

Weise dargetan, daß die Seitenkette sich in Stelle 5 befindet. Er spricht bei dieser Gelegenheit die Ansicht aus, daß dieser Beweis um so erwünschter gewesen sei, als die Pyrenbildung bei der Zinkstaubdestillation des Thebenols durch Umlagerung hätte erfolgt sein können. Indem ich die Bedeutung der ausgezeichneten Arbeit von Pschorr voll anerkenne, möchte ich mir doch gestatten darauf hinzuweisen, daß ich selbst mich diesem Bedenken seinerzeit nicht verschlossen und daher stets, wenn ich die Zinkstaubdestillation in Anwendung brachte, auch auf anderem Wege Beweise herbeizuschaffen mich bemüht habe, z. B. als ich aus Thebaol Phenanthren erhielt (vergl. diese Berichte **30**, 1365 [1897], Absatz 3). Auch in dem Fall des Abbaus des Thebenols zum Pyren habe ich mich auf die Zinkstaubdestillation nicht beschränkt, sondern, was Pschorr übersehen hat, das Pyren auch auf nassem Wege, nämlich durch Erhitzen von Thebenol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten<sup>1)</sup>. Gerade hierauf gestützt habe ich an den nahen Beziehungen des Pyrens zum Thebenol resp. Thebain niemals gezweifelt.

### 334. F. Mylius: Über die Verwitterung des Glases.

[Mitteilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 2. Juli 1910; vorgetragen in der Sitzung vom 30. Mai.)

Die chemische Reaktionsfähigkeit des Glases erzeugt bei seiner technischen Verwendung Störungen nach zwei verschiedenen Richtungen; erstens durch Auflösung des Glases in flüssigen Reagenzien und zweitens durch Verwitterung. Für beide Fälle liegt das Bedürfnis nach zahlenmäßiger Abschätzung des Angriffes vor.

Für die Lösungsvorgänge ist diesem Bedürfnis genügt worden durch die Untersuchungen von F. Kohlrausch<sup>2)</sup>, von Pfeiffer<sup>3)</sup> und von Haber und Schwenke<sup>4)</sup>, bei welchen die elektrische Leitfähigkeit zur Messung diente, sowie durch das alkalimetrische Verfahren von Mylius und Förster<sup>5)</sup>, welches sich besonders für die technische Prüfung des Hohlglases als zweckmäßig erwiesen hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 1363 [1897], Abs. 2 u. S. 1383, letzter Absatz.

<sup>2)</sup> Kohlrausch, diese Berichte **24**, 3560 [1891]; **26**, 2998 [1893].

<sup>3)</sup> Pfeiffer, Wied. Ann. **44**, 239 [1891].

<sup>4)</sup> Haber und Schwenke, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 143 [1904].

<sup>5)</sup> Mylius, diese Berichte **22**, 310 [1889]; Mylius und Förster, diese Berichte **24**, 1482 [1891].

Für die Messung der Verwitterbarkeit dagegen war bis jetzt noch kein für alle Glasarten geltender zahlenmäßiger Ausdruck gefunden worden.

Die folgende Mitteilung soll zur Abhilfe dieses Mangels einen Beitrag liefern<sup>1)</sup>.

Die Verwitterung des Glases an der Luft führt zu den folgenden Einzelercheinungen, über welche die mannigfachsten Beobachtungen vorliegen:

1. Verwitterungsbeschläge,
2. Korrosion,
3. Aufnahme von Wasser in die Substanz des Glases,
4. Austritt von Wasser aus dem Glase mit verschiedenen Entglasungserscheinungen.

Die Messung der Verwitterung geschieht am besten durch Abschätzung der Verwitterungsbeschläge, unter Vernachlässigung der übrigen Reaktionsformen, welche man als Begleiterscheinungen auffassen kann.

Die Verwitterungsbeschläge bestehen erfahrungsgemäß bei allen Glasarten im wesentlichen aus Natrium- und Kalium-Carbonat. Ihre alkalimetrische Behandlung stützt sich auf die grundlegenden Beobachtungen von Warburg und Ihmori<sup>2)</sup>, welche an Faradays Vorstellungen anknüpfen. Verwitterung und Lösung des Glases sind eng mit einander verbunden. Nach Warburg wird die Glassubstanz hydrolytisch unter Bildung von Alkali zersetzt; das letztere ist die Ursache für die Hygroskopizität des Glases. Die bei allen Glasarten an feuchter Luft auftretende, mehr oder weniger dicke alkalische Wasserhaut bildet die Grundlage für die Verwitterungsbeschläge; die Wirkung der Kohlensäure ist sekundär.

