

Zur Frage der Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe.

Von

C. Zenghelis.

(Eingegangen am 31. 1. 10.)

Vor etwa einem Jahre habe ich in dieser Zeitschrift eine Abhandlung: „Zur Frage der Erhaltung des Gewichtes“¹⁾, veröffentlicht.

Einige von meinen Experimenten wurden inzwischen von den Herren A. Stock und H. Heinemann²⁾ und Herrn H. Landolt³⁾ wiederholt, und die erhaltenen Resultate waren nicht dieselben. Beide haben keinen Durchgang von Dämpfen durch die Glaswandungen bei den untersuchten Fällen konstatieren können.

Dieser Widerspruch veranlasste mich zur Nachprüfung der entsprechenden, von mir früher gemachten Versuche, um die Ursache dieses Widerspruches, soweit es möglich, zu finden. Die erhaltenen Resultate dieser neuen Versuche werde ich hier auseinander setzen.

Versuch I.

In ein zylinderförmiges Glasgefäß von etwa 260 ccm Inhalt und 0.9—0.12 mm Wandstärke aus gewöhnlichem, fehlerfreiem Glas tat ich zwei Silberblätter. Ich evakuierte bis zu $\frac{2}{3}$ Atmosphären, verschmolz das Glas und stellte es in ein durch Paraffin von aussen verschlossenes Gefäß, in welchem sich grob pulverisiertes Jod befand.

Nach zwei Tagen wurde an zwei verschiedenen Punkten des Silbers eine sehr deutliche goldige Farbe bemerkbar. Nach vier Tagen war der Angriff an denselben Teilen deutlicher und zeigte sich auch noch an andern. Der Angriff wurde nach und nach an den einzelnen Stellen stärker, während der grössere Teil noch nach Verlauf von drei Monaten unangegriffen blieb, wie es auch bei meinen frühern Versuchen geschehen war. Am stärksten wurde es an einem Punkt (Fleck von 5 mm Diameter) hart am Boden auf der diesem zugekehrten Seite des Silbers angegriffen, welches sich im Verlauf von etwa einem Monat schwärzte. Dieses Stück, von 0.0015 g Gewicht, hinterliess beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure einen schwarzen Rückstand, während unangegriffene Teile desselben Blattes sich vollständig lösten.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 341 (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2013 (1909).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 169 (1909).

Dasselbe geschah in der gleichen Weise mit einem Destillierkolben von 320 ccm aus demselben Vorrat, aus dem ich bei meinen ältern Versuchen die Kolben entnommen hatte. Der Angriff durch Jod war sogar stärker, als bei dem entsprechenden ältern Versuch. Ein Stück des Blattes nach drei Monaten mit reiner Salpetersäure behandelt, hinterliess einen in verdünntem Ammoniak unlöslichen Rückstand.

Endlich benutzte ich einen Erlenmeyerschen Kolben und verfuhr in gleicher Weise, doch ohne zu evakuieren. An der Zuschmelzungsstelle bemerkte ich, dass ein sehr kleiner Teil des Glases kristallinische Struktur zeigte (undurchsichtig geworden war).

Der Angriff geschah schnell und stark, doch in anderer Weise. Die der Zuschmelzungsstelle zunächst liegenden Blätter schienen vom vierten Tage an matt, ohne goldig zu werden. Der Angriff verbreitete sich mit der Zeit in ähnlicher Weise, und die Blätter wurden in einem Monat wie durch den Joddampf angefressen.

Ganz analoge Erscheinungen bemerkte ich an einem ähnlichen Kolben, welcher Bromdampf ausgesetzt war.

Versuch II.

Verfahren wie bei Versuch I, doch wurden die Glasgefässe in eine Bromatmosphäre gestellt.

An dem zylinderförmigen Gefäss bemerkte ich nach zwölf Tagen, dass das Silberblatt an einigen Stellen etwas matt geworden war. Der verschmolzene Teil zeigte sich auch mit starker Lupe nicht fehlerhaft. Keine goldige Farbe, selbst nach drei Monaten, war zu bemerken. In verdünnter Salpetersäure gelöst, hinterblieb ein sehr leichter, weisser Rückstand, welcher sich in einigen Tropfen sehr verdünnten Ammoniaks mit geringer Schwierigkeit auflöste.

An dem Destillierkolben habe ich nach dem Verlauf von drei Monaten einen undeutlichen Angriff, und zwar nur auf einem Teil des Silberblattes, konstatieren können.

Versuch III.

