methode geprüft und dabei gefunden, dass die auftretenden Färbungen der Zersetzbarkeit der Gläser entsprechend sind. Für die Brauchbarkeit der Prüfungsmethode mag angeführt werden, dass diese zu derselben Beurtheilung der Gläser führt wie die Salzsäure-Prüfung nach Weber. Die bleihaltigen Gläser werden nach beiden Prüfungsweisen auffallend stark angegriffen; hier betheiligte sich nämlich ausser dem Alkalisilicat auch das Bleisilicat an der Reaction und führt zur Bildung des eosinsauren Bleis. Man kann die beiderseitigen am Glasrohr haftenden Salze von einander trennen, indem man dasselbe mit Wasser ausspült; während sich darin das Alkalisalz leicht löst, bleibt das unlösliche Bleisalz am Glase haften.

Einer soeben in der Zeitschrift für Instrumentenkunde Seite 50 erschienenen ausführlicheren Mittheilung über diesen Gegenstand ist eine Farbentafel beigelegt, welche einige Beispiele der erhaltenen Färbungen zur Anschauung bringt.

Die grosse Empfindlichkeit der Methode erlaubt, schon geringe Veränderungen der Glasoberfläche dem Auge kenntlich zu machen, insbesondere geben sich die Verwitterungserscheinungen sehr deutlich kund: Eine 1 tägige Behandlung mit Wasser oder verdünnten Säuren in der Kälte, ein 5 Minuten dauerndes Erhitzen damit entzieht der Oberflächenschicht Alkali, wie man bei Parallelversuchen aus den beobachteten Farbenunterschieden deutlich erkennt.

Wird ein Glasrohr nach der Methode von Warburg¹⁾ der Elektrolyse unterworfen, so nimmt die Oberfläche, welche mit der Anode in Verbindung stand, keinen Farbstoff aus der Eosinlösung auf, da in der elektrolytisch erzeugten Kieselsäureschicht die Alkalien fehlen. Dagegen färbt sich die Oberfläche, welche mit der Kathode verbunden war, bei der Prüfung stark roth; dies spricht dafür, dass in dieser Schicht der Gehalt an Kali oder Natron während der Elektrolyse zunimmt.

¹⁾ E. Warburg, Wiedem. Ann. XXI, 622.

Die Eosinreaction erlaubt den Nachweis zu führen, dass dem allerschlechtesten Glase auch ohne Elektrolyse eine völlig widerstandsfähige Oberfläche gegeben werden kann. Eine mehrtägige Behandlung schlechter alkalireicher Glasröhren mit kaltem Wasser lässt auf dem Glase eine ausgelaugte, für Wasser durchlässige Schicht entstehen, welche beim Erhitzen auf 300—400° unter Gewichtsverlust undurchdringlich wird und das Glas vor dem Angriff des Wassers dauernd schützt. Die Eosinlösung erzeugt damit auch bei monatlanger Berührung keine Färbung, während das ursprüngliche oder nur auf 100° erhitze Rohr schon nach wenigen Stunden eine starke Rothfärbung annimmt. Bei den besseren Glassorten ist nach der Behandlung mit Wasser das Erhitzen nicht von so überraschender Wirkung.

Dass das durch das Glas aufgenommene Wasser zum Theil erst durch Anwendung sehr hoher Hitzgrade entfernt werden kann, ist durch Versuche von Kundt und Warburg¹⁾, sowie durch die umfassenden Beobachtungen Bunsen's²⁾ ausser Zweifel gesetzt worden.

Bei der Prüfung von Glasröhren beobachtet man häufig etwas oberhalb des zugeschmolzenen Endes eine vom Farbstoff freie Zone. Dieselbe erklärt sich aus der durch Verwitterung entstandenen feuchten Kieselsäureschicht, welche diese Glasröhren bedeckt. Wo die Temperatur beim Zuschmelzen des Rohrs auf 3—400° steigt, wird diese Schicht, wie in den oben erwähnten Falle, dicht und für Wasser undurchdringlich; am Ende selbst jedoch verschwindet die Schicht in dem geschmolzenen Glase, welches nach dem Erstarren sich wiederum hygroskopisch zeigt.

Die umgekehrte Erscheinung, einen gefärbten Ring, erhält man, wenn man Glasröhren zuschmilzt, ohne sie gereinigt zu haben, und sie dann prüft. Die dem Rohr anhaftenden Alkaliverbindungen sind an der erhitzten Stelle der Oberfläche angeschmolzen, am Ende jedoch in dem Glasflusse gelöst worden. Die Folge davon ist, dass nach dem Abspülen des Rohrs mit Wasser, Alkohol und Aether eine alkalireiche Zone am Glase sich kenntlich macht.

Endlich muss erwähnt werden, dass auch das beste Glas sich auf frischen Bruchflächen in der ätherischen Eosinlösung sogleich mit einer dünnen Schicht der rothen, grün schillernden Alkaliverbindung bedeckt. Man erkennt daraus, wie locker die Bestandtheile des Glases miteinander vereinigt sind und wie lebhaft das Bestreben desselben ist, sich mit Wasser zu zersetzen.

Charlottenburg, Anfang Februar 1889.

Laboratorium der physik.-techn. Reichsanstalt.

¹⁾ Kundt und Warburg, Poggend. Ann. CLVI, 200.

²⁾ Bunsen, Wiedem. Ann. XXIV, 321.