Die Verwitterbarkeit verschiedener Glasarten wird demnach in der vergleichenden alkalimetrischen Feststellung der Verwitterungsbeschläge, bezogen auf die Einheit der Verwitterungsdauer, ihren Ausdruck finden.

Da die zu dieser Feststellung angewandte alkalimetrische Reaktion selbst aber eine gewisse, wenn auch kurze Zeit erfordert, so entsteht zunächst die Frage, welche Werte die Reaktion bei der Verwitterungsdauer  $O$  ergeben wird.

---

<sup>1)</sup> Ausführlichere Beschreibung: Zeitschrift f. anorg. Chem. **55**, 233 [1907] und **67**, 200 [1910].

<sup>2)</sup> Warburg und Ihmori, Wied. Ann. **27**, 491 [1885].

## I. Bedingungen der Prüfung.

## 1. Das Glasmaterial.

Bei allen Silicatgläsern der Technik kann man das alkalimetrische Prinzip nutzbar machen mit Ausnahme des alkalifreien Quarzglases. Als Hauptbestandteile enthalten die verschiedenen Glasarten, soweit sie nicht gefärbt sind, in mannigfachster Abwechslung<sup>1)</sup>:

Kieselsäure	Kalk	Zinkoxyd	Kali
Borsäure	Baryt	Bleioxyd	Natron
Tonerde	Magnesia	Antimonoxyd	

Die analytische Erkennung und Unterscheidung wird erleichtert durch einfache mikrochemische Proben, welche Mylius und Groschuff zur kurzen Orientierung über die chemische Klasse der einzelnen Glasarten empfohlen haben<sup>2)</sup>.

## 2. Bruchflächen.

Für den chemischen Vergleich kommen die verschiedenen Glasarten nur im ursprünglichen Zustande in Betracht. Da die Oberflächenschichten schon bei der Herstellung der einzelnen Glasobjekte durch Blasen, Gießen, Schleifen usw. wesentlich verändert werden, so geschieht der Vergleich ausschließlich an meßbaren Bruchflächen, welche die Glassubstanz begrenzen. Glatte Bruchflächen gewinnt man am besten durch Zerbrechen scharfkantiger Glasplatten, welche an einer Kante mit einer eingefeilten Kerbe versehen sind.

## 3. Eosinreaktion.

Als alkalimetrische Reaktion empfiehlt sich die bekannte Eosinprobe<sup>3)</sup>, bei welcher durch Eintauchen des Glasstückes in eine feucht-ätherische Lösung des Farbstoffes eine für die Berührungszeit konstante Menge von Jodeosin auf die Bruchfläche niedergeschlagen wird. Als Eintauchzeit dient eine Minute, als Reaktionstemperatur 18°.

Die Menge des Jodeosins ( $C_{20}H_8J_4O_5$ ) wird, colorimetrisch bestimmt, auf die Oberflächeneinheit (zweckmäßig 1  $\mu m$ ) der Bruchfläche bezogen und in Milligrammen ausgedrückt.

## 4. Verwitterung.

An frischen Bruchflächen erfolgt die Verwitterung viel leichter als an geblasenen oder geschliffenen Glasobjekten. Man kommt daher für Vergleichszwecke mit einer abgekürzten Dauerverwitterung aus.

<sup>1)</sup> Vergl. im weiteren E. Zschimmer, Die Glasindustrie in Jena (Jena 1909).

<sup>2)</sup> Mylius und Groschuff, D. Mechan.-Ztg. 1910, 41—45.

<sup>3)</sup> Mylius, l. c. 1888.

Zweckmäßig ist eine Verwitterung von 7 Tagen (1 Woche) in einer abgeschlossenen Atmosphäre von mit Wasser gesättigter Luft bei 18°.

## II. Die Eosinwerte.

A. Die mit frischen Bruchflächen bei der Minuten-Eosinprobe erhaltenen Werte ergeben die »natürliche Alkalität des Glases«.

B. Die gleiche Eosinprobe, ausgeführt in parallelen Versuchen an Bruchstücken, die eine siebentägige Verwitterung erfahren haben, führt zu den Werten der Verwitterungs-Alkalität, abgekürzt »Wetteralkalität«, welche von der natürlichen Alkalität verschieden ist.

In beiden Fällen wird die Absorption des Eosins aus der Lösung durch die basischen Bestandteile des Glases hervorgerufen. Die colorimetrischen Werte drücken stöchiometrisch die Menge der in Reaktion getretenen Basen aus, welche zur Bildung von Farbstoffsalzen des Typus  $R_2^I (C_{20}H_6J_4O_3)$  Veranlassung gaben.

