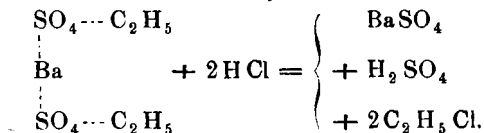


diesen Thatsachen, dass das wasserhaltige Bariumäthylsulfat schon bei einer Temperatur unter 80° durch gasförmige Salzsäure vollständig zersetzt wird in freie Schwefelsäure, Bariumsulfat und Chloräthyl:



Auch das längere Zeit bei 80° getrocknete Salz zerfällt unter denselben Bedingungen vollständig.

Wageningen, Laborat. der k. holl. Reichsversuchsstation.

Correspondenzen.

506. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Dingler's Journal (Bd. 229, Heft 1. 2) ist zunächst eine interessante Zusammenstellung aller bis jetzt gemachten Erfahrungen über das Hartglas gegeben.

Hr. R. Müncke beschreibt eine Kalklichtlampe.

Die HH. Knapp und P. Ebell haben eine grosse Reihe von Versuchen über die Bildung des Ultramarins angestellt und gelangen auf Grund dieser Versuche zu folgenden Schlüssen: 1) Die Gewichtsverhältnisse der Mischungsbestandtheile sind nicht fest bestimmt, sondern können in weiten Grenzen variirt werden. 2) Die Thonerde und die Kieselsäure müssen durch den Glühprocess aufgeschlossen werden und es muss der Zusatz von Soda gross genug sein, um bei dieser Aufschliessung neben den Silicaten noch Schwefelnatrium bilden zu können. Das Glühen der Masse behufs Aufschliessung (Bildung der Ultramarinmutter) darf nicht so hoch gesteigert werden, dass Sinterung oder gar Schmelzung eintritt. 3) Die Bildung von Schwefelaluminium findet beim Glühen nicht statt. 4) Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind keine integrierenden Bestandtheile des Ultramarins. 5) Zur Entstehung der Ultramarinmutter ist stundenlanges Glühen erforderlich und ihre Umwandlung in Blau erfolgt durch Einwirkung von Säureanhydriden bei mässiger Glühhitze.

Hr. Eder bespricht in einer Abhandlung über die Gerbstoffbestimmung im Thee die verschiedenen Methoden der Gerbstoffbestimmung und giebt nach seinen Versuchen der Methode von Fleck, den Gerbstoff mittelst Kupferacetat zu bestimmen, den Vorzug. Er führt die Bestimmung in der Weise aus, dass er den Thee dreimal mit heissem

Wasser auszieht, kochend heiss mit überschüssiger Kupferacetatlösung fällt, den Niederschlag nach dem Auswaschen mit heissem Wasser einäsbert, und das Kupfer im Tiegel entweder mittelst Salpetersäure oxydirt und durch Glühen als Kupferoxyd, oder mit Schwefel gemengt als Kupfersulfür bestimmt.

Nach seinen Versuchen entspricht 1 g CuO oder Cu₂S 1.3061 g Tannin.

Ferner ist die zuerst von de Vrij angegebene Methode der Darstellung von Bromäthyl aus Bromkalium oder Bromnatrium mittelst Aethylschwefelsäure genau beschrieben. Das völlig trockene grobkörnige Bromid (1 Th.) wird in einem mit Steigrohr und Thermometer versehenen Gefäss mit einem Gemisch von 1 Th. Weingeist von 90 pCt., 2 Th. conc. Schwefelsäure und etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Th. Wasser übergossen und langsam bei Kaliumsalz auf 90—100°, bei Natriumsalz auf 100—110° und gegen Ende der Operation auf 125—130° erhitzt. Das Bromäthyl wird unter Wasser aufgefangen. Es ist stets mit etwas Aether verunreinigt, namentlich die letzten Portionen des Destillats. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Im Journ. für pract. Chemie (No. 11—14) befindet sich eine längere Abhandlung von J. Thomsen „Thermochemische Untersuchungen über die Constitution der wasserhaltigen Salze“, welche sich nicht im Auszuge wiedergeben lässt.

