

# Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 281—288

Aufsatzteil und Vereinsnachrichten

24. Juni 1921, Nr. 50

## Die alkalimetrische Prüfung der Glasgeräte.

Von F. MYLIUS.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Vortrag, gehalten am 9. Mai 1921 in der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen, Abt. für Laboratoriumsapparate.)

(Eingeg. 1.6. 1921.)

Das Glas verdankt seine Anwendung in der Wissenschaft und Technik seinen wertvollen physikalischen Eigenschaften. Wo die chemischen Eigenschaften zutage treten, werden sie nur als Störungen empfunden, sei es, daß diese sich auf ungünstige Veränderungen der Glasobjekte selbst durch Korrosion, Verwitterungsbeschläge usw., oder auf die Verunreinigung der umgebenden Medien durch Glasbestandteile beziehen.

Entsprechend den steigenden experimentellen Anforderungen an die Qualität des Glases ist es verständlich, daß auch das Bedürfnis für seine Prüfung ständig wächst, und daß man seine etwaigen chemischen Mängel in zweckmäßiger Weise vor dem Gebrauche zu ermitteln wünscht.

Seit Warburg und Ihmori 1885 als Ursache der „Wasserhaut“ des Glases die hydrolytische Zersetzung desselben unter Abspaltung von freiem Alkali nachgewiesen haben, ist das alkalimetrische Prinzip allgemein als zweckmäßige Grundlage für die Beurteilung der chemischen Angreifbarkeit des Glases anerkannt worden.

Wer auf dem Standpunkt steht, den Angriff von Lösungsmitteln auf das Glas mit dessen Gewichtsverlusten zu identifizieren, wird freilich klar erkennen, daß die ausschließlich alkalimetrische Beurteilung des Angriffs immerhin nur einseitige Vergleiche zuläßt, weil das Verhältnis des Alkali zu den übrigen in Lösung gehenden Stoffen bei jeder Glasart verschieden ist.

Der Vorteil und die Bequemlichkeit der alkalimetrischen Messung sind gleichwohl so groß, daß man für die praktischen Zwecke von den mit in Lösung gehenden sauren Bestandteilen gern absieht und sich des alkalimetrischen Prinzips bedient, um das gesamte Glasmaterial zu klassifizieren und in verschiedene hydrolytische Gruppen zu ordnen. Nach einem Vorschlage der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vom Jahre 1903 hat die Einteilung des technischen Glases in fünf derartige Klassen sowohl bei den Produzenten als bei den Konsumenten Anklang gefunden; diese Klassen lassen sich im ganzen an technisch eingebürgerte Bezeichnungen der verschiedenen Hüttenprodukte anschließen. Während die letzteren aber allmählich ineinander übergehen, werden die hydrolytischen Klassen durch zahlenmäßige (wenn auch willkürlich festgesetzte) Grenzen voneinander unterschieden.

### A. Die hydrolytische Prüfung von Hohlglas.

Um die verschiedenen technischen Glasarten (unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung) in dies hydrolytische System einzuordnen, benutzt man sie in der Form frisch geblasener, ungekühlter Rundkolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt, welche (nach dreitägiger Vorbehandlung mit Wasser von 18°) zunächst sieben Tage lang mit Wasser von 18°, und dann drei Stunden mit Wasser von 80° in Reaktion gebracht werden. Das dabei in Lösung gegangene Alkali wird dann bestimmt.

Da in den Lösungen sowohl Natrium als Kali, gelegentlich auch Kalk, Baryt usw. in Spuren vorhanden sein können, welche alle alkalimetrisch wirksam sind, so pflegt man die gesamte Alkalität im Äquivalent des Natrons (Na<sub>2</sub>O) auszudrücken und auf die Glasoberfläche zu beziehen, wie es in der folgenden Übersicht geschehen ist; die Zahlen bedeuten tausendstel Milligramm Na<sub>2</sub>O bezogen auf ein Quadratdezimeter als Einheit der Glasfläche.

#### Hydrolytische Klassifikation der Gläser bei fraktionierter Extraktion des Alkali.

Klasse		7 Tage Wasser von 18°	3 Stunden Wasser von 80°
Erste	Wasserbeständige Gläser	0—4	0—15
Zweite	Resistente Gläser	4—12	15—45
Dritte	Weichere Apparategläser	12—36	45—150
Vierte	Härtere Apparategläser	36—150	150—600
Fünfte	Hydrolytisch mangelhafte Gläser	über 150	über 600

Zur Bestimmung des kleinen Alkaligehaltes in den wässrigen Auszügen des Glases gibt es verschiedene Wege. Als indirektes Verfahren ist von F. Kohlrausch die Messung des elektrischen Leitvermögens mit großem wissenschaftlichen Erfolge benutzt worden. Als direkter chemischer Weg dient entweder die Titration mit verdünnter Säurelösung oder — bei sehr geringer Alkalität — die kolorimetrische Bestimmung. Nähere Angaben darüber sind einem

Angew. Chemie 1921. Aufsatzteil zu Nr. 50.

Aufsatz in dem ersten Heft der Silikatzeitschrift<sup>1)</sup> von 1913 zu entnehmen, worin auch die Literatur über die Glasprüfung ausführlicher erwähnt ist. Nach dieser Prüfung kommen also jeder Glasart bestimmte Werte der Alkaliabgabe zu, welche sie hydrolytisch charakterisieren und welche sinngemäß für die Verwendung in der analytischen Chemie maßgebend sind.

Die angegebenen Alkalitätsgrenzen gelten aber nur für geblasene Glasobjekte, welche nicht durch saure Kühlgase oder andere chemische Prozesse wesentliche Veränderungen der Oberflächenschicht erfahren haben. Unter dieser Beschränkung lassen sich natürlich außer den Kolben auch Gefäße von anderer Form und Größe, wie Röhren, Flaschen, Bechergläser, Retorten usw. in vergleichbarer Weise hydrolytisch prüfen.