Die folgende tabellarische Übersicht gibt für das Verhalten der verschiedenen Glasarten einzelne Beispiele, welche nach der Wetteralkalität geordnet sind. Je nach dem Verhältnis der beiden Eosinwerte zu einander hat man drei leicht erkennbare Abteilungen der Gläser zu unterscheiden.

Tabelle I.

	Verwendungsgebiet	Chemische Klasse	Glasart	Natürliche Alkalität	Wetteralkalität
a	Opt. Kronglas	Na-Al-B-Silicat	Jena Nr. 0. 802	1—2	3
b	Thermometergl.	Na-Al-B-Silicat	» Nr. 59 <sup>III</sup>	1—2	3
c	Geräteglas	Na-Al-Zn-B-Sil.	» Nr. 1445 <sup>III</sup>	3.5	3.5
d	»	Na-Al-Zn-Ca-B-Sil.	Thüringer Resistenzglas	10	8
e	Tafelglas	Na-Ca-Sil.	Rhein. Spiegelgl.	20	20
f	Opt. Glas	Na-Ba-Zn-B-Sil.	Br. J. n = 1.518	28	60
g	» »	Na-Al-B-Sil.	n = 1.464	2	600
h	» »	Na-Al-B-Sil.	n = 1.461	2	1800
i	» »	K-B-Sil.	n = 1.476	8	7000
k	Schw. Opt. Glas	K-Ba-Zn-Pb-B-Sil.	Jena Nr. 722	11	3.5
l	» » »	K-Na-Pb-Sil.	» » 41	15	5
m	» » »	K-Na-Zn-B-Sil.	» » 546	7	6
n	» » »	K-Pb-Sil.	» » 93	20	6
o	» » »	K-Pb-Sil.	» » 118	22	8
p	» » »	Na-Zn-Sil.	» » 3551	25	18
q	» » »	K-Ba-Pb-Sil.	» » 522	26	27

Die erste Abteilung umfaßt die leichten Glasarten von geringer Verwitterbarkeit (a bis e); bei diesen ist die Wetteralkalität ungefähr ebenso groß wie die natürliche Alkalität des Glases.

Die zweite Abteilung enthält die leichten Glasarten von hoher Verwitterbarkeit (f bis i). Die Wetteralkalität zeigt sich hier wesentlich größer als die natürliche Alkalität; das durch Eosin aufschließbare Alkali hat also bei der Verwitterung zugenommen. Die dritte Abteilung umfaßt die schweren Glasarten, welche meist sehr wenig verwittern (k bis q). Hier sind die Werte der natürlichen Alkalität meist wesentlich größer als diejenigen der Wetteralkalität. Das heißt, die durch Eosin aufschließbaren Basen haben während der Verwitterung abgenommen.

Dies auffallende Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß hier die natürliche Alkalität nicht nur durch Kali und Natron bedingt wird, sondern auch durch Bleioxyd, Baryt oder Zinkoxyd, welche an frischer Bruchfläche sich mit dem Eosin leicht verbinden. Diese in Alkali löslichen Oxyde sind auch in der zunächst auf dem Glase gebildeten Wasserhaut gelöst enthalten. Bei weiterer Zufuhr von Wasser und Kohlensäure werden sie jedoch langsam mit der zugleich gelösten Kieselsäure kolloidal gefällt, und die auf solche Weise neu gebildete alkaliarme, aber wasserhaltige »Glassubstanz« ist bei der Eosinprobe nicht mehr aufschließbar. Nach siebentägiger Verwitterung findet das Eosin in der auf dem Glase lagernden Lösung nur noch die Carbonate der Alkalien vor, welche ausschließlich die Wetteralkalität ergeben.

Daß dieser Rückgang der Alkalität durch die Erdoxyde bedingt ist, ergibt sich aus der folgenden Übersicht, bei welcher der Rückgang prozentisch mit wachsendem Bleioxyd-Gehalt der untersuchten Flintgläser zunimmt, mit Ausnahme des alkalifreien Bleisilicates a, welches überhaupt nur eine verschwindend kleine Alkalität ergibt.

Glas	Zusammensetzung in %			Rückgang der Alkalität in % des ursprüngl. Wertes
	PbO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	saurer Rest	
a	79	—	21	—
g	61	4	35	69
s	42	9	49	60
x	34	13	53	29
v	24	13	63	10

Bei den barythaltigen Glasarten ist der Rückgang der Alkalität durch die Verwitterung noch stärker als bei den Bleigläsern.

