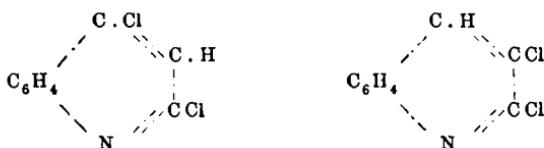
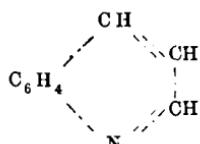


Beweis geliefert, dass dasselbe an dem Kohlenstoff der Seitenkette sich befindet. Es ist also auch kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass das zweite Chloratom in dem sich ganz ähnlich verhaltenden Dichlorchinolin im Benzol enthalten sein sollte.

Die Bildung des Dichlorchinolins lässt sich nun in 3 verschiedene Reaktionen zerlegen; Bildung eines Imidchlorids; Ersatz eines Wasserstoffatoms der Seitenkette durch Chlor und Entziehung von 2 Wasserstoffatomen. Hieraus ergeben sich 2 Formeln als der einfachste Ausdruck für das Dichlorchinolin:



und für das Chinolin:



Der Seitenring des Chinolins, welcher inclusive des darin enthaltenen Kohlenstoffatomaars des Benzols dem Pyridin entspricht, besteht aus 5 Atomen Kohlenstoff und einem Atom Stickstoff. Es wird nun von höchstem Interesse sein, zu untersuchen, ob es durch Anwendung eines Homologen des Hydrocarbostyrls gelingt Chinoline zu erzeugen, welche einen aus mehr als 6 Stücken bestehenden einfachen Ring enthalten. Es ist dies eine Frage von ähnlicher Bedeutung, wie die, ob es benzolähnliche, einfache Ringe giebt, welche mehr als 6 Atome Kohlenstoff enthalten.

Schliesslich sage ich Hrn. O. R. Jackson meinen besten Dank für den Eifer, mit welchem er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat.

327. A. Rinne: Zur Kenntniss des Ultramarins. (Eingegangen am 4. Juli.)

Bei früheren Versuchen, welche ich in der hiesigen Fabrik ausgeführt habe, ist es mir vorgekommen, dass beim Brennen des Ultramarins aus einem und demselben Mischungsgemenge die verschiedensten Farben — vom Grün bis zum tiefsten Blau — entstanden waren. Sortirt man diese Farben, wäscht sie so gut wie möglich aus und bestimmt in dem Waschwasser das Natriumsulfat, welches durch Oxydation aus dem angewandten Schwefelnatrium ent-

standen ist, so findet man bei zunehmender Bläbung einen wachsenden Gehalt von schwefelsaurem Salz. Es wurde z. B. gefunden ¹⁾:

Grün	→			Blau
I	II	III	IV	
$\text{SO}_4 \text{Na}_2$	2.41 pCt.	4.08 pCt.	5.23 pCt.	6.87 pCt.

Bei einem anderen Versuche wurden die verschiedenen Farben selbst der Untersuchung unterzogen von dem Gesichtspunkte ausgehend, dass das Schwefelnatrium, welches nicht durch Oxydation ausgetreten, in denselben noch enthalten sein müsse. In den sortirten und ausgewaschenen Farben, welche ebenfalls aus ein und demselben Mischungsgemenge getrennt waren, wurde nun zwar das Schwefelnatrium nicht als solches bestimmt, sondern der Einfachheit wegen — da es ja nur auf relative Zahlen ankam — der aus demselben bei der Zersetzung mit Säuren entweichende Schwefelwasserstoff.

Es wurde gefunden an Schwefel in Schwefelwasserstoff:

Grün	→			Blau	Röthlichblau
I	II	III	IV	V	
S	1.96 pCt.	0.82 pCt.	0.48 pCt.	0.22 pCt.	0.12 pCt.

Wie man sieht, und wie zu erwarten war, nimmt der Gehalt an Schwefelnatrium bei zunehmender Bläbung ab. Es folgt nun aber aus den beiden correspondirenden Bestimmungsreihen, dass der Uebergang des grünen Ultramarins zum blauen von einer Oxydation des Schwefelnatriums bedingt ist. Es folgt ferner, dass das Schwefelnatrium als solches in den betreffenden Farben vorhanden ist und nicht etwa der Schwefel mit dem Aluminium in Verbindung gedacht werden kann. Wäre letzteres wirklich der Fall gewesen, so hätten beide Elemente auch zusammen austreten müssen. Ist aber das Schwefelnatrium als solches vorhanden, so gelangt man zu dem weiteren Schluss, dass das Ultramarin selbst keine wahre chemische Verbindung ist, sondern ein Natriumaluminiumsilicat, in welchem das Schwefelnatrium mechanisch gelöst ist. Die grosse Leichtigkeit, mit der der Austritt der letzteren erfolgt, spricht ebenfalls dafür ²⁾.

Wie nun die Schwefelwasserstoffbestimmung V (Röthlichblau) zeigt, ist der Gehalt an Schwefelnatrium in dieser Farbe so gering geworden, dass man auf den ersten Blick meinen sollte, das Schwefelnatrium sei nun nahezu vollständig oxydiert und eine weitere Oxydation nicht gut möglich. Dieses beruht jedoch auf Täuschung.

¹⁾ Ich habe derartige Bestimmungsreihen häufiger gemacht und greife nur eine als Belag heraus.

Auf die absoluten Zahlen kommt es hierbei nicht an, sondern vielmehr auf das Verhältniss derselben zu einander, durch welches zugleich der Farbenübergang markirt wird. Die absoluten Zahlen sind in erster Linie abhängig von der Menge des angewandten Schwefelnatriums, welches bekanntlich in weiten Grenzen schwanken kann.

