

zweite nach einigem Stehen, die dritte erst am zweiten oder dritten Tage nach der Bereitung, sodass der Stickstoff möglichst abgedunstet war:

Spec. Gewicht	Sauerstoffgehalt
I. 0,9951	53,83 Proc.
II. 1,029	64,2
III. 1,112	93,6

Wenn es möglich wäre, die atmosphärische Luft als solche zu verflüssigen, würde diese bei ihrem Siedepunkt ein spec. Gew. von 0,87 bis 0,90 haben.

Schädlichkeit der Chlorstickstoffdämpfe. Nach W. Hentschel (Ber. deutsch. 1899, 1878) entwickelte sich nach halbjähriger Beschäftigung mit Chlorstickstofflösungen eine Entzündung der Schleimhäute. Die Erkrankung trat plötzlich auf, äusserte sich in Stimmverlust, Röthung der Schleimhäute, Fieber und stechenden Schmerzen in den Bronchien. Der Heilungsprocess war langwierig.

Organische Verbindungen.

Zur Bestimmung von Alkohol und Äther in Gegenwart von Petroläther schüttelt man nach H. D. Richmond (Anal. 24, 201) 20 cc des Gemisches mit 25 cc mit Äther gesättigten Wassers und liest das Volumen der Ätherschicht ab (A). Man lässt die wässrige Schicht ablaufen und schüttelt die Ätherschicht aufs Neue mit 25 cc ätherhaltigem Wasser. Das Volumen der Ätherlösung sei B. Dann ist 2 A — B das Volumen von Äther und Petroläther, und (20 + B — 2 A) . 5 der Gehalt an Volumprocenten Alkohol in dem ursprünglichen Gemisch. Zur Bestimmung des Petroläthers bereitet man sich eine Mischung von 20 cc Schwefelsäure (90proc.) und 20 cc Eisessig und lässt erkalten. 10 cc des zu prüfenden Gemisches (oder der Ätherschicht nach Entfernung des Alkohols) werden in einer Bürette langsam unter jedesmaligem Umschütteln mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure versetzt, wobei die Bürette verkorkt gehalten wird. Sobald alles hinzugefügt ist, schüttelt man gut und lässt absetzen. Die sich abscheidende Schicht ist Petroläther.

T. B.

Bestimmung kleiner Mengen Schwefel in flüchtigen organischen Stoffen. R. Lucion (Bull. Assoc. 13, 290) bestimmt den Schwefelgehalt in Benzin, indem er eine gewogene Menge mit Hilfe von trockenem Wasserstoff verflüchtigt und in einem Verbrennungsrohr in einem reinen trockenen

Luftstrom verbrennt. Die abziehenden Gase werden in Ammoniak aufgefangen und darin der Schwefel in gewöhnlicher Weise bestimmt. Die Methode gibt zufriedenstellende Resultate nur, wenn der Schwefelgehalt sehr gering ist. Bei 2,5 Proc. ist sie bereits völlig unbrauchbar, weil die Verbrennung eine unvollständige ist. T. B.

Die Diazotirungsgeschwindigkeit bestimmten A. Hantzsch und M. Schumann (Ber. deutsch. 32, 1691) durch colorimetrische Bestimmung der in der Diazotirungsflüssigkeit noch vorhandenen salpetrigen Säure. Die Ergebnisse sind folgende:

1. Die Diazotirung der Anilinbasen verläuft, wenn man störende Nebenprocesses ausschliesst, auch in sehr starker Verdünnung so gut wie vollständig.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Diazotirungsprocesses ist ausserordentlich gross, sie nimmt aber, wie zu erwarten, mit steigender Temperatur bedeutend zu.

3. Die Diazotirungsgeschwindigkeit der untersuchten aromatischen Amine Anilin, p-Toluidin, m-Xylidin, p-Bromanilin, p-Nitranilin ist auffallender Weise fast gleich gross; sie wird also durch Einführung positiver oder negativer Gruppen in den Benzolrest der Anilinbase nicht merklich beeinflusst, sofern auch hier secundäre Reactionen, vor allem Diazoamidobildung, vermieden werden.