Die aus einer kurzen siebentägigen Verwitterung abgeleiteten, mit einander vergleichbaren Werte der in Tabelle I verzeichneten Wetteralkalität sind auch den Verwitterungsbeschlägen einer längeren mehrjährigen Dauerverwitterung proportional. Für die Praxis ergab

sich dies aus sorgfältigen Parallelversuchen an 25 leichten und ebensoviel schweren Glastypen, welche einerseits von der Firma Schott & Gen. in Jena einer zweijährigen Dauerverwitterung an der Luft, andererseits in der Reichsanstalt dem geschilderten Eosinverfahren unterworfen wurden. Hier wurden die Beobachtungen an Bruchflächen, dort an geschliffenen Flächen ausgeführt. Die bei der Dauerverwitterung auftretenden Salzbeschläge wurden durch Herrn Dr. Zschimmer mikroskopisch untersucht und ihrer Intensität nach in eine Reihe geordnet. Es ergab sich, daß diese mit wenigen Ausnahmen der Reihenfolge entsprach, welche die Eosinwerte der Wetteralkalität geliefert hatten.

Die an Bruchflächen durch eine kurze Probe festgestellte Wetteralkalität der Glasarten ist also auch maßgebend für die Dauer-Verwitterung der gleichen Glasarten im geschliffenen Zustande, wie sie ausschließlich von der optischen Technik verwendet werden, natürlich mit der Einschränkung, daß es sich nur um die relativen Unterschiede handelt.

Gemäß den Angaben der Tabelle wechselt die Verwitterbarkeit der technischen Glasarten um den tausendfachen Betrag. Dabei ist aber hervorzuheben, daß die stark verwitternden Glasarten (f bis i) in der optischen Praxis nur ausnahmsweise gebraucht und dann mit besonderen Schutzvorrichtungen gegen die Verwitterung versehen werden.

Die Werte der natürlichen Alkalität andererseits bringen den chemischen Angriff der Glasarten durch die ätherische Eosinlösung, welche einen sauren Charakter hat, zum Ausdruck; sie können aber, wie die Tabelle ergibt, nicht zur Ableitung der Verwitterbarkeit dienen. Nur innerhalb jeder Abteilung der Gläser wächst mit deren natürlicher Alkalität häufig auch ihre Verwitterbarkeit. Besonders ist dies bei dem kalkhaltigen Hohlglase zu chemischem Gebrauche der Fall. Bei diesem Glase kann daher auch die einfache Eosinprobe zur annähernden Abschätzung der Güte des Glases dienen. Dagegen würde der Versuch bei stark borsäurehaltigen Glasarten zu Irrtümern führen; man erkennt dies deutlich an den äußerst stark verwitternden Glasarten g, h, i, welche eine auffällig geringe natürliche Alkalität aufweisen. Dies liegt daran, daß neben der Kieselsäure auch die Borsäure dem Alkali gegenüber vorwaltet; eine große Verwitterbarkeit wird dadurch nicht ausgeschlossen, da ja auch die glasartige Borsäure für sich an der Luft sehr leicht durch Wasseraufnahme verwittert.

Will man zwischen haltbaren und mangelhaften Glasarten eine zahlenmäßige Grenze festsetzen, so kann dafür der Wert 30 mg

Jodeosin (pro 1 gm) sowohl bei der natürlichen als bei der Wetteralkalität in Vorschlag kommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch durchgeführt, die chemische Angreifbarkeit beliebiger Glasarten durch kurze alkalimetrische Proben zahlenmäßig zu definieren. Das Verfahren mag betrachtet werden als ein colorimetrischer Ersatz für die früher gebräuchliche Methode von R. Weber<sup>1)</sup>, bei welcher die Angreifbarkeit des Glases an dem in einer Atmosphäre von Salzsäuredämpfen entstehenden Reifbeschlag erkannt wird, und ebenso für den Vorschlag von Zschimmer<sup>2)</sup>, die Angreifbarkeit der Glasarten durch eine abgekürzte intensive Verwitterung bei höherer Temperatur dem Auge kenntlich zu machen.

### III. Die Hydrolyse des Glases.

Die Frage nach der Löslichkeit des Glases mußte bei den Versuchen vielfach berührt werden. Seit Warburgs<sup>3)</sup> Beobachtungen über die Wasserhaut ist es allgemein anerkannt, daß bei der Berührung von Glas mit Wasser Alkali in Lösung und Kieselsäure in den Rückstand geht. Erfahrungsgemäß ist der Rückstand wasserhaltig.

