

gab folgendes: Beschaffenheit amorph, außerordentliche Löslichkeit in Wasser, durch eine Spur Ätznatron oder von Neutralsalzen, sogar schwefels. Ammonium und Kochsalz in Spuren dem Wasser zugesetzt, lösten sofort.

Die Lösung in Alkalihydrat dreht links, durch vorsichtigen Zusatz von Säure wird sie wieder gefällt, und löst sich dann auch im Überschuß die Säure wieder auf.

Durch Kochen wird die Lösung nicht gefällt. Alkohol fällt ebenso überschüssiges Kochsalz (Aussalzen).

Nach diesen Reaktionen sieht man schon einerseits, wie außerordentlich vorsichtig zur Ausfällung dieses Stoffes vorgegangen werden muß, und dann wieder, daß dieser Körper ein Globulin sein muß.

Nun wurde zur Prüfung dieses Körpers geschritten, um nachzuweisen, ob er der Träger des wirksamen Prinzips des *Deutschmannschen* Serums sei. Der gereinigte Körper wurde mit Wasser aufgeschwämmt und durch eine minimale Spur Alkali gelöst; diese Lösung konnte ich leicht bedeutend konzentrierter machen wie das Serum. Löse ich z. B. das aus 50 ccm Serum ausgefällte wieder zu 50 ccm auf, so hatte ich gleiche Stärke zu 25 ccm doppelt usw. Die Spuren ausgefälltes Globulin konnte ich in jeder Konzentration lösen. Diese Lösung wurde nun von Prof. *Deutschmann* geprüft, und ergab sich, daß dieses Globulin die volle Wirkung wie sein Serum hatte. Es war sonach dieser globulinartige Körper entweder als solcher das Wirksame des *Deutschmannschen* Serums oder sein Träger. Es ergab sich weiter, daß Personen, welche gegen jede Seruminjektion empfindlich sind, diese Lösungen anstandslos vertrugen. Sie sehen, meine Hoffnung war erfüllt, und Sie geben zu, daß dieser Körper das ganze Interesse des Chemikers verdient. Jetzt blieb nur noch die Prüfung des Serums auf die Menge dieser Körper. Durch Wägung war nichts zu erreichen, dazu ist die Menge zu klein usw. Nach verschiedenen Bemühungen gelang es mir, auch hier eine Methode zu finden. Ich sagte mir, eine verd. Natronlösung bewirkt augenblickliche Lösung des Stoffes. Ich wollte deshalb die ausgeschiedenen Globulinmengen dadurch quantitativ bestimmen, daß ich durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH die zur Lösung nötige Alkalimenge bestimmte und dann rückschließend auf die Globulinmenge kam; denn es war ja klar, je mehr $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbraucht wurde, desto mehr Globulin mußte vorhanden sein. Meine Versuchsanordnung war so: In gleich weite Reagensgläser wurden 8 ccm Aq. dest. gebracht und hierüber 2 ccm des zu prüfenden Serums. Nach 24stündigem Stehen (kalt) hatte sich das Globulin glatt abgesetzt. Es wurde umgeschüttelt oder das Serum abgessogen und durch Wasser ersetzt und dann tropfenweise $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zutitriert. Man konnte durch das plötzliche Blankwerden der Mischung den Titrierendpunkt nach einiger Übung absolut scharf feststellen. Mit dieser Anordnung fand ich steigend bei einem Pferd bei der Serumherstellung den $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Verbrauch von 0,8 bis 1,00 ccm steigend; das ist ja nicht viel, aber hier ist zu bedenken, daß nur 2 ccm Serum zum Versuch kommen; auf 1 l Serum würde das

ausmachen von 400 bis 500 ccm während der Behandlung ansteigend.

Wenngleich diese Titrierung auch ev. genügen würde, ein gegebenes *Deutschmannsches* Serum zu prüfen, so muß im allgemeinen diese Prüfung doch versagen, da weitere Versuche bei normalen Pferden, bei Diphtherie und Rotlaufpferden, bei anderen Tieren ergaben, daß aus dem Serum dieser Tiere, falls es während der Verdauungsperiode abgenommen wird, sich ebenfalls ein ähnlicher Körper abscheiden läßt und mit NaOH titrieren läßt.

Zwar sind die Resultate dann sehr differierende, auch hatten diese Globuline niemals die Wirkung ihres Stammserums, aber immer störten sie mich insofern, als die allgemeine globulinartige Abscheidung nicht nur für Prof. *Deutschmannsches* Serum galt.