4. Die Diazotirungsgeschwindigkeit wird durch überschüssige Säure etwas vergrössert; mehr als 1 Mol. überschüssiger Säure hat jedoch auf die Geschwindigkeit keinen merklichen Einfluss mehr, ist aber besonders bei schwachen Aminen (p-Nitranilin) wegen ihrer Schutzwirkung gegen secundäre Bildung von Diazoamidokörpern für den vollständigen Verlauf der Diazotirung erforderlich.

5. Aus der Diazotirungsgeschwindigkeit berechnet sich annähernd eine Constante nach der Gleichung zweiter Ordnung:

$$c = \frac{x}{(a-x)} \cdot \frac{1}{t}$$

Substituirte Cyanamide erhielt O. Wallach (Ber. deutsch. 32, 1872) durch Einwirkung von Bromcyan (1 Mol.) auf eine ätherische Lösung von secundären Basen (2 Mol.). Es wurden so erhalten:

Cyandimethylamin, CN.N(CH₃)₂, (Öl, Sdp. 52° bei 14 mm).

Cyandiäthylamin, CN.N(C₂H₅)₂, (Öl, Sdp. 68° bei 10 mm).

Cyandipropylamin, CN.N(C₃H₇)₂, (Öl, Sdp. 88 bis 90° bei 10 mm).

Cyandiamylamin, CN.N(C₅H₁₁)₂, (Öl, Sdp. 130 bis 132° bei 10 mm).

Cyanpiperidin, CN.NC₅H₁₀, (Öl, Sdp. 102° bei 10 mm).

Cyandibenzylamin, CN.N(CH₂.C₆H₅)₂, (bei 54° schmelzende Krystalle, Sdp. 145 bis 148° bei 10 mm).

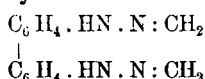
Cyanmethylanilin, CN.N(CH₃)(C₆H₅), (bei 28° schmelzende Krystalle, Sdp. 136° bei 10 mm).

Sämmtlichen der beschriebenen Cyanamide ist gemeinsam, dass sie keine Neigung zur freiwilligen Polymerisation zeigen und dass sie beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff letzteren meist leicht und schnell unter Bildung von schön krystallisirten Thioharnstoffen addiren.

Dimethylanilinoxid ist nach E. Bamberger und F. Tschirner (Ber. deutsch. 32, 1882) in seinem chemischen Verhalten gänzlich verschieden von Dimethylanilin.

Es lässt sich mit Diazoniumsalzen nicht zu Azofarbstoffen combiniren; es liefert unter der Einwirkung von Formaldehyd kein Analogon des Tetramethyldiamidodiphenylmethans; es verwandelt sich, gemeinsam mit p-Amidophenol, p-Phenylendiamin, p-Amidodimethylanilin u. s. w. oxydirt, nicht in Farbstoffe der Indaminklasse; es erzeugt beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink kein Grün; es ist durch Phosgen nicht in einen violetten Farbstoff überführbar. Es ist überhaupt als solches nicht zur Farbstoffbildung befähigt.

Zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Formaldehyds lässt sich nach C. Neuberg (Ber. deutsch. 32, 1961) p-Dihydrazinodiphenyl benutzen, das mit Formaldehyd eine Verbindung



bildet. Dieselbe besteht bei langsamer Ausscheidung aus sehr feinen Nadelchen, ist unlöslich in fetten Alkoholen, Benzol und Homologen, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigester, Anilin, Benzaldehyd, Nitrobenzol, kohlensauen und ätzenden Alkalien; von Mineralsäuren und starker Essigsäure wird sie bald zersetzt.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung ist nur reinstes, mehrfach umkrystallisirtes, salzsaures Dihydrazinodiphenyl zu verwenden. Man verfährt so, dass man zu einer kalten, wässrigen Lösung desselben langsam und unter beständigem Rühren die formaldehydhaltige Flüssigkeit setzt und im Verlauf einer Viertelstunde sehr allmählich auf 50 bis 60° erwärmt. Man lässt nun absitzen und filtrirt ohne weiteren Verzug am besten in einen Gooch-Tiegel an der Saugpumpe. Man wäscht das Hydrazon erst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und absolutem Äther und trocknet im Schrank bei 90°. Dabei muss der Tiegelinhalt seine hellgelbe Farbe bewahren. Nur dann und bei gehöriger Verdünnung erhält man brauchbare Resultate.