Ausgeschlossen erscheint es, daß der Lösungsvorgang sich auf eine mechanische Extraktion von Alkali aus der Glassubstanz beschränkt. Stets wurde beobachtet, daß die wäßrige Lösung außer Alkali auch andere Glasbestandteile, insbesondere Kieselsäure enthält, welche nach Kohlrausch<sup>4)</sup> primär aus dem Glase in Lösung geht.

Andererseits legt das auffällige Passivwerden des Glases bei längerer Berührung mit Wasser die Annahme nahe, daß an der Grenzzone eine Verstopfung der Glaszugänge durch plastische Niederschläge erfolgt, welche zum Teil aus der Lösung stammen. Die in einzelnen Fällen beobachteten Erscheinungen scheinbarer Quellung würden damit im Einklang stehen.

Bei Flintgläsern hat Kohlrausch<sup>5)</sup> tatsächlich einen zeitlichen Rückgang der Löslichkeit festgestellt, welcher auf der Abscheidung amorpher Niederschläge aus der wäßrigen Lösung beruhte, und in unreinen Lösungen von Wasserglas ist die langsame Abscheidung solcher Niederschläge eine oft beobachtete Erscheinung. Foerster<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> R. Weber, *Dingl. Polyt. Journ.* **17**, 129 [1864]; *Wied. Ann.* **6**, 435 [1879].

<sup>2)</sup> E. Zschimmer, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11**, 629 [1905].

<sup>3)</sup> Warburg und Ihmori, *loc. cit.* [1885].

<sup>4)</sup> Kohlrausch, *diese Berichte* **26**, 2998 [1893].

<sup>5)</sup> Kohlrausch, *diese Berichte* **24**, 3560 [1891].

<sup>6)</sup> Foerster, *Zeitschr. f. anal. Chem.* **33**, 316 [1894].

fand bei der Einwirkung von Wasser auf Flintglas Überzüge von wasserhaltigem Bleisilicat.

Der von mir beschriebene »Rückgang der Alkalität« bei der Verwitterung ergänzt und bestätigt die Beobachtungen von Kohlrausch. Nähere Versuche führten zu der Erkenntnis, daß die Zersetzung von Flintglas (und anderen schweren Glasarten) durch Wasser stufenweise erfolgt, indem an der Berührungszone zunächst eine alkalische Lösung entsteht, welche neben Kieselsäure auch Bleioxyd (Baryt usw.) enthält. Die schon im Glase anzunehmenden Alkali-Salze der hypothetischen komplexen Bleioxyd-Kieselsäure sind bei Gegenwart von Wasser aber unbeständig und werden langsam unter kolloidaler Abscheidung des sauren Anteiles, nämlich der bleioxydhaltigen Kieselsäure, hydrolytisch gespalten.

Der Umfang, in welchem sich ein solches wechselseitiges Lösen und Niederschlagen an der Bildung der wasserhaltigen Mittelschicht beteiligt, ist bei den einzelnen Glasarten wahrscheinlich sehr verschieden; man darf aber annehmen, daß die Erscheinung bei keinem technischen Glase gänzlich fehlt.

Charlottenburg, 24. Juni 1910.

### 335. Ilie J. Pisovschi:

#### Über 1.2-Dimethoxy-phenanthrophenazin.

(Eingegangen am 29. Juni 1910.)

Die nachstehenden Versuche bezweckten die Darstellung eines in 1.2-Stellung des Benzolkerns hydroxylierten Phenanthrophenazins, dessen färberische Eigenschaften im Hinblick auf die Liebermann-v. Kostaneckische Theorie der Beizfärberei ich kennen zu lernen wünschte.

Die Synthese des 1.2-Dioxy-phenanthrophenazins ist mir bisher zwar nicht geglückt, doch möchte ich über die bei diesen Versuchen eingeschlagenen Wege und die erhaltenen Substanzen hier kurz berichten.

Für die Darstellung eines in 1- und 2-Stellung substituierten Phenanthrophenazins mußte zuerst ein 1.2-Dioxy-3.4-phenylendiamin hergestellt werden. Aus diesem sollte sich bei der Kondensation mit Phenanthrenchinon die erwünschte Verbindung ergeben.

Als Ausgangsmaterial für das 1.2-Dioxy-3.4-phenylendiamin wurde das Vanillin benutzt.

Vanillin wurde zuerst nach einem von Pschorr und Sumuleanu<sup>1)</sup> ausgearbeiteten, von mir etwas modifizierten Verfahren in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3405 [1899].