

ordentlich einfache Uebergang der Amidofettsäuren zu Pyridinderivaten hervorgeht. Wir sind gewöhnt, das Piperidin als den Repräsentanten einer besonders scharf abgeschlossenen Körperklasse anzusehen, hier erscheint es uns aber nur als ein ringförmig constituirtes, durch ein Stickstoffatom geschlossenes Derivat der Fettsäure. Von diesem Gesichtspunkt aus lässt sich auch die Bildung des Pyridinringes in den Alkaloiden auf einfache und natürliche Weise verstehen.

### 566. F. Kohlrausch: Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser.

(Eingegangen am 12. December.)

#### 1. Analyse von Glassubstanz, die in kaltem Wasser gelöst ist.

Eine solche scheint für eigentliche Gläser niemals ausgeführt worden zu sein. Die beiden folgenden Beispiele beziehen sich auf Gläser für chemischen Gebrauch mit extrem grossem bezw. kleinem Gehaltsverhältniss von Alkali zu Kieselsäure.

Aus dem elektrischen Leitvermögen der Lösung, nämlich sowohl aus dem Verhältniss desselben zu der gelösten Menge wie aus dem Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen, ergab sich als wahrscheinlich, dass aus einem Glase, welches ungewöhnlich reich an Kieselsäure ist, von der letzteren relativ ausserordentlich viel gelöst wird<sup>1)</sup>, während bei anderen Gläsern, wenn auch keineswegs ausschliesslich, doch relativ viel Alkali in Lösung geht.

Um dies direct zu entscheiden, wurden Glaspulver etwa eine Woche lang mit kaltem Wasser ausgelaugt, dann zum Absitzen ruhig in kohlenstoffreier Umgebung hingestellt. Hr. Schirmacher analysirte die Lösungen.

Sehr lösliches alkalireiches Flaschenglas (No. 5 meiner früheren Mittheilung<sup>2)</sup>). 9 g waren mit 250 g Wasser behandelt worden. 220 g der abgossenen klaren Lösung gaben 124 mg Trockensubstanz, der Gehalt der Lösung betrug also  $c = 560 \text{ mg/l}$ . Das elektrische Leitvermögen der Lösung ( $Hg = 10^{10}$ ) war bei  $18^\circ \text{K} = 1650$ , also ist  $c/k = 0.34$ . Hieraus kann man schliessen, dass ein beträchtlicher Ueberschuss von Alkali gegen Kieselsäure zu erwarten ist. Die (mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ausgeführte) Analyse ergab im Gelösten:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3562; Wied. Ann. 44, 614.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 44, 577.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
in Gewichts-Procenten . . . . .	39	3.2	0.2	57	1.2
in Aequivalent-Procenten . . . . .	40	2.0	0.2	57	0.8

Die Zusammensetzung des Glases selbst war

in Aequivalent-Procenten . . . . .	72	2.1	4.0	20.3	1.3
------------------------------------	----	-----	-----	------	-----

Hiernach ist in dem Gelösten das Alkali etwa dreimal so stark, die Kieselsäure nur etwa halb so stark vertreten wie in dem Glase.

Sehr kieselsäurereiches böhmisches Kaliglas (No. 12 der früheren Mittheilung). 8 g Glaspulver mit 200 g Wasser. Zum vollständigen Absitzen war sechswöchentliches Stehen unter einer filzumbüllten Glocke im ungeheizten Zimmer (8° etwa) nothwendig. Die eine Spur opalisirende Lösung wurde zweimal filtrirt und gab dann aus 143 ccm 61.5 mg Trockensubstanz, d. h. einen Gehalt  $c = 430$  mg/L. Leitvermögen  $k = 270$ , also  $c/k = 1.6$ , woraus auf einen erheblichen Ueberschuss von SiO<sub>2</sub> zu schliessen ist. Die Analyse der Trockensubstanz ergab:

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Alkali <sup>1)</sup>
Gewichts-Procente . . . . .	68	5	24
Aequivalent-Procente . . . . .	76	6	18

Das Glas hatte

Aequivalent-Procente . . . . .	82	7.9	10.3
--------------------------------	----	-----	------

Auch hier ist mehr Alkali und etwas weniger Kieselsäure gelöst, als dem Verhältniss im Glase entspricht; aber der Unterschied ist sehr viel kleiner als bei dem schlechten Flaschenglase. Das Gelöste ist ungefähr ein stärkst-kieselsäurehaltiges Wasserglas. Es bestätigt sich also meine Annahme, dass die Kieselsäure bei der Anwesenheit geringer Mengen von Basen im Glase stark in Lösung geht.