### Prüfung von Reagensröhren.

Wenn es sich bei den Glasgefäßen mehr um eine schnelle Orientierung über ihre hydrolytische Individualität als um die Einordnung in die erwähnte Klassifikation handelt, dann kann man die Prüfung wesentlich abkürzen, indem man die langwierige Behandlung mit kaltem Wasser fortläßt und sich mit dem in der chemischen Praxis längst bewährten Erwärmen mit Wasser begnügt. Durch Auskochen läßt sich bekanntlich bei Reagensgläsern häufig schon nach kurzer Zeit ein schädliches Maß von Alkali nach Zusatz von Phenolphthalein oder dergleichen kenntlich machen. Für quantitative Zwecke sollte das Sieden aber wegen der unregelmäßigen Blasenbildung vermieden werden; hier sei es gestattet, das folgende Verfahren zu empfehlen, welches auf die oben geschilderte, ausgedehntere Prüfungsart Bezug nimmt.

Das gut gereinigte Reagensglas wird mit destilliertem Wasser bis zu einer Marke gefüllt (mit einem Porzellantiegel leicht verschlossen) in ein Becherglas mit heißem Wasser gestellt und darin drei Stunden lang auf 80° erwärmt. Nach beschleunigter Abkühlung gießt man den Inhalt in ein Stöpselglas. Die Titration geschieht durch vorsichtigen Zusatz von ein hundertel Normal-Salzsäure aus einer Bürette, deren Glashahn zu einer engen Spitze ausgezogen ist. Auf diese Weise lassen sich Bruchteile eines zehntel Kubikzentimeters durch Tropfenzählung noch sicher abmessen. Für die Neutralisation bedarf es eines ungewöhnlich scharfen Indikators. Auch das sonst so wohlbewährte Methylorange versagt hier bei der geringen Konzentration der Lösungen und läßt den Farbenübergang von Gelb zu Rot sehr unscharf erscheinen. Dagegen leistet das Jodeosin bei Gegenwart von Äther hier die besten Dienste. Die Indikatorlösung wird hergestellt durch Auflösen von 1 g kristallisiertem Jodeosinnatron (Na<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>) in 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Nachdem ein kleiner Tropfen dieser Flüssigkeit zu der Glaslösung in das Stöpselglas gebracht worden ist, fügt man der roten Lösung noch ein fünfteil Volumen neutralen Äthers<sup>2)</sup> hinzu und läßt nun nach und nach so viel der Säurelösung hinzufießen, bis nach kräftigem Schütteln die Rotfärbung soeben verschwunden, und die wässrige Schicht farblos geworden ist; dann ist das Alkali durch die Salzsäure gebunden, das Eosinsalz zersetzt und die freie Jodeosinsäure ohne merkliche Färbung in die ätherische Schicht übergegangen. Diese Zersetzung wird an einem Tropfen des gefärbten Indikators durch etwa 0,01 cm<sup>3</sup> der Säurelösung vollzogen, welche hier außer Betracht kommen kann. Nicht zu vernachlässigen ist aber die Beschaffenheit des zur Extraktion des Glases verwendeten destillierten Wassers, welches häufig alkalisch reagiert. Der nach dem beschriebenen Verfahren bestimmte „Alkaliwert“ des Wassers ist von demjenigen der Glaslösung in Abzug zu bringen. Endlich ist die beanspruchte Glasoberfläche zu messen und zu dem Alkaliwert in Beziehung zu setzen.

Obwohl es die Sicherheit der Methode erlaubt, sich auf die Extraktion je eines Reagensröhres zu beschränken, kann es bei kleinem Kaliber doch nützlich sein, zwei bis drei gleichartige Exemplare in Anwendung zu bringen, damit (bei Vereinigung der Lösungen) die angegriffene Glasfläche den Inhalt von einem Quadratdezimeter womöglich erreicht.

### Beispiele.

Um diese vereinfachte Prüfung der chemischen Geräte anschaulich zu machen, wurden drei aus verschiedenen Quellen stammende, noch nicht gebrauchte Reagierröhren auf ihre „Löslichkeit“ untersucht. Dabei folgten aber der ersten dreistündigen Behandlung mit Wasser von 80° noch mehrere gleiche Operationen, um den Grad der so wichtigen Verbesserung des Glases kennenzulernen.

<sup>1)</sup> F. Mylius, Die hydrolytische Klassifikation und Prüfung der Glasarten mit Jodeosin. Silikatzeitschrift 1913, S. 1.

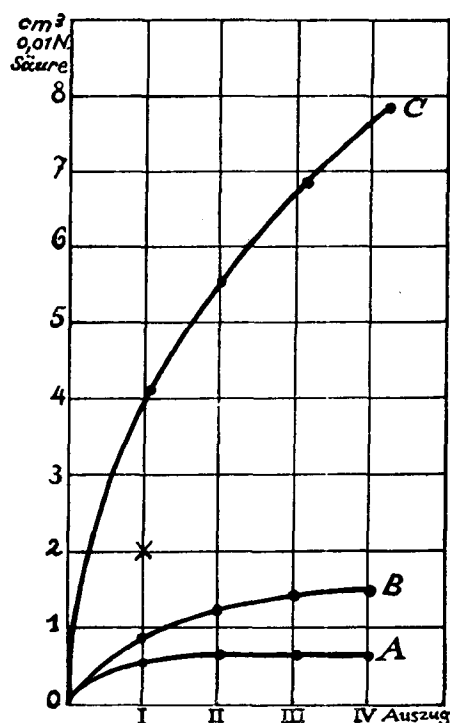
<sup>2)</sup> Der Äther wird in einer Stöpselflasche über einer Schicht Wasser aufbewahrt, welche durch einen Tropfen des Eosinindikators rot gefärbt, also ein wenig alkalisch ist; durch Umschütteln kann man sich leicht davon überzeugen, daß der Äther nicht sauer ist; die wässrige Schicht würde in diesem Falle entfärbt werden.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Volumina der zur Neutralisation gebrauchten  $\frac{1}{100}$  Normal-Salzsäure und daneben der daraus berechnete Alkalibetrag in tausendstel mg Natron ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) auf 1 qdm des angegriffenen Glases verzeichnet.