Wenn ich auch kleine Differenzen beobachten konnte, so habe ich eine typische Unterscheidung dieser Stoffe gegen *Deutschmannsches* Globulin noch nicht gefunden. Daß mir dies auch kaum gelingen wird, das wissen Sie, denn solange uns noch die genaue Kenntnis aller der eiweißartigen Körper fehlt, wird hier eine Differenzierung schwer fallen. Ich will Sie nicht weiter mit diesen schwierigen Arbeiten usw. belästigen, wenn auch dies letzte, die Identifizierung dieses Stoffes, noch nicht gelungen ist, so sehen Sie doch, daß wir hier einen effektiv chemischen Körper in Substanz haben, der die Wirkung eines Serums voll auf sich vereinigt.

Dem eben Vorgetragenen kann ich jetzt noch hinzufügen, daß sich die Wirkung dieses ausgefällten Globulins in der Zwischenzeit voll bewährt hat, sodaß jetzt neben den *Deutschmannschen* Serum eine reine wässrige Lösung dieses Globulins unter der Bezeichnung „*Deutschmanns Serum E*“ vom Serumlaboratorium Ruete-Enoch, Hamburg, hergestellt und in den Verkehr gebracht ist.

Wegen seiner höheren Konzentration und wegen des absoluten Fehlens etwaiger störender Serumnebenwirkungen bei dieser wässrigen Lösung hat es vor dem Serum selbst einen ganz bedeutenden Fortschritt gezeitigt.

Drei neue Kühler.

Von H. STOLTZENBERG, Halle.

(Eingeg. d. 11./4. 1908.)

Der erste der drei Kühler (Fig. 1), ein Zylinderkühler, besteht aus einem äußeren Mantel und einem kühlenden Einsatzteil b.

Der Einsatz ist so hergestellt, daß zwei weite Glasrohre ineinandergeschoben und oben wie unten miteinander verschmolzen sind. Hierdurch wird ein Hohlzylinder gebildet, dem das Wasser durch ein weites Rohr c zugeführt wird, das durch die Mitte des Hohlraums läuft und unten im Zylinder mündet. Zur Wasserabführung dient ein Rohr d, welches oben an dem Zylinder angesetzt ist.

Dieser Kühler ist sowohl beim Rückfluß wie Abfluß, bei Dampf- und Vakuumdestillationen zu

benutzen, und stets treten vier Kühlflächen in Wirksamkeit, von denen die erste von der Atmosphäre, die zweite und dritte vom Zylinder und die vierte vom wasserzuführenden Rohr gebildet wird.

Der Einsatzteil kann auch ohne den Mantel in den Hals von Kolben gesenkt als Rückflußkühler benutzt werden (Fig. 2), analog dem Donath'schen Energiekühler, dem Walther'schen u. s. f.,

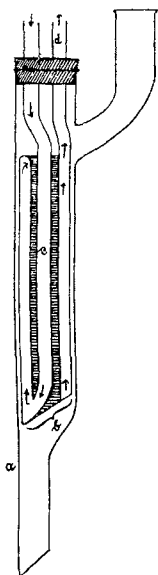


Fig. 1.
Zylinderkühler.

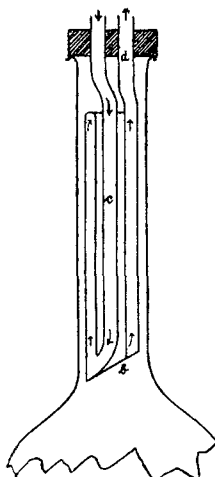


Fig. 2.
Zylinderkühler im
Kolbenhals.

die er an Einfachheit der Herstellung, Kühlwirkung und mannigfacher Verwendbarkeit bedeutend übertrifft.

In Kühlflaschen gesenkt (Fig. 3) dient der Einsatzteil als Kondensationsapparat für leichtflüchtige Flüssigkeiten.

Die Zerlegung der bislang üblichen mit Wasser gefüllten Vollkörper zum Kühlen (Kreusler'scher Kühler) in Hohlzylinder und Einführungsrohr bietet außer der Vergrößerung der Oberfläche noch andere Vorteile. Erstens setzt sie das Gewicht des Kühlers bedeutend herab. Ein Liebigkühler von 1 m Länge wiegt mit Wasser gefüllt über 1300 g, ein Stoltzenberg'scher Zylinderkühler von 36 cm Länge und besserer Kühlwirkung mit Mantel und Wasserfüllung nur 200 g.