Dass auch verhältnissmässig garnicht so wenig Kalk und vorhin Thonerde in der Lösung gefunden wurde, überrascht im ersten Augenblick. Indessen ist eine Löslichkeit von 3—4 mg, um welche es sich handelt, in 200 g Wasser doch nicht verwunderlich.

Um die von Hrn. Mylius aufgeworfene interessante Frage, wie weit primär nur Alkali gelöst und erst durch das letztere die Kieselsäure nachgezogen wird, durch chemische Analyse zu entscheiden, müsste man in kurzer Zeit hinreichend starke, klare Lösungen erzielen können. Dies wird bei guten Gläsern kaum zu erreichen sein.

Mehr Aussicht auf Erfolg bietet das elektrische Leitungsvermögen der Lösung durch sein eigenthümliches Verhalten gegenüber der Temperatur. Die letztere vermehrt (um 18°) die Leitung von Alkalien in Lösung um etwas weniger als 2 pCt., diejenige von Alkalisilicaten, dagegen, je nach der Menge der Kieselsäure, um 2.2—3 pCt. auf 1°.

<sup>1)</sup> Der Berechnung der Analyse liegt dasselbe Verhältniss (K : Na = 6.3 : 1) zu Grunde, welches im Glase besteht. Eine Trennung wäre zu ungenau ausgefallen.

Findet man also für den Temperatur-Coëfficienten Werthe, die erheblich grösser sind als 2 pCt., so kann man auf die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von  $\text{SiO}_2$  schliessen.

Es ist mir nun nicht gelungen, bei Abgüssen, welche in möglichst kurzer Zeit hergestellt wurden, Temperaturcoëfficienten unter 2.4 pCt. zu erzielen. Von mässig fein zerkleinertem Glase wurden die feinsten Theile zuerst rasch durch vier Auf- und Abgüsse abgeschlämmt, alles innerhalb etwa 4 Minuten; dann gab man einen neuen Aufguss, der nach anfänglichem öfteren Aufschütteln und dann Absitzen des Glases (zusammen etwa 5 Minuten) abgegossen und auf den Temperatureinfluss untersucht wurde. Bei zwei Gläsern mittlerer Güte (No. 1 und 15 der früheren Mittheilung) betrug der letztere 2.6 bezw. 2.7 pCt. Spätere ähnlich erhaltene Abgüsse gaben Zahlen, die bei No. 1 zwischen 2.4 und 2.7 pCt., bei No. 15 zwischen 2.9 und 3.1 pCt. lagen. Die grossen Werthe beziehen sich auf Auslaugungen, welche mehrere Stunden dauerten.

Wenn man hiernach auch nicht entscheiden kann, was in der allerersten Zeit geschieht, so muss man doch schliessen, dass die Kieselsäure nach sehr kurzer Zeit (einige Minuten) bereits erheblich an der Lösung betheiligt ist. Praktisch genommen muss man also sagen, Kieselsäure löst sich sofort mit dem Alkali auf.

## 2. Neue Glassätze aus Jena.

Hr. Schott übersandte freundlichst einige Proben interessanter neuer Gläser aus seinem Laboratorium.

Alkalifreies Glas. Dieses Glas ist also principiell neu: es enthält nur Baryum, Zink, Aluminium, dann Kieselsäure und Borsäure. Es überrascht im Gebläse durch die ausnehmend schwache Färbung; es ist glatt biegsam, allerdings schwerer schmelzbar als mittlere Glasarten. Seine Dichte ist 2.85.

Die beiden, etwas verschiedenen Proben sind nach Aequivalentprocenten zusammengesetzt genähert aus

	BaO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Glas I	12	4.6	3.3	15	65
» II	12	3.7	3.7	13	68

Jenaer »Gerätheglas«. Es ist dies das in neuester Zeit in Gestalt von Kochflaschen und Bechergläsern in den Handel gebrachte Glas, welches besonders auch gegen Temperaturänderungen wenig empfindlich sein soll.

Um sie mit anderen Gläsern vergleichen zu können, wurden diese Sorten gerade so behandelt, wie meine früheren Beispiele; nämlich es wurde ganz fein zerriebenes Pulver mit der 100fachen Wassermenge geschüttelt und das Leitvermögen der nach und nach entstehenden Lösung (bei 18°; immer  $\text{Hg} = 10^{10}$  gesetzt) bestimmt. Hr. Mac Gregory machte einen Theil dieser Beobachtungen.