Glasart	Auszug I		Auszug II		Auszug III		Auszug IV	
	$\frac{1}{100}$ N. HCl $\text{cm}^3$	$\frac{1}{1000}$ mg $\text{Na}_2\text{O}$	$\frac{1}{100}$ N. HCl $\text{cm}^3$	$\frac{1}{1000}$ mg $\text{Na}_2\text{O}$	$\frac{1}{100}$ N. HCl $\text{cm}^3$	$\frac{1}{1000}$ mg $\text{Na}_2\text{O}$	$\frac{1}{100}$ N. HCl $\text{cm}^3$	$\frac{1}{1000}$ mg $\text{Na}_2\text{O}$
A. Thermometerglas 59 III	0,55	170	0,11	34	—	—	—	—
B. Thüringer Glas . . . .	0,96	298	0,28	87	0,17	53	0,17	53
C. Mangelhaftes Glas . .	4,17	1293	1,5	465	1,17	363	0,91	282

Graphisch läßt sich das Verhalten der Gläser in einfachster Weise kenntlich machen, indem man als Abszissen die dreistündigen Extraktionsperioden I, II, III, IV, als Ordinaten die Summe der zur Neutralisation gebrauchten Volumina der  $\frac{1}{100}$  Normal-Salzsäure verzeichnet, wie es in nachstehender Figur geschehen ist.

Die drei Kurven gehen fächerartig auseinander.



Die Übersicht ergibt, daß das Thermometerglas 59 III aus Jena, A sich am günstigsten verhalten hat; es gab zwar bei der ersten und zweiten Extraktion bestimmbare Mengen von Alkali ab, aber nicht mehr bei der dritten und vierten; mithin verhielt es sich zuletzt wasserbeständig. — Das Thüringer Reagensrohr B ist von mittlerer Qualität: seine Alkaliabgabe hält sich in mäßigen Grenzen und verschwindet auch nicht ganz bei wiederholter Extraktion bei 80°. Bei der vierten Behandlung war der Angriff auf 18% des Anfangswertes gesunken, wie man es bei brauchbaren Reagensröhren fordern muß. — Ungenügend dagegen verhielt sich das Glas C; es lieferte bei dem ersten Auszug eine stark alkalische Lösung, und auch die weitere vielstündige Behandlung mit heißem Wasser führte keine durchgreifende Verbesserung, wenn auch immerhin eine Verminderung des Angriffs herbei. Das Glasrohr war aus dem Hals eines Rundkolbens hergestellt worden, welcher bei der hydrolytischen Prüfung nach S... als zur fünften Klasse gehörig, also als hydrolytisch „mangelhaft“ erkannt war, und darum sind wir auch berechtigt, sein der vereinfachten Prüfung unterworfenen Teilstück als „mangelhaft“ zu bezeichnen. Bei der vereinfachten Prüfung fand man nach dreistündiger Einwirkung des Wassers von 80° die Alkaliwerte in der gleichen Größenordnung, wie sie die Summe der Extraktionen bei 18° und 80° im Falle der ausgedehnten Prüfung bei den Kolben ergeben hatte.

In der graphischen Übersicht obenstehender Figur würde ein Glas, dessen hydrolytische Kurve das eingezeichnete Kreuz passiert, zu Reagensröhren kaum noch brauchbar erscheinen und demnach der Grenze von der vierten zur fünften hydrolytischen Klasse nahestehen.

Es möge daher empfohlen werden, Hohlgläser, deren Alkaliabgabe bei der ersten dreistündigen Behandlung mit Wasser von 80° auf 1 qdm Oberfläche zur Neutralisation mehr als 2 cm³ hundertel normaler Salzsäure erfordern, als hydrolytisch mangelhaft zu be-

trachten und vom analytischen Gebrauche auszuschließen<sup>3)</sup>. Die Grenze entspricht bei 1 qdm Glasfläche einem Alkaliwert von 0,62 mg  $\text{Na}_2\text{O}$  aequiv. 8,36 mg Jodeosin,

also auf 1 qm: 62 836  
Die an ältere Traditionen anknüpfende vereinfachte hydrolytische Prüfung in der vorstehenden Form hat den doppelten Vorteil, daß sie der Verwendung des Hohlglases in der analytischen Praxis angepaßt ist und ohne Apparate leicht durchgeführt werden kann. Es gibt aber Fälle, in welchen Glasobjekte für eine besonders hohe hydrolytische Beanspruchung bestimmt sind, wie z. B. Einschließröhren oder Wasserstandsgläser für Dampfkessel, welche unter verstärktem Druck überhitztem Wasser standhalten sollen. Zur Prüfung solcher Objekte wird man geneigt sein, die einfache Wasserextraktion durch die Autoklavmethode zu ergänzen, bei welcher der Angriff bei beliebig hohen Temperaturen jenseits 100° gravimetrisch oder alkalimetrisch festgestellt werden kann. Auf diese wertvolle, aber wenig bequeme (schon von F. Foerster benutzte) Prüfungsart soll hier nicht näher eingegangen und nur angedeutet werden, daß sie besonders zur Unterscheidung von Objekten der ersten hydrolytischen Klasse geeignet erscheint, für welche die gewöhnliche Extraktion bei 80° ungewöhnlich kleine Werte ergibt.