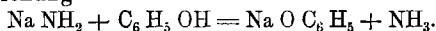
Letztere ist so zu wählen, dass die Lösung 1 bis 2 Th. Formaldehyd auf 1000 Th. Wasser enthält.

Das Antitoxin des Blutserums gegen Rothlauf immunisirter Schweine enthaltendes Dauerpräparat. Nach Lorenz (D.R.P. No. 103 588) wird das Blutserum gegen Rothlauf immunisirter Schweine zuerst mit einer bestimmten Menge concentrirter Chlorcalciumlösung und dann mit Ammoniumsulfat in solcher Menge versetzt, dass einige der fernerer Präparation im Wege stehende Substanzen, jedoch noch keine Antitoxine, ausgefällt werden. Aus dem vom Niederschlage befreiten Filtrate fallen auf abermaligen Zusatz von Ammoniumsulfat die Antitoxine nebst einigen Eiweisskörpern nieder. Dieser zweite Niederschlag wird durch öfter wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen mittels Ammoniumsulfates gereinigt und auf Thontellern getrocknet. Alsdann wird er unter Zusatz von Wasser, salicylsaurem Natrium, Glycerin, Soda und Carbonsäure in einer Trommelcentrifuge, an deren Wand die unlöslichen Stoffe des Gemisches sich absetzen, centrifugirt. Nachdem die specifisch leichteren Theile an die Oberfläche getreten sind, wird die antitoxinhaltige Flüssigkeit unter diesen Substanzen abgezogen. Das so erhaltene Präparat soll zur Immunisirung von Schweinen gegen Rothlauf bez. zur Heilung der an dieser Krankheit leidenden Thiere Verwendung finden.

Zur Darstellung der den Blutdruck steigernden Substanz der Nebenniere werden nach F. Hofmeister und O. v. Fürth (D.R.P. No. 103 865) frische thierische Nebennieren zerkleinert und mit 5 proc. Zinksulfatlösung extrahirt. Die durch Eindampfen eingeeengte und filtrirte Extractionsflüssigkeit wird so lange mit Ammoniak versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, in 95 proc. Alkohol suspendirt und durch Zusatz von Schwefelsäure bis zu saurer Reaction zersetzt. Die saure Lösung wird durch halbstündiges Kochen mit Zinkstaub reducirt, sodann mit Zinkoxyd neutralisirt und darauf filtrirt. Das Filtrat wird durch Zusatz von Alkohol und Äther und eintägiges Stehen in der Kälte von Zinksulfat befreit. Der Rückstand des Alkoholätherauszuges wird in beliebiger Concentration in Wasser aufgelöst und in dieser Form, vor Licht und Luft geschützt, aufbewahrt. Die Lösung soll, Thieren intravenös verabreicht, kräftig blutdrucksteigernd wirken.

Zur Gewinnung der wirksamen Schilddrüsensubstanz in ungerinnbarem Zustande werden nach L. W. Gans (D.R.P. No. 103 989) gut zerkleinerte Schilddrüsen so lange mit Formaldehydlösung (1:2000) ausgelaugt, bis keine nennenswerthen Mengen mehr in Lösung gehen. Nunmehr wird im Vacuum eingeeengt, bis die Lösung etwa 1 g trockenes Schilddrüsen-eiweiss in 50 cc Flüssigkeit enthält. Der Auszug soll medicinischen Zwecken dienen.

Analyse von Handelsphenolen. Der Haupteinwand gegen die Methoden der Bestimmung von Handelsphenolen durch Überführung in Brom- und Jodderivate besteht darin, dass in Gegenwart von Stoffen, die Halogen absorbiren (wie Kohlenwasserstoffe), erhebliche Fehler eintreten. Die Methode von S. B. Schryver (J. Chemical 18, 553) beruht auf der Umsetzung der Phenole mit überschüssigem Natriumamid in einem indifferenten Lösungsmittel und Bestimmung des entwickelten Ammoniaks nach der Gleichung