Ich setze zum Vergleich die unter denselben Umständen von einigen charakteristischen, bezüglich ihrer Zusammensetzung in meiner früheren Mittheilung nachzusehenden Gläsern bewirkten Leitvermögen daneben.<sup>1)</sup>

Nach	Alkalifreies Glas		Gerätheglas G	Schlechtes Flaschenglas		Geh- berger Glas No. 11	Jenaer Therm.- Glas No. 7	Böh- misches Kaliglas No. 12
	I	II		No. 5	No. 4			
2 Min.	9	6	22	120	35	55	46	33
1 Stunde	14	11	26	260	44	71	62	41
1 Tag	18	16	33	580	77	104	88	75
6 Tagen	22	18	38	850	99	130	111	97
60 Tagen	(29)	(22)	(die letzte Zeit ruhig gestanden)					

Ein erneuter Wasseraufguss erhielt in:

1 Woche		7		570	30	36	34	42
---------	--	---	--	-----	----	----	----	----

Erwähnt mag hierbei werden, dass die ausgelaugten Pulver des alkalifreien Glases nach längerem Stehen eine sehr feste Kruste am Boden bildeten, so dass die Erklärung des Zusammenbackens durch Alkali jedenfalls nicht immer zutrifft.

Nach obiger Reaction auf das Leitvermögen beurtheilt, sind also die neuen Sorten den älteren weit überlegen, das Gerätheglas 3 mal, das alkalifreie 5 mal. Glas II ist noch weniger löslich als I, was nach seinem geringeren Gehalte an Borsäure von vornherein wahrscheinlich war. Denn die letztere wird bei der Löslichkeit hauptsächlich mit-  
spielen.

Ist nun in dem Gelösten verhältnissmässig viel Borsäure enthalten, welche bekanntlich<sup>2)</sup> dem Wasser ein geringes Leitvermögen mittheilt, so war freilich zu erwarten, dass die gelösten Mengen sich nicht so günstig darstellen werden, wie die Leitvermögen. Dies bestätigt sich. Neben die nach 2 Monaten Stehens aus den Lösungen der alkalifreien Gläser erhaltenen Mengen Trockensubstanz werden diejenigen der übrigen Gläser nach 2 Wochen gesetzt, alle auf den Gehalt von 1 Liter berechnet.

Glas I	II	G	No. 5.	4.	11.	7.	12.
85	57	(72) <sup>3)</sup>	1200	220	150	100	260 mg/L.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3565. Wied. Ann. 44, 594, 1891. Auf letzteren Aufsatz beziehen sich die überschriebenen Nummern der Gläser.

<sup>2)</sup> Bock, Wied. Ann. 30, 631, 1887.

<sup>3)</sup> Diese Zahl für das »Gerätheglas« ist aus dem nach 6 Tage entstandenen Leitvermögen berechnet unter der Annahme, dass dieses zu der gelösten Menge hier in demselben Verhältniss steht, wie für heiss hergestellte Lösungen weiter unten (folg. Seite) gefunden wird.

Immerhin sind auch diese Resultate für die neuen Gläser günstig, besonders wenn man bedenkt, dass von dem Jenaer Thermometerglase, welches, der gelösten Menge nach, den neuen Gläsern am nächsten steht, relativ viel Alkali in Lösung gegangen ist. Letzteres wird aber für die meisten Zwecke nachtheiliger sein als die Borsäure des alkalifreien Glases.

Haltbarkeit von Wasser in Fläschchen aus Jenaer Gerätheglas. Zwei neue Fläschchen wurden etwa eine Viertelstunde mit Wasser gespült, dann mit sehr reinem Wasser ( $k = 1$ ) gefüllt und blieben bei Zimmertemperatur lose bedeckt stehen. Der Zuwachs des Leitvermögens betrug

	nach	2	7	23	62	200 Tagen
1. Flasche	+ 0.06	0.17	0.20	0.23	0.23	0.35
2. »	+ 0.02	0.04	0.06	0.14	0.14	0.30

Dies bedeutet, nach den weiter unten angegebenen Resultaten beurtheilt, für die untere Flasche eine von 1 qdm abgegebene Menge Glassubstanz in mg

0.005	0.01	0.014	0.031	0.066 mg/qdm
-------	------	-------	-------	--------------

Diese Mengen sind noch zweimal kleiner, als bei der besten mir bisher vorgekommenen Flasche, welche letztere obendrein schon lange in Gebrauch gewesen war.