## B. Oberflächenfärbung des Glases durch Jodeosin.

Anstatt die Glasobjekte durch Auslaugen mit Wasser hydrolytisch zu prüfen, kann man ihre alkalischen Eigenschaften auch ohne die Herstellung von wässrigen Lösungen messend verfolgen.

Bei der früher vielgebrauchten qualitativen Probe von Rudolph Weber erzeugt man an dem Glase durch Einwirkung von Salzsäuredämpfen einen reifartigen Beschlag, nach dessen relativer Dichte die Angreifbarkeit der Glasarten abgeschätzt wird.

In neuerer Zeit zieht man es vielfach vor, an Stelle der salzsäuren Atmosphäre eine mit Wasser gesättigte ätherische Lösung organischer Farbstoffsäuren auf das Glas einwirken zu lassen, wobei ein augenfällig kolorimetrischer Effekt erzielt werden kann. Im besonderen eignet sich zu solcher Reaktion das Jodeosin  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{J}_4\text{O}_5$ , dessen neutrale Alkalisalze (z. B.  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Na}_2\text{J}_4\text{O}_5$ ) im Gegensatz zur freien Säure in Äther unlöslich, in Wasser aber leicht löslich sind. In der primär gebildeten „Wasserhaut“ vollzieht sich an dem Glase die Reaktion zwischen Alkali und Eosinsäure, welche zur Auflagerung der gefärbten Salzsäure führt. Die Reaktion kann nach ihrem Endeffekt als eine Adsorption von Jodeosin durch die Glassubstanz aufgefaßt werden, gerade so, wie die Webersche Probe eine Adsorption von Chlorwasserstoff unter Vermittlung der feuchten Luft bedeutet.

### I. Die Eosin-Tagesprobe für Hohlglas.

Wünscht man Glasröhren der sogenannten Eosinprobe auszusetzen, so werden sie zunächst durch Ausspülen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und dann mit der gelben ätherischen Jodeosinlösung (0,5 g Jodeosin in 1 Liter mit Wasser gesättigtem Äther) gefüllt. Man läßt die Einwirkung in dem mit einem Kork geschlossenen Rohr 24 Stunden bei etwa 18° andauern, entleert dann das Rohr und spült es mit Äther aus. An der Intensität der nun zutage tretenden Rotfärbung erkennt man die Angreifbarkeit des Glases. Diese vielgebrauchte Probe ist bequem und exakt in dem Sinne, daß sie die individuell-alkalische Beschaffenheit der Oberflächenschicht getreu wiedergibt mit allen Änderungen, welche eine Extraktion mit Wasser, die Einflüsse einer vorangegangenen Verwitterung, der Gebläseflamme bei dem Zuschmelzen usw. hervorgebracht haben. Über die ursprüngliche Glassubstanz sagt die Probe aber wenig aus, und sie wird daher zur quantitativen Bewertung selten benutzt. Für diese letzteren Zwecke kommt eine Modifikation der Eosinreaktion als Minutenprobe an frischen Bruchflächen viel wirksamer zur Anwendung.

### II. Natürliche Alkalität und Verwitterungsalkalität an Bruchflächen.

Zur Prüfung benutzt man die verschiedenen Glasarten als geschliffene und polierte Platten von 6 mm Dicke, 6 cm Länge und 3 cm Breite, welche an scharfer Kante mit einem Kerb versehen und dann glatt durchbrochen werden. Man taucht die Bruchstücke sogleich während einer Minute (bei 18°) in eine empfindliche ätherische Jodeosinlösung von der schon erwähnten Art, und spült sie dann durch Eintauchen in reinen Äther ab. Diese kurze Einwirkung hat genügt, die äußerste Glasschicht an der Bruchfläche hydrolytisch zu zersetzen und eine dem freierwirdenden Alkali äquivalente Adsorption des Farbstoffes herbeizuführen. Der rote, grünlänzende Überzug besteht auch hier aus den neutralen Alkalisalzen des Jodeosins. Die genauer zu messende Bruchfläche beträgt meist nur etwa 180 qmm, und der darauf lagernde Farbstoff nur einige tausendstel Milligramm; mit wenigen Tropfen Wasser abgespült kann seine Menge aber leicht und sicher mit Hilfe eines kleinen Tiegelkolorimeters<sup>4)</sup> durch Vergleichung mit einer roten Standardlösung (0,0106 Jodeosin-Natrium im Liter) bestimmt werden.

<sup>3)</sup> Inwieweit der hier vorgeschlagene Grenzwert des Angriffs dem Verhalten des hydrolytisch klassifizierten Glasmaterials entspricht, wird sich später statistisch erkennen lassen.

<sup>4)</sup> Vgl. darüber F. Mylius, Silikatzeitschrift 1913, S. 1—11.

Hier ist der niedergeschlagene Farbstoff ein direktes Maß für die binnen einer Minute erfolgte hydrolytische Zersetzung der ursprünglichen Glassubstanz und das dabei auftretende freie Alkali; der hier zutage tretende zahlenmäßige Effekt wird daher kurz als die natürliche Alkalität des Glases bezeichnet, deren konstanter Wert von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist.

Als Verwitterungsalkalität wird daneben der analoge kolorimetrische Effekt bezeichnet, wenn die Bruchfläche vor der Berührung mit der ätherischen Eosinlösung einer siebentägigen Verwitterung der Glassubstanz in wassergesättigter Luft bei 18° ausgesetzt wurde. Bei den besseren Silikatgläsern zu chemischem Gebrauche sind die beiden genannten Eosineffekte nur wenig voneinander verschieden. Größere Abweichungen treten aber oft bei den optischen Glasarten hervor, für deren Beurteilung es besonders auf die Verwitterungsalkalität ankommt. Der kolorimetrische Wert dieser Konstanten ist hier erfahrungsgemäß maßgebend für die störenden Salzbeschläge, welche die geschliffenen Glasobjekte (Linsen, Prismen usw.) unter dem Einfluß einer längeren Verwitterung an der Luft aufnehmen.