Hr. E. Dittrich hat mit Hilfe der Kolbe'schen Reaction durch Erhitzen von chloräthylsulfonsaurem Silber oder besser von chloräthylsulfonsaurem Methylamin mit Methylamin das Methyltaurin dargestellt:

$$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{H}_2\text{N} = \text{CH}_2(\text{NHCH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{HCl}.$$

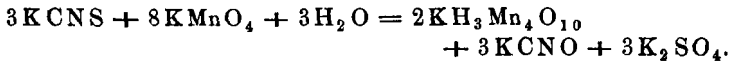
Dasselbe krystallisirt in grossen, harten, glasglänzenden asymmetrischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether und schmilzt bei 241—242°. Es reagirt deutlich sauer, scheint aber weder mit Basen noch mit Säuren Verbindungen einzugehen. Durch salpetrige Säure geht es in Isäthionsäure über. Mit Cyanamid vereinigt es sich zu Methyltaurocyamin C₄H₁₁N₃SO₃, welches mit 1 Mol. Wasser in grossen, glasglänzenden, monosymmetrischen Prismen krystallisirt, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Aether löslich ist und bei 285° ohne zu schmelzen sich bräunt. Im Excicator verwittert es. Mit Säuren scheint es sich nicht zu verbinden.

Auch das Taurin verbindet sich mit Cyanamid zu Taurocyamin C₃H₉N₃SO₃, welches in kleinen, harten, hexagonalen Prismen krystallisirt, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether ist und bei 224—226° schmilzt.

Die HH. Th. Morawski und J. Stingl haben die Manganverbindung näher untersucht, welche bei der Oxydation verschiedener

Substanzen mittelst Kaliumpermanganat bei Ausschluss einer freien Mineralsäure entsteht. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$.

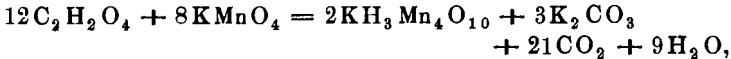
Bei der Oxydation von Rhodankalium mit Kaliumpermanganat in neutralen Lösungen entsteht schwefelsaures Kalium, cyansaures Kalium und als Niederschlag die Verbindung $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ und zwar werden zur Oxydation von 3 Mol. KCNS 8 Mol. KMnO_4 gebraucht, so dass die Reaction nach der Gleichung verläuft:



Bei der Oxydation des Weingeistes entsteht essigsäures Kalium und die Reaktionsgleichung ist:



Für Oxalsäure, welche Kohlensäure und Kaliumcarbonat liefert, ist die Gleichung:



Glycerin wird völlig in Kohlensäure und Carbonat verwandelt und für $13\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ sind 56KMnO_4 erforderlich. Sowohl die bei der Oxydation entstandenen Produkte als auch die Mengenverhältnisse der zu oxydierenden Substanzen zum Oxydationsmittel wurden quantitativ festgestellt. Das Kaliumpermanganat giebt demnach $\frac{3}{8}$ seines Sauerstoffs ab, sobald keine freien Säuren zugegen sind und es entsteht nicht Mangansuperoxydhydrat, sondern $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. Die HH. Morawski und Stingl sind deshalb geneigt anzunehmen, dass dem Kaliumpermanganat die Molekularformel $\text{K}_4\text{Mn}_4\text{O}_{16}$ zukomme, dass ein solches Molekül 3 Moleküle Sauerstoff lose gebunden enthalte und dass auch die von Rammelsberg beschriebene, durch Glühen des Permanganats gewonnene Verbindung $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (vergl. Ber. 8, 232) nichts anderes sei als $\text{K}_4\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. Denn die durch Zersetzen derselben mit Wasser zu erhaltende Substanz, welcher Rammelsberg die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Mn}_5\text{O}_{11}$ zuschrieb, ist nichts anderes als $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$.

In der Verbindung $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ lässt sich das Kalium auch durch andere Metalle austauschen, so entsteht beim Kochen derselben mit Chlorbarium die Verbindung $\text{Ba}(\text{H}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10})_2$, mit Silbernitrat die Verbindung $\text{AgH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$.

Endlich entsteht bei der Einwirkung von Manganchlorür auf Kaliumpermanganat neben Chlorkalium und Salzsäure die Verbindung $\text{H}_4\text{Mn}_3\text{O}_8$, und zwar werden 2KMnO_4 durch 3MnCl_2 zersetzt. Die Autoren benutzen diese Zersetzung zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans.

Dieselben Herren haben eine kleine Modification an dem von Bunsen empfohlenen kleinen Apparat zur Braunsteinbestimmung mittelst der jodometrischen Methode angebracht.