Ich blies einen den frühern ähnlichen Destillationskolben an vier verschiedenen Stellen zu nussgrossen Erhöhungen, ohne dass das Glas dadurch viel dünner wurde, und verfuhr in gleicher Weise mit Joddampf. Ich konstatierte erst nach sechs Tagen durch die Bildung einer sehr schwachen, goldigen Farbe an einigen Rändern einen leichten Angriff, der nach und nach stärker wurde, doch immer nicht so stark, wie bei dem Destillierkolben von Versuch I.

Landolt hat die Bemerkung gemacht, dass auch die Zimmerluft auf Silberblättchen einwirkt, so dass einige solche, im offenen Becherglase aufgehängt, nach 24—30 Tagen begannen, entweder gelbe Flecken oder eine gleichmässige gelbliche Farbe anzunehmen, und schreibt dies der Undichtigkeit der Gasleitung zu, wodurch etwas schwefelwasserstoffhaltiges Leuchtgas in das Zimmer gelangte.

Die grosse Empfindlichkeit dieser Silberblättchen gegen Dämpfe hatte ich schon längere Zeit bemerkt. Sie gab mir eben den Anstoss, die Verdampfbarkeit fester Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur durch dieselbe zu prüfen. Deswegen hatte ich immer die Silberblätter vor deren Anwendung sorgfältig bei stärkerm Licht mit der Lupe untersucht, ob sie solche Flecken hätten, welche besonders an den Rändern vorkommen, und nicht selten solche selbst bei frisch gekauften gefunden und diese verworfen.

Dass aber die gemachten Beobachtungen von diesem Verdacht frei sind, nämlich eines Angriffes durch Leuchtgas, welches auch durch die Paraffinschicht in die Gefässe diffundieren konnte, das ist ausser vielen analytischen und in meinen frühern Mittheilungen erwähnten Bestimmungen, auch durch einen dazu jetzt gemachten Vergleich bewiesen.

Ich habe Silberblättchen in ein umgekehrt auf eine Glasplatte gesetztes Becherglas getan, durch eine sehr leichte Schicht von geschmolzenem Paraffin von aussen gedichtet und das Ganze unter eine Gasglocke gesetzt, welche ich durch passende Anordnung mit Leuchtgas füllte, welches ich von Zeit zu Zeit erneuerte. Während dreier Monate sah ich nicht den geringsten Angriff an den Silberblättern.

A. Stock und H. Heinemann sprechen auch den Verdacht aus, dass auch bei meinen ältern Versuchen der beobachtete Angriff nicht von dem darunter liegenden Körper selbst, sondern von dem äusserlich zum Abschluss der Gefässe benutzten Paraffin vielleicht herstamme.

Obschon die Zusammensetzung dieser goldfarbigen Verbindungen damals in vielen Fällen analytisch, in manchen Fällen sogar quantitativ bestimmt wurde, so habe ich auch jetzt, um jeden Gedanken auszuschliessen, eine Einwirkung könnte auch von Paraffin herkommen, folgenden Versuch gemacht. Einen geräumigen Glasbecher setzte ich auf eine Glasunterlage, welche ganz mit einer Schicht Paraffin bedeckt war. Darüber hängte ich in minimaler Entfernung einige Silberblätter auf; eins liess ich auf der Paraffinschicht selbst aufliegen. Das Ganze wurde luftdicht durch Paraffin von aussen geschlossen. Selbst nach drei Monaten konnte ich nicht die geringste Spur eines Angriffes bemerken.

Ausser diesen Versuchen machte ich andere, wodurch ich den vermutlichen Durchgang auch durch Gewichtsbestimmung konstatieren wollte. Zuerst nahm ich schon im vorigen Juni drei zylindrische Glasgefässe von derselben Grösse und Dicke wie bei Versuch I, erwärmte dieselben in verdünnter Schwefelsäure während dreier Tage auf 40—50°, nachdem ich sie in ammoniakhaltigem Wasser längere Zeit ausspülte und während eines Tages bei 100° trocknete. In das Gefäss (A) tat ich 1 g pulverisiertes Jod, in das andere (B) 0.4 ccm Brom, das dritte behielt ich leer. Alle drei Gefässe wurden zugeschmolzen und auf eine feine Ruprechtsche Wage (Empfindlichkeit 0.1 mg bei 200 g Belastung) gestellt und gewogen. Das leere Gefäss benutzte ich als Gegengewicht. Jede Ablesung geschah, nachdem die Gefässe wenigstens zwei Stunden lang auf der Wage gestanden hatten.

Gefäss A (mit Jod).