Ein umfangreiches statistisches Material gestattete es im Verein mit dem Glaswerk Schott in Jena, bestimmte Grenzen der Verwitterungsalkalität zu vereinbaren, welche zur Unterscheidung der auf Grund des Extraktionsverfahrens angenommenen fünf hydrolytischen Klassen der Gläser dienen können. Um den Vergleich zu erleichtern, werden die Alkaliwerte für beide Reihen zusammengestellt, und zwar im Ausdruck des dem wirksamen Alkali äquivalenten Jodeosins in Milligrammen, wobei als Einheit der Glasoberfläche nicht das Quadratdezimeter, sondern das hundertmal größere Quadratmeter gewählt worden ist. Werden die Zahlen durch 13,48 dividiert, so erhält man die Alkaliwerte im Ausdruck des äquivalenten  $\text{Na}_2\text{O}$  nach Milligrammen.

Hydrolytische Klassen	Frakt. Extraktion von Hohlglas		Verwitterungsalkalität an Bruchflächen
	7 Tage Wasser 18°	3 Stunden Wasser 80°	1 Minute Adsorption von Jodeosin aus äth. Lösung
Erste . . . . .	0—5	0—20	0—5
Zweite . . . . .	5—16	20—61	5—10
Dritte . . . . .	16—49	61—202	10—20
Vierte . . . . .	49—202	202—809	20—40
Fünfte . . . . .	über 202	über 809	über 40

Obwohl die Zersetzung des Glases bei der Verwitterung weit hinter der durch Auslaugen bewirkten Hydrolyse zurückbleibt, ist in beiden Reihen immerhin ein deutlicher Parallelismus zu erkennen, welcher sich aber nicht immer auf die einzelnen Glasindividuen erstreckt. Man kann daher bei diesen die eine Prüfungsart nicht wohl für die andere einsetzen ohne die Möglichkeit eines merklichen Fehlers. Wollte man sich z. B. zur Beurteilung eines geblasenen Kolbens mit den an Bruchstücken beobachteten Verwitterungsalkalität begnügen, so kann man keinen genauen zahlenmäßigen Ausdruck für sein Verhalten zu Lösungsmitteln erwarten, und andererseits kann man auch aus dem Verhalten des geblasenen Hohlglases gegen Wasser keine sicheren Schlußfolgerungen ziehen auf die Störungen, welche das gleiche Glas durch Verwitterungsbeschläge an Bruchflächen erfahren würde.

Naturgemäß ist die Kenntnis der Verwitterungsalkalität für die optischen Glasarten von besonderer Wichtigkeit, und Hunderte von neuen Glastypeen wurden darauf untersucht.

Zu einer allgemeinen Vergleichung aller technischen Gläser würde sich aber die so leicht bestimmbare natürliche Alkalität vielleicht noch besser eignen, weil sie eine primäre Eigenschaft bezeichnet, aus welcher die weiteren hydrolytischen oder meteorologischen Erscheinungen der Glassubstanz erst sekundär hervorgehen. Dies gilt freilich nur für das ursprüngliche an frischen Bruchflächen zutage tretende Glas, während die veränderten Oberflächenschichten des Hohlglases diesen Gesichtspunkten nicht zugänglich sind. In jedem Falle ist es nicht zu leugnen, daß die Vergleichung der einzelnen Glasobjekte hinsichtlich ihres hydrolytischen Angriffs stark behindert wird durch die Starrheit der Form und die Verschiedenheit der Oberflächenschicht. Bei großen Objekten sind solche Vergleichen überhaupt kaum durchführbar. Bei kleineren Gegenständen muß man sich in der Regel mit der hydrolytischen Prüfung der Oberflächenschicht begnügen, während das Verhalten der den Kern bildenden ursprünglichen Glassubstanz unbekannt bleibt; und doch liegt oft ein großes Interesse vor, dies in Erfahrung zu bringen. In einzelnen Fällen, wo an chemischen Geräten das Absprengen eines Bruchstückes statthaft ist, kann die Bestimmung der natürlichen Alkalität (oder auch der Verwitterungsalkalität) in der üblichen Weise erfolgen, aber die Versuche gelangen sehr leicht in das Gebiet der unsicheren Mikrochemie, und die Durchführbarkeit findet meist eine Grenze an der geringen Wandstärke der Bruchstücke. Nur selten stehen bei der Prüfung neuer Glasarten zu chemischem Gebrauche neben den geformten Geräten gegossene „Glasungen“ aus dem gleichen Glase zum Zerbrechen zur Verfügung, und so scheitert also die vergleichende Kenntnis der natürlichen Alkalität an der Schwierigkeit der Beschaffung von „frischen Bruchflächen“ aus dem Material, welches den Kern unserer Hohlglasobjekte bildet.

Es könnte sich hier wohl verlohnen, eine modifizierte Methode ausfindig zu machen, welche die Vorteile der Eosin-Minutenprobe besitzt, ohne den Nachteil einer Zertrümmerung der Objekte.

Dem vorliegenden Bedürfnis nach einer neuartig vergleichenden Eosinprobe für alle Glasobjekte könnte wohl die folgende Versuchsanordnung genügen, falls man nicht zu große Ansprüche an ihre Genauigkeit stellt; ihr Wert könnte nur in der Einfachheit einer größeren Orientierung gefunden werden.