Hr. J. Barbieri hat die Methoden der Eiweissbestimmung in Pflanzensamen von Ritthausen (Extrahiren mit sehr verdünnter Kalilauge und Fällen des Extracts mit verdünnter Essigsäure) und von Weyl (Extrahiren mit 10 procentiger Kochsalzlösung und Fällen des Myosins durch Sättigen mit Steinsalz und des Vitellins durch kohlenensäurehaltiges Wasser) mit einander verglichen und die Proteinstoffe der Kürbissamen nach beiden Methoden bestimmt. Hr. Barbieri hat gefunden, dass, abgesehen davon, dass nach der Methode von Weyl das Myosin vom Vitellin zu trennen ist, die Methode von Ritthausen eine Eiweisssubstanz von derselben Zusammensetzung liefert, wie die von Weyl, wenn man bei 4—8° schnell arbeitet, dass daher die Zersetzung der Albumine durch sehr verdünnte Kalilauge nur sehr langsam erfolge.

Hr. v. Perger beschreibt in einer ausführlichen Abhandlung Derivate des Anthrachinons. Monoxyanthrachinon liefert beim Erhitzen mit Ammoniak kein Amidoprodukt. Alizarin dagegen liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 130° das bereits von Liebermann und Troschke auf dieselbe Weise erhaltene Amidooxyanthrachinon $C_{14}H_6O_2 \cdot OH \cdot NH_2$, neben diesem jedoch in geringe Menge eine neue, in Barytwasser sehr schwer lösliche isomere Verbindung. Durch Erhitzen von Alizarin mit conc. Ammoniak auf 200° konnte Hr. v. Perger eine ganze Anzahl von Produkte gewinnen, die er durch ihre verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten und ihre Farbenreactionen von einander trennen konnte. Das Reactionsprodukt ist nämlich nur zum Theil in Ammoniak löslich, ebenso ist der in Ammoniak unlösliche Antheil nur theilweise in Weingeist löslich. Von diesen verschiedenen Produkten bildet sich das eine oder das andere in grösserer Menge, je nachdem der Ueberschuss von Ammoniak grösser oder kleiner gewählt wird.

Das in Ammoniak lösliche Produkt ist theilweise in Barytwasser löslich, und es konnte diese lösliche Verbindung als das von Liebermann und Troschke kennen gelehrte α -Alizarinamid oder Amidooxyanthrachinon erkannt werden. Das in Barytwasser unlösliche oder vielmehr sehr schwer lösliche Produkt ist β -Alizarinamid oder Amidoerythrooxyanthrachinon $C_{14}H_6O_2(OH) \cdot NH_2$. Dasselbe ist ein chromrothes Pulver, welches aus Weingeist in braunen Nadeln krystallisirt und bei 150—153° zu sublimiren beginnt. Es ist in Weingeist mit rothbrauner, in Aether mit gelbbrauner, in conc. Salzsäure mit gelber, in conc. Schwefelsäure mit braungelber Farbe löslich. Seine Salze sind sehr schwer löslich. In der Kalischmelze giebt es Alizarin.

Die Acetylverbindung des α -Alizarinamids bildet gelbe, bei 170° schmelzende Nadeln, die in Alkalien mit braungelber Farbe sich lösen und beim Kochen mit Alkalien unter Abspaltung der Acetylgruppe zersetzt werden. Die Acetylverbindung des β -Alizarinamids bildet braungelbe, bei 242° schmelzende Nadeln, die in Aetzalkalien beim Kochen sich schwer mit violetter Farbe lösen.

Von den in Weingeist löslichen Produkten ist das eine mit indigblauer, das andere mit violettrother Farbe löslich. Nur das erstere konnte genauer untersucht werden, es ist Diamidoanthrachinon oder Alizarindiamid $C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$, verschieden von der von Böttger und Petersen durch Reduction des Dinitroanthrachinons erhaltenen Substanz. Es bildet aus Weingeist krystallisirt dunkelgefärbte Nadeln, die in Eisessig mit blauer Farbe sich lösen und daraus durch Wasser in dunkelblauen goldglänzenden Flocken gefällt werden. In conc. Salzsäure ist es mit brauner, in conc. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löslich, ohne Veränderung zu erleiden. Durch salpetrige Säure wird es in weingeistiger Lösung in β -Alizarinamid verwandelt. Dieselbe Zersetzung erleidet es durch anhaltendes Kochen mit wässerigen Alkalien.

Der in Weingeist mit violetter Farbe lösliche Körper konnte seiner geringen Menge wegen nicht eingehender studirt werden.

Die in Weingeist unlösliche und nur in conc. Schwefelsäure lösliche Verbindung betrachtet Hr. Perger nach seinen Analysen als Condensationsprodukt des Diamidoanthrachinons $(C_{14}H_6O_2NH_2)_2NH$.