	Mehrgewicht als im leeren Gefässe
25. Juni 1909	3.97615 g
26. „ „	3.97610
27. „ „	3.97610

Nachdem das Gefäss etwa drei Monate neben der Wage in demselben abgeschlossenen Raum gestanden hatten:

28. September 1909	3.97555 g
6. Oktober „	3.9755
11. „ „	3.9755
20. „ „	3.9755
3. November „	3.9755
18. „ „	3.97565
10. Dezember „	3.9755
25. Januar 1910	3.9756

Gefäss B (mit Brom).

	Mehrgewicht
25. Juni 1909	2.2097 g
26. „ „	2.2098
27. „ „	2.2098
28. September „	2.2097
6. Oktober „	2.2097
11. „ „	2.20965
20. „ „	2.20965
3. November „	2.20965
18. „ „	2.20970
25. Januar 1910	2.20965

Dann benutzte ich weiter zwei Destillierkolben wie bei Versuch II von 320 ccm Inhalt, welche ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure usw. behandelt waren. Zwei davon wurden, der eine (C) mit 2 g Jod, der

zweite (*D*) mit 0.8 ccm Brom versehen, zugeschmolzen und gegen einen gleichen leeren Kolben gewogen.

Kolben *C* (mit Jod).

	Mehrgewicht
23. September 1909	9.7887 g
24. „ „	9.78865
28. „ „	9.78855
6. Oktober „	9.7887
22. „ „	9.78875
18. November „	9.78865

Kolben *D* (mit Brom).

29. September 1909	9.4253 g
2. Oktober „	9.4251
5. „ „	9.4249
22. „ „	9.4236
19. November „	9.4200
11. Dezember „	9.4195
25. Januar 1910	9.4096

Endlich wurde mit einem 400 ccm fassenden und mit 5 g Jod versehenen Erlenmeyerschen Kolben in gleicher Weise versucht, an dessen Zuschmelzungsstelle eine leicht undurchsichtige, kristallinische Struktur zu sehen war.

	Mehrgewicht
26. September 1909	0.15385 g
28. „ „	0.15375
5. Oktober „	0.15375
15. November „	0.15365
12. Dezember „	0.15355

Aus diesen letzten Gewichtsversuchen geht hervor, dass die verschiedenen Glasgefäße sich verschieden in bezug auf die Durchlässigkeit verhalten. Während man bei dem Erlenmeyerschen Kolben in regelmässiger Weise mit der Zeit sehr kleine Gewichtsabnahmen bemerkte, welche im Verlauf von 75 Tagen 0.3 mg betragen, zeigte der eine der Kolben (*C*) und das zylindrische Gefäß (*B*) gar keine deutliche, der Kolben (*A*) nur anfangs und später keine und der ähnliche Kolben (*D*) eine bedeutend grössere Abnahme bis zu 15.7 mg.

So halte ich denn das Vorkommen von unsichtbaren Durchgängen im Glas, durch welche Gase und Dämpfe durchgehen können, für eine sehr oft und regelmässig vorkommende Erscheinung, wenigstens bei Gläsern, welche nicht zu dick sind.

In meiner frühern Abhandlung über dasselbe Thema¹⁾ liess ich es unentschieden, ob dieser Durchgang durch die Poren des Glases oder auf andere Weise geschehe. Wenn man jetzt berücksichtigen will: 1. die schon früher von verschiedenen Forschern²⁾ und namentlich von Landolt²⁾ und Heydweiller auf die Durchlässigkeit des Glases hin gemachten Beobachtungen; 2. die negativen Resultate, welche Landolt einerseits, A. Stock und H. Heinemann andererseits erhalten haben; 3. meine frühern und meine jüngsten Beobachtungen, wodurch unter anderm gezeigt wurde, dass der Angriff der Silberblätter in bestimmten Stellen des Glases stattfindet, welche sich bezüglich der Beschaffenheit nicht von dem übrigen Glas unterscheiden, dass sich gleiche Glasgefässe desselben Ursprunges in diesem Sinn verschieden verhalten usw., so kommt man vielmehr zu dem Schlusse, dass die Erscheinung sehr viel Zusammenhang mit der Struktur des Glases hat. Wahrscheinlich wird dieselbe von einer mehr oder weniger der krystalinischen nahe kommenden Struktur begünstigt, selbst wenn sie äusserlich gar nicht bemerkbar ist.

In welchem Masse aber die Durchlässigkeit von der Beschaffenheit des Glases abhängt, ist eine Sache, die erst klar gestellt werden kann, wenn man zahlreichere Versuche mit Gläsern, die bezüglich der chemischen Konstitution, dem Alter, der Homogenität, der Bearbeitung usw. verschieden sind, angestellt haben wird.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 357 (1909).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 357 (1909).