### III. Die Eosinprobe am rauhen Glase.

An jedem massiven Glasgegenstand läßt sich ein Flächenstück derartig bearbeiten, daß unter Beseitigung der veränderten Oberflächenschicht<sup>5)</sup> eine „rauhe Ebene“ entsteht, welche als ein Relief zusammenhängender kleiner Bruchstücke betrachtet werden kann. Wenn man dafür Sorge trägt, dies Relief jedesmal in gleichartiger Weise herzustellen, dann wird es möglich sein, diese zerklüftete Glasschicht in demselben Sinne auf ihre Eosinadsorption zu untersuchen, wie die glatte Bruchflächenschicht bei der Bestimmung der natürlichen Alkalität.

Bei dieser neuen Reihe werden die Versuchsobjekte zwar untereinander vergleichbar sein, aber die Adsorptionswerte sind naturgemäß wesentlich größer als sie bei glatten Bruchflächen gefunden werden, wenn man diese mit den scheinbaren Oberflächen der rauhen Stelle vergleicht.

Das Verfahren verlangt folgende Operationen:

1. Auf die zu prüfende Glasfläche läßt man einige Tropfen Flußsäure einwirken; die entstandene Lösung kann zur qualitativen Mikroanalyse des Glases benutzt werden<sup>6)</sup>.
2. Die geätzte Stelle wird (nach dem Abspülen mit Wasser) nunmehr im Umfange von mehreren Quadratcentimetern in bestimmter Weise rau geschliffen. Zu diesem Zwecke benetzt man sie zunächst mit einigen Tropfen neutralen Paraffinöles, welches als Schmiermittel dient. Als Schleifmittel wird das käufliche feinkörnige „Northon Alundumpulver“ (Körnung 100) benutzt; man bestreut damit die ölige Schicht und reibt die harten Körnchen des Korunds mit Hilfe eines aus Buchenholz bestehenden Reibstabes (von etwa 1,5 cm Durchmesser) mit leichtem Druck auf dem Glase ringsherum, wobei man sich zeitweise durch eine Lupe von dem Fortschritt der Schleifwirkung überzeugt. Diese besteht im Anfang in der Bildung einzelner scharfer Risse, welche sich in der Schleifrichtung rasch unter häufiger Durchkreuzung vermehren; bald kommt es zu einem Abbröckeln der dazwischen liegenden Glas- teichen. Erst wenn bei stärkerer Reibung (in etwa 5—10 Min.) die früher glatte Oberfläche auch in den kleinsten Teilen ganz verschwunden ist und dem gewünschten Relief mikroskopischer Bruchstücke Platz gemacht hat, ist die nötige Rauigkeit des Glases erreicht.
3. Um dem berechtigten Einwande zu begegnen, die Risse seien mit abgerissenem Glasstaube erfüllt, wird der Schleiffleck unter reichlicher Anwendung von Öl durch wiederholtes Abwischen mit einem weichen Tuche gereinigt, und nachträglich sorgfältig mit einem Brei aus Bariumsulfat und Öl ausgerieben, worauf die Reinigung durch Abwischen mit Paraffinöl vollendet wird.
4. Die raue Stelle des Glases wird nunmehr der Eosin-Minutenprobe unterworfen; der dabei vorzunehmende Modus wechselt stark mit der Gestalt der Glasobjekte: Geräte mit ebenen oder konvexen Oberflächen (Kolben usw.) lassen sich direkt in einer passenden Schale mit der ätherischen Eosinlösung in Berührung bringen. Bei Bechergläsern, Röhren, Zylindern, Flaschen usw. bringt man die raue Stelle zweckmäßig in der Nähe einer Kante an, um das „Färben“ auch in diesen Fällen durch direktes Eintauchen in die Lösung zu bewirken. Das Abspülen des gefärbten Fleckes geschieht nach dem Emporheben des Objektes durch direktes Übergießen mit Äther. Wenn das Eintauchen der rauhen Stelle wegen der Form oder Größe der Objekte nicht möglich ist, hilft man sich in der Weise, daß rings um den Schleiffleck eine kleine oben offene Glasglocke (Inn. 10—20 ccm) aufgekittet wird, in welche man die ätherische Eosinlösung einfüllt, um sie nach einminütlicher Einwirkung durch Ausgießen oder mit Hilfe einer Pipette wieder zu entfernen; der Äther zum Abspülen wird auf analoge Weise zur Anwendung gebracht. — Bei konischen oder Zylinderflächen kommt man mit der gewöhnlichen Glockenform nicht aus; hier muß der untere Rand der Glocke der Krümmung des Objektes (durch den Glasbläser) angepaßt werden. Bei unbeweglichen Gegenständen kann es vorkommen, daß man die Reaktion an senkrechter Wand vorzunehmen wünscht (z. B. an einer Fensterscheibe). Das anzukittende Gefäß muß hier mit einer nach oben gerichteten „Schnauze“ versehen werden.

Die Kittmasse wird zweckmäßig durch Anrühren von geglühtem Bariumsulfat mit Gummiarabikumlösung hergestellt. Sie haftet bei genügender Steifheit hinreichend fest am Glase ohne von

<sup>5)</sup> Die Dicke derselben wird kaum über 0,01 mm hinausgehen.

<sup>6)</sup> Mylius und Groschuff, Deutsche Mechaniker-Zeitung 1910, 41; Sprechsaal 43, 217.

der ätherischen Lösung gefärbt oder durchdrungen zu werden; ein Trocknen ist daher unnötig.