Etwa 1 g Natriumamid wird fein gepulvert, einige Male mit Benzol gewaschen und in eine weithalsige 200 cc Flasche gebracht, die mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist. Man kocht mit etwa 50 bis 60 cc thiophenfreien Benzols, indem man gleichzeitig durch einen eingesetzten Scheidetrichter mit Hilfe einer Saugpumpe einen Strom trockner, kohlen säurefreier Luft durch die Flüssigkeit saugt. Das Kochen wird etwa 10 Minuten fortgesetzt, um die dem Amid anhaftenden Spuren von Ammoniak zu entfernen. Dann werden 20 cc Normalschwefelsäure vorgelegt und das Phenol in ungefähr 6 Theilen Benzol gelöst tropfenweise durch den Scheidetrichter zu dem Amid fliessen gelassen. Wenn alles zugesetzt ist, wird der Scheidetrichter mit etwas Benzol nachgespült und wieder bei fortwährendem Sieden Luft durchgesaugt, bis alles NH_3 übergetrieben ist, wozu etwa $1\frac{1}{4}$ Stunde erforderlich ist. Eine Hauptbedingung ist natürlich, dass der Apparat vollständig trocken ist. Verf. wandte die Methode auch auf Gemische von Phenol und Kresol an; doch konnte er ihre relativen Mengen nur innerhalb 10 Proc. bestimmen. Dagegen erwies sich die Methode als brauchbar zur Bestimmung von Phenolen in ätherischen Ölen. Zur Bestimmung des Wassergehalts von Phenol trocknet Verf. in Benzollösung mit geschmolzenem Natriumacetat und bestimmt das Phenol in der angegebenen Weise.

T. B.

Farbstoffe.

Basische Diazofarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 105 319).

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 95 530 zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen, die 1 Mol. einer Amidoammoniumbase als Componente enthalten, darin bestehend, dass man Ammoniumamidoazofarbstoffe diazotirt und unter Benutzung der durch das Patent No. 99 381 geschützten Erfindung mit Acetessiganilid oder dessen im Phenylkern substituirten Homologen umsetzt.

2. Ausführungsformen des unter Anspruch 1 bezeichneten Verfahrens, indem man die Ammoniumamidoazofarbstoffe aus diazotirtem Amidophenyltrimethylammonium und α -Naphthylamin, p-Xylidin, m-Toluidin, m-Amidokresoläther diazotirt und mit Acetessiganilid, Acetessigtoluidid und Acetessigxylidid umsetzt.

Schwarze Baumwollfarbstoffe derselben Farbwerke (D.R.P. No. 105 390).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffes, darin bestehend, dass man an Stelle der Dinitraniline in dem Verfahren des Patentes No. 102 530 p-Nitro-o-phenylendiamin anwendet.

Safraninazofarbstoffe derselben Farbwerke (D.R.P. No. 105 433).

Patentansprüche: 1. Das Verfahren zur Darstellung von blauen, basischen, wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. β -Naphthol einwirken lässt auf 2 Mol. eines diazotirten as-Dialkylsafranins.

2. Die besondere Ausführung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens unter Anwendung der nachbenannten as-Dialkylsafranine: as-Dimethylphenosafranin, as-Diäthylphenosafranin, as-Dimethyltolusafranin, as-Diäthyltolusafranin, as-Dimethylphenotolusafranin, as-Diäthylphenotolusafranin, as-Dimethylpheno-p-Tolusafranin, as-Diäthylpheno-p-Tolusafranin, as-Dimethyl-o-Tolu-p-Tolusafranin, as-Diäthyl-o-Tolu-p-Tolusafranin.

Substantive Baumwollfarbstoffe erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 105 349) mittels Nitrophenylendiamin.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung substantiver orangefarbener Baumwollfarbstoffe, darin bestehend, dass man die m-Phenylendiamindisulfosäure des Patentes No. 78 834 anstatt mit den im Patent No. 73 369 angeführten Diazoverbindungen hier mit der Tetrazoverbindung eines aromatischen p-Diamins combinirt und den entstandenen Zwischenkörper nach Maassgabe des durch Patent No. 80 973 bzw. dessen Zusatz No. 83 534 geschützten Verfahrens mit Nitrometadiaminen vereinigt.

Die speciellen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man als Tetrazoverbindungen von