Hr v. Perger hat ferner aus den beiden bekannten Anthrachinondisulfonsäuren die Oxyanthrachinonsulfonsäuren dargestellt, um den Uebergang derselben in die entsprechenden Isopurpurine zu studiren. Er hat ferner gefunden, dass beim Erhitzen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren entstehen, von denen die eine in weit überwiegender Menge sich bildend die von Gräbe und Liebermann beschriebene Alizarinsulfonsäure ist, sich in Wasser leicht löst und beim Schmelzen mit Kali sich zersetzt ohne Alizarin zu liefern, die andere, Alizarinpurpursulfonsäure genannt, schwer löslich in kaltem Wasser ist und beim Schmelzen mit Kali Purpurin liefert, und dass ausserdem ein dritter Körper erzeugt wird, der schon beim Kochen mit Wasser sich zersetzt und Alizarin regenerirt.

Oxyanthrachinon liefert eine Sulfonsäure, die in der Kalischmelze sich zersetzt ohne einen Farbstoff zu liefern. Ebenso verhält sich die aus Erythrooxyanthrachinon dargestellte Sulfonsäure. Endlich wurde auch aus den beiden Amidooxyanthrachinonen die Sulfonsäuren dargestellt. Sie liefern in weingeistiger Lösung mit salpetriger Säure zwei Oxyanthrachinonsulfonsäuren, die sich als identisch mit den direct aus den Oxyanthrachinonen darstellbaren Säuren erwiesen. In der Kalischmelze verhielten sie sich wie die Oxyanthrachinonsulfon-

säuren. Hr. v. Perger knüpft an diese Resultate eingehende theoretische Betrachtungen über die Bildung von Farbstoffen aus Anthrachinon.

Die HH. R. Schmitt und O. Mittenzwey haben gefunden, dass Mercaptan auf Diazverbindungen erst bei hoher Temperatur einwirkt (bei 170°) und dass hierbei unter Ersetzung des Stickstoffs durch Wasserstoff Aethyldisulfid entsteht. Es werden demnach die beiden H von zwei Mol. Mercaptan geliefert.

Hr. R. Schmitt hat bekanntlich früher die Beobachtung gemacht, dass Chlorkalk salzsaures Paramidophenol in quantitativer Weise in Dichlorazophenol umwandeln. Es ist ihm jetzt gelungen, auch das Anilin durch Chlorkalk in Azobenzol überzuführen. Das Anilin muss wegen der Heftigkeit der Reaction mit 4 Vol. Chloroform verdünnt sein. Man reibt zweckmässig den Chlorkalk (2 Atome wirksames Cl auf ein Anilin enthaltend) mit der Hälfte des Chloroforms zusammen und setzt das mit der anderen Hälfte Chloroform vermischte Anilin zu. Durch die Reactionswärme destillirt das Chloroform fast vollständig ab und wenn nicht mehr als 100 ccm Anilin auf einmal in Arbeit genommen werden, in durchaus nicht stürmischer Weise. Das Azobenzol kann man dann aus dem Rückstande abdestilliren. In gleicher Weise kann man Toluidin in Azotoluol überführen.

Die HH. R. Schmitt und R. Möhlau theilen schliesslich mit, dass Paranitrophenetol in weingeistiger Lösung durch Natriumamalgam in Parazophenetol übergeführt wird, dass dagegen Orthonitrophenetol durch dasselbe Mittel in Azoxy- und Azophenetol verwandelt wird. Durch Schwefelammonium wird das Orthoazophenetol (nicht aber das Parazophenetol) leicht zu der Hydrazoverbindung reducirt, welche durch Salzsäure in das Diamidodiphenetol sich verwandelt.

507. G. Wagner, aus St. Petersburg, am 10./22. October 1878.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 5./17. October 1878.

Hr. Latschinoff theilt für Hrn. W. Walitzky über einige Derivate des Gehirncholesterins mit. Während siedendes Anilin auf Cholesterinchlorid nicht einwirkt, entsteht beim Erhitzen dieser Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren während 6—12 Stunden auf 180° Cholesterilanilin ($C_{25}H_{41} \cdot C_6H_5NH$). Diese Base wird aus der ätherischen Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt, schmilzt bei 187° und löst sich nicht besonders leicht in Aether und siedendem Alkohol, besser in kochendem Xylol und am leichtesten in Schwefelkohlenstoff, aus dem sie, bei langsamer Verdunstung der Lösung, in