5. Nach Entfernung von Glasglocken und Kittmassen wird auf dem rotgefärbten Schleiffleck eine bestimmte Fläche scharf begrenzt; es wird empfohlen, dies mit Hilfe eines aufgesetzten Glasrohres durch Umräumen mit einem spitzen Beistift zu bewirken, so daß eine Kreisfläche von etwa 2 qcm Inhalt bezeichnet wird. Die den Kreis überschreitenden Teile des anhaftenden Farbstoffes werden mit einem feuchten Tuche hinweggeputzt, so daß der runde Farbenfleck leicht meßbar ist.

6. Nunmehr folgt die Auslaugung des gefärbten Fleckes mit schwach alkalischem Wasser durch direktes Auftropfen oder Ausspülen in einem Uhrglas. (Bei besonders großen oder feststehenden Geräten ist ein direktes Abspülen nicht möglich; hier wird der rote Farbstoff durch wiederholtes Verrühren mit einem nassen Brei aus Bariumsulfat und Wasser aufgenommen. Der rote Brei wird dann seinerseits mit Wasser ausgelaugt und das Filtrat kolorimetrisch benutzt. Das Bariumsulfat bleibt auf dem Filter weiß zurück.)

7. Für die kolorimetrische Bestimmung des adsorbierten Jodeosins ist der zweikammerige Tiegelkolorimeter besonders bequem.

Dem Vertrauen zur Brauchbarkeit einer neuen Methode muß stets eine nähere Prüfung ihrer Zuverlässigkeit vorangehen. Zu solchem Zweck wurden hier zunächst einige Bestimmungen an rauh geschliffenen Platten ausgeführt, welche bereits zur Bestimmung der natürlichen und der Verwitterungsalkalität an glatten Bruchflächen gedient hatten. Die Vergleiche der Eosinwerte sind in der folgenden Übersicht verzeichnet.

Milligramme Jodeosin, adsorbiert an 1 qm Glasfläche in einer Minute, b und c an glatten Bruchflächen, d an rauher Ebene.

a) Glas	b) Natürliche Alkalität	c) Verwitterungsalkalität	d) Raues Glas Eosin-Minutenprobe				d b Steigerung durch die Rauheit
			I	II	III	Mittel	
a	5,1	3,0	25	30	30	28	5,5
β	7	4,5	40	45	60	48	6,8
γ	8	4,4	50	45	55	50	6,2
δ	14	10	55	100	90	85	6,1
ε	20	21	110	140	125	125	6,2
ζ	26	41	190	200	175	188	7,2

Man ersieht daraus:

1. Von der Adsorption am rauhen Glase werden in einer Minute viel größere Eosinmengen betroffen als an glatten Bruchflächen von gleichem Umfang.
2. Eine Wiederholung der Versuche nach erneutem Abreiben der Schleifstelle mit Alundum, Paraffinöl usw. ergibt Werte gleicher Größenordnung, wenn auch bisweilen beträchtliche Abweichungen; das Mittel aus mehreren Versuchen läßt dann größere Genauigkeit erreichen.
3. Die Adsorptionseffekte am rauhen Glase nehmen bei verschiedenen Glasarten in demselben Sinne zu wie die an frischen Bruchflächen bestimmte natürliche Alkalität.

Die relative Angreifbarkeit der Glasarten kommt auch bei den Versuchen an rauhem Glase zu annähernd richtigem Ausdruck.

Nach dieser kurzen Orientierung schien die neue Modifikation der Eosinprobe einiger Aufmerksamkeit wert, und es verlohnte sich, ihr gemäß der folgenden Tabelle eine größere Anzahl beliebiger Glasobjekte aus dem Laboratorium zu unterwerfen.

In allen Fällen wurde die auf 2 qcm des rauhen Glases niedergeschlagene Menge des Farbstoffes bestimmt und auf 1 qm solcher rauhen Glasschicht verrechnet. Es sei hervorgehoben, daß die Mehrzahl dieser Geräte, gemäß einer langen Verwitterung, an der äußeren glatten Oberfläche so arm an Alkali waren, daß sie durch ätherische Eosinprobe kaum merklich gefärbt wurden; eine genauere Definierung der Unterschiede schien bedeutungslos gegenüber der Aufgabe, die nach dem Abreiben der veränderten Schicht aufgeschlossene ursprüngliche Glassubstanz ihrer Angreifbarkeit nach kennenzulernen in Ermangelung einer nicht durchführbaren Analyse.

Von vornherein wird bemerkt, daß den einzelnen zahlenmäßigen Angaben nur der Wert von Näherungsbestimmungen zukommt.

Milligramme Jodeosin, adsorbiert an 1 qm rauher Ebene in einer Minute.

(Quarzschele gewässert . . . . . 0)	Wasserstandsplatte . . . . . 110
Achatmörser . . . . . 5	Graduierter Zylinder . . . . . 140
Porzellanschale . . . . . 16	Thüringer Reagensrohr . . . 150
Quarzschele . . . . . etwa 20	„ Flasche A . . . . . 150
Jenaer Kolben . . . . . 25	„ „ B . . . . . 180
„ Glasrohr 16 <sup>III</sup> . . . . . 85	Natronwasserglas in Stücken 300

Die Eosinwerte der Tabelle gehen weit auseinander. Das Quarzglas in Form einer durchsichtigen Schele hat den Wert 0 ergeben, jedoch nur, wenn der rauhe Fleck vor der Berührung mit der ätherischen Eosinlösung mit Wasser ausgelaugt war; wurde dies unterlassen, so erhielt man kleine Adsorptionseffekte, deren Größe und Ursache noch näher festzustellen ist.