»Gerätheglas« in höherer Temperatur. Natürlich steigt hier die Löslichkeit relativ erheblich, aber im Vergleich mit anderen Gläsern doch weniger stark. Das Glaspulver unter Wasser 3 Stunden auf  $60^{\circ}$  gewärmt, bewirkte das Leitvermögen  $k_{18} = 46$ , dann 4 Stunden auf  $93^{\circ}$  gewesen, 108. Eindampfen der letzteren Lösung nach dem Abklären gab  $c = 194$  mg/Liter, also  $c/k = 1.8$ . Die Substanz war kaum hygroskopisch. Sie enthält jedenfalls Alkali nur in geringen Mengen, was auch die diesbezügliche, von der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführte Bestimmung ergeben hat.

Ein Fläschchen mit Wasser wurde erwärmt, zuerst 16 Stunden auf  $50-60^{\circ}$ ; es waren abgegeben 0.2 mg vom qdm. Weitere zwei-stündige Erwärmung auf  $100^{\circ}$  steigerte diese Zahl auf 0.8 mg/qdm. Zwei frische Füllungen wurden dann die erste 11 Stunden auf  $100^{\circ}$ , die zweite 24 Stunden auf  $94^{\circ}$  gehalten. Jedesmal kam etwa 0.8 mg/qdm heraus <sup>1)</sup>.

Diese Ergebnisse sind ebenfalls erheblich besser als bei anderen mir bekannten Gläsern.

### 3. Elektrische Isolation von Gläsern.

Dass schlechte Gläser schlecht isoliren, ist eine altbekannte Thatsache; dass es die Faraday'sche Wasserhaut ist, welche im

<sup>1)</sup> Ueber die Ableitung dieser Zahlen vergl. die frühere Anmerkung.

Zusammenhänge mit dem Alkali dies bewirkt, haben Warburg und Ihmori eingehend ausgeführt<sup>1)</sup>. Ich will dem nur hinzufügen, wie sich die Gläser nach dieser Reaction sortiren. Dieselben seien einige Zeit gewässert, mit destillirtem Wasser gespült und an der Sonne, am Ofen oder dergl. getrocknet. Im ersten Anfang isoliren dann alle gut; nach einiger Zeit aber treten bedeutende Unterschiede auf. Ganz schlechte Gläser sind dann daran zu erkennen, dass sie ein Goldblatt-Elektroskop bei einer Luftfeuchtigkeit von 50—60 pCt. fast momentan, bei 40—50 pCt. in kurzer Zeit (etwa 1 bis 2 sec.) entladen. Bei mittleren Gläsern, auch Bleikrystall- und Jen. Thermometerglas verschieben sich diese Zustände auf 70—80 bezw. 60 bis 70 pCt. Gehlberger Glas isolirte bis 40 pCt. vollkommen, bei 60 pCt. noch recht gut und entlud selbst bei 80 pCt. erst in einigen Sekunden. Bei böhmischem Kaliglas, welches wenigstens bezüglich der gelösten Alkalimenge zu den guten Gläsern zu rechnen ist, traten die ersten Spuren der Leitung oberhalb 50 pCt. ein und bis 75 pCt. war die Isolation noch eine recht gute. Obenan stand das Jenaer alkalifreie Glas, welches bis über 60 pCt. vollkommen und selbst bei 80 pCt. noch recht gut isolirte.

Es wäre recht zu wünschen, dass das letztgenannte Glas wenigstens für einige Zwecke im Handel zugänglich gemacht würde.

Strassburg, 10. December 1893.

### 567. Paul Duden: Ueber das Dinitromethan.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. December.)

Von den Nitrosubstitutionsproducten der Fettreihe ist das Dinitromethan bisher in freiem Zustand nicht bekannt geworden.

Nach den Angaben Chancel's<sup>2)</sup> entsteht zwar bei der Destillation von Aceton mit concentrirter Salpetersäure eine ölige, leicht zersetzliche Säure, der er auf Grund der Analyse des Silbersalzes die Formel des Dinitromethans beilegt. Diese Angabe ist indess, wohl wegen ihrer Unbestimmtheit, nicht in die chemischen Handbücher aufgenommen worden<sup>3)</sup>. Auch haben neuere Forscher<sup>4)</sup> die Einwirkung

<sup>1)</sup> Warburg und Ihmori, Wiedem. Ann. 27, 481, 1886.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 86, 1405 und Jahresbericht für 1878, 694.

<sup>3)</sup> Vergl. Beilstein's Handbuch III. Aufl. 1, 203. Siehe auch diese Berichte 25, 2635.

<sup>4)</sup> Behrend und Schmitz, Ann. d. Chem. 277, 314; Hell und Kitzrowsky, diese Berichte 24, 979.