²⁾ Auch die Aufnahme des Schwefelnatriums von dem Silicat geschieht nicht nach atomistischen Verhältnissen, sondern richtet sich lediglich nach der dargebotenen Menge des ersteren.

Schon lange ist von anderen Chemikern nachgewiesen worden, dass im Ultramarin auch Sauerstoffsäuren des Schwefels (unterschweflige, sowie schweflige Säure) resp. deren Salze enthalten sind. Die selben sind natürlich ebenso wie das Sulfat aus dem Schwefelnatrium durch Oxydation entstanden und werden, wie auch zum Theil jenes, von dem Silicat festgehalten. Je mehr nun Farben einer geeigneten Oxydation unterworfen werden, wobei dieselben einen stets röthlicher werdenden Ton annehmen, eine desto grössere Menge Sauerstoffsäuren müssen sich in denselben anhäufen, wovon man sich durch einfache Reactionen überzeugen kann. Uebergiesst man ein stark röthliches Blau oder besser noch Nürnberger Violet oder Rosa mit verdünnter Salzsäure, so entwickelt sich gar kein Schwefelwasserstoff, hingegen tritt der bekannte erstickende Geruch der schwefligen Säure auf. Die Menge des vorhandenen Schwefelnatriums in diesen durch stärkere Oxydation erzeugten Ultramarinen ist eine so geringe geworden, dass der sich aus ihm entwickelnde Schwefelwasserstoff sofort durch die gleichzeitig freiwerdenden Sauerstoffsäuren zerlegt wird und sogar letztere noch im Ueberschuss vorhanden sind. Die Bestimmung V (Röthlichblau) thut also nicht etwa dar, dass überhaupt kein oxydationsfähiges Schwefelnatrium vorhanden sei, sondern dass die Mengen des Schwefelmetalls und der Sauerstoffsäuren in dem Verhältniss stehen, dass der bei der Zersetzung durch Säuren aus ersterem sich entwickelnde Schwefelwasserstoff durch letztere nahezu vollständig zerlegt wird. Der Uebergang der einzelnen Farbtöne in einander beruht also auf einer Umwandlung des Schwefelnatriums in Salze oder Sauerstoffsäuren des Schwefels.

Die Wirkung der freien Kieselsäure bei der Bereitung des säurebeständigen Ultramarins ist folgendermaassen aufzufassen. Die freie Kieselsäure bildet mit der sich im Mischungsgemenge befindenden Soda Wasserglas, welches ebenfalls in das bei Glühhitze entstehende Natriumaluminiumsilicat eindriegt. Hierdurch wird den entstehenden Farben ein mehr glasartiger Charakter verliehen, durch welchen Umstand der Angriff freier Säuren mehr oder weniger erschwert wird. Diese Art Ultramarine haben einen hohen Schwefelgehalt und in Folge dessen einen „satten“ Farbenton. Eine besondere Klassificirung dieser Farben ist nicht nöthig.

Beim Zusammenfassen obiger Gesichtspunkte lässt sich der Körper Ultramarin so definiren: Das Ultramarin ist ein Natriumaluminumsilicat, welches je nach Farbenton ein wechselndes Gemenge von Schwefelnatrium und Sauerstoffsalzen des Schwefels gelöst enthält.

Wenn nun auch aus Vorstehendem noch nicht mit absoluter Sicherheit das Wesen des Ultramarins ergründet ist, so habe ich den-

noch geglaubt, diesen Bericht erstatten zu müssen, weil ich ihn erstens für einen kleinen Beitrag zur Kenntniß des Ultramarins halte, und zweitens mir der angedeutete Weg der Untersuchung geeignet erscheint, um zum Ziele zu gelangen. Es gehören hierzu jedoch viele quantitative Analysen sowohl der aus demselben Mischungsverhältniss erhaltenen Farben selbst, in's Besondere der Schwefelverbindungen, welche ich theilweise ganz vernachlässigt habe, als auch der Nebenprodukte, welche durch Auswaschen entfernt werden können. Das Feld der Untersuchung in dieser Richtung gebe ich frei.

Ruhrort, 3. Juli 1879.

328. W. Suida: Ueber das Isatin und seine Derivate.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 4. Juli.)

In Ergänzung meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand¹⁾ habe ich noch das Dioxindol und das Oxindol in den Bereich meiner Versuche gezogen. Vom Dioxindol ausgehend, musste ich nach den gemachten Erfahrungen, durch Einführung der Acetylgruppe und Behandeln dieses Acetylnderivates mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure zu der schon von mir durch Reduction der Acetyl-isatinsäure erhaltenen Acetylhydridinsäure gelangen.

Andererseits musste ich vom Oxindol ausgehend, durch gleiche Behandlung zu einer Acetylorthoamidophenylessigsäure gelangen.

Die erste Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt, die zweite nicht ganz zweifellos durch denselben hingestellt.

Acetyldioxindol.

Die Einführung der Acetylgruppe in das Dioxindol gelingt leicht, sobald man genau berechnete Mengen der erforderlichen Substanzen nimmt. Erhitzt man diese Mengen von Dioxindol und Essigsäure-anhydrid im Oelbade auf 140° eine Stunde hindurch, und lässt hernach erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids mit Alkohol wird der Rückstand in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Beim lang-samen Verdunsten der wässerigen Lösung scheiden sich farblose, kurze, prismatische Krystalle aus.

Die mehrmals aus Wasser umkrystallisierte Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₉ NO ₃
C	62.49 pCt.	62.82 pCt.
H	4.80 -	4.71 -

¹⁾ Diese Berichte XI, 584.