Das Natronwasserglas andererseits hat den Eosinwert 300 ergeben. Zwischen diesen extremen Daten liegen die bei den verschiedenen Gebrauchsgegenständen gefundenen Werte. Das Grundmaterial der Objekte gehört allen hydrolytischen Klassen an; eine Einordnung in diese kann unterbleiben; hier genüge die Tatsache, daß die als besonders widerstandsfähig bekannten Objekte, z. B. Röhren und Kolben aus „Jenaer Glas“ am Anfang der Reihe sogleich hinter dem Quarzglas stehen. Das Thermometerglas 16<sup>III</sup> erweist sich auch hier wesentlich stärker angreifbar als das Glas 59<sup>III</sup>, welches mit dem Geräteglas in Konkurrenz tritt. Die Resistenzgläser bilden den Übergang zu den härteren Apparategläsern mittlerer Angreifbarkeit: Fensterglas, gradierte Zylinder, Säureballons usw. kommen hier in Frage.

Später folgen die Thüringer Reagensröhren. Überraschend war es, daß die Standgefäße für die flüssigen Reagentien unseres Laboratoriums, welche über 30 Jahre mit mehr oder weniger Erfolg in der analytischen Praxis benutzt worden sind (Flasche B), so nahe am Ende der Reihe stehen. Es zeigte sich, daß die verdünnten Säuren sich in den Flaschen völlig klar gehalten hatten. In den Lösungen der alkalischen Salze waren jedoch im Laufe der Jahre Niederschläge von verschiedenem Charakter erzeugt worden. So bestand der Bodensatz in der Flasche für Natriumphosphatlösung aus großen häutigen Lamellen, welche nach der Filtration einen silberglänzenden Filz bildeten; der Ursprung ist in der Ablösung der bei dem Blasen der Flasche entstandenen silikatreichen Oberflächenschichten zu suchen.

Die Flasche mit der Lösung von „Ammoniumcarbonat“ enthielt eine ähnliche alkalifreie Fällung, in welcher neben Silikatlammellen über 60% kristallisiertes Calciumcarbonat enthalten war; die Wände der Flasche waren sichtbar korrodiert und die Lösung naturgemäß mit allen Glasbestandteilen verunreinigt.

In diesen Flaschen waren bei längerem Gebrauch die chemischen Eigenschaften der Glassubstanz störend zutage getreten, obwohl die Gläser zu den durchaus brauchbaren Typen der vierten Klasse zu zählen sind; dies erkannte man aus der Bestimmung der natürlichen Alkalität an glatten Bruchflächen, welche den Eosinwert 30 als natürliche Alkalität ergeben hat. Bei den „hydrolytisch mangelhaften“ Gläsern der fünften Klasse, deren analytischer Gebrauch widerarraten wird, geht die „natürliche Alkalität“ noch darüber hinaus.

Für die Prüfung am rauhen Glase muß die Grenze der Eosinadsorption zwischen beiden Klassen statistisch noch genauer festgestellt werden; nach vorläufiger Schätzung wird sie bei etwa 200 mg Jodeosin auf 1 qm der rauhen Ebene anzunehmen sein.

Ob künftig die hier vorgeschlagene Eosinprobe am rauhen Glase als ernstliches Hilfsmittel für die chemische Kontrolle des Glases in Betracht kommt, kann nur durch eine längere Versuchspraxis entschieden werden. Falls dabei Wunsch und Bedürfnis in gleicher Weise befriedigt wird, ist jeder Chemiker in der Lage, sich durch passende Auswahl seiner Geräte vor analytischem Schaden zu bewahren, ohne daß es besonderer Maßnahmen bedarf; man wird für rigorose Zwecke die wasserbeständigen Gläser bevorzugen und die hydrolytisch mangelhaften Gläser vermeiden, wie es jetzt schon vielfach geschieht.

Außerhalb der analytischen Chemie gibt es aber auch für das letztgenannte alkalireiche Glasmaterial noch manche zweckmäßige Anwendung, bei welcher die chemische Angreifbarkeit nicht in Betracht kommt, und es würde in diesem Sinne durchaus falsch sein, ein solches Glasmaterial schlechthin für unbrauchbar zu erklären.

#### Inhalt.

In der vorstehenden Mitteilung wird die alkalimetrische Prüfung von Glasobjekten besprochen mit Rücksicht auf das vorliegende Bedürfnis nach Vereinfachung der Methoden.

Hydrolytisch mangelhaftes Glas erkennt man im Sinne einer bewährten Klassifikation:

1. bei geblasenen Hohlgläsern durch dreistündiges Erwärmen mit Wasser auf 80° an der Überschreitung einer bestimmten Grenze für das gelöste Alkali. Auf 1 qdm des ausgelaugten Glases darf zur Neutralisation der Lösung nicht mehr als 2 ccm hundertstel normaler Salzsäure gebraucht werden, entsprechend 0,62 mg Na<sub>2</sub>O. Auf 1 qm beträgt dies 62 mg Na<sub>2</sub>O äquivalent 863 mg Jodeosin.
2. bei Glasplatten durch die Einwirkung ätherischer Eosinlösung während einer Minute an frischen Bruchflächen. Die dabei adsorbierte Menge des Farbstoffes ergibt die natürliche Alkalität des Glases, welche nur bei mangelhafter Beschaffenheit über 40 mg auf 1 qm der Glasfläche hinausgeht;
3. an allen Glasobjekten nach Abschleifen der Oberflächenschicht an dem hohen Adsorptionswert bei der analogen Eosinprobe am rauhen Glase. Grenze etwa 200 mg Jodeosin auf 1 qm der rauhen Schicht.
4. Die Eosin-Tagesprobe an Gebrauchsobjekten ergibt dagegen einen Anhalt für den temporären Zustand der veränderten Oberflächenschicht. Starke Rotfärbung deutet auf hohe Angreifbarkeit hin.
5. Hydrolytisch mangelhaftes Glas sollte zur Herstellung von Geräten für analytische Zwecke keine Anwendung finden.

Für andere Zwecke kann es durchaus brauchbar sein.

Charlottenburg, den 26. Mai 1921.

[A. 122.]