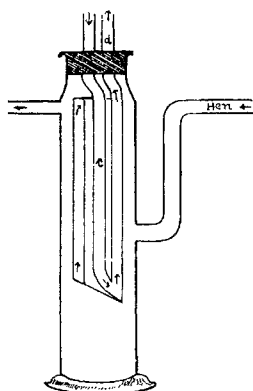


Fig. 3.
Zylinderkühlereinsatz zum
Kondensieren von leichtflüchtigen
Flüssigkeiten.

Zweitens wird durch die Wahl eines weiten Einführungsrohres und eines engen Zylinders die Bepflanzung der kühlenden Glasflächen eine viel energischere. Drittens verläßt das eben eingetretene Kühlwasser den Kühler schon wieder nach einem Bruchteil von einer Sekunde.

Daß der Kühler leicht auseinanderzunehmen, mit einer Feder vollkommen zu reinigen und bequem aufzubewahren ist, geht aus der Zeichnung hervor. Preis 36 cm lang 3,75 M.

Der zweite Kühler (Fig. 4) besteht ebenfalls aus einem äußeren Mantel und einem Einsatzteil.

Der Mantel hat dieselbe Form wie der des

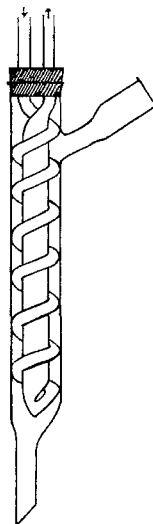


Fig. 4.
Kolonnenkühler.

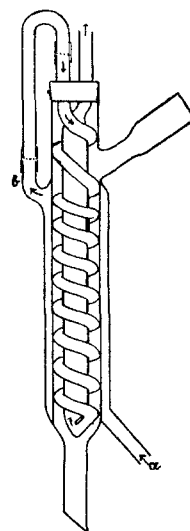


Fig. 5.
Kolonnenkühler mit
Wassermantel.

vorigen Kühlers, nur ist der obere Vorstoß schräg seitlich angesetzt.

Der Einsatz besteht aus einem geraden weiten Glasrohr, welches unten enger wird und in eine Spirale ausläuft, die sich um das Glasrohr nach oben ansteigend herumschmiegt. Ein Stopfen oder Schliff hält den Einsatz im Mantel fest.

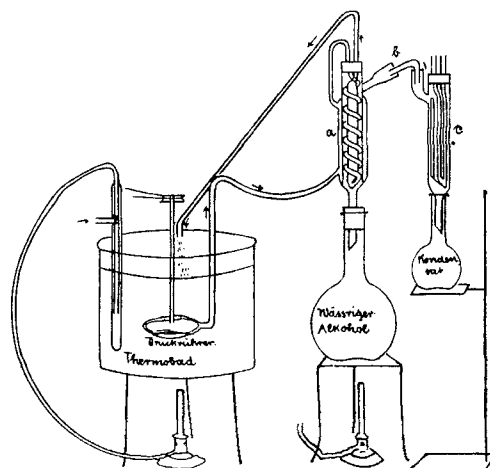


Fig. 6.
Kolonnenkühler zur fraktionierten Destillation benutzt.

Der Abstand zwischen der äußeren Spiralenwindung und dem Mantel beträgt nur Bruchteile eines Millimeters.

Soll der Kühler z. B. zum Rückfluß benutzt werden, so treten die Dämpfe an den kalten Ein-

satzteil heran, steigen in den Zwischenräumen zwischen den Spiralen empor und werden dort allenthalben zu Flüssigkeit verdichtet. Die minimalen Abstände zwischen Mantel und Spirale werden mit Flüssigkeit gefüllt, und nachdrängender Dampf wird gezwungen, sämtlichen Windungen der Spirale zu folgen, da ein gerades Hochsteigen unmöglich ist. Die Abdichtung erfolgt nun nicht erst nach einiger Zeit, sondern, wie ein Versuch lehrt, sobald die ersten Spuren des Dampfes den Kühlteil erreichen.

Dieser Kühler, der ein Prinzip benutzt, welches bisher noch nie angewandt worden ist, wirkt praktisch wenigstens ebensogut wie der vorhin erwähnte.

Er vereinigt alle Vorteile der Schlangenkühler, ohne deren Nachteile aufzuweisen. Er läßt sich leicht auseinandernehmen und mechanisch reinigen. Er bietet eine größere Kühloberfläche, ist bedeutend leichter, da das Kühlwasser in den Spiralen läuft, nutzt das Kühlwasser besser aus und nimmt nur wenig davon auf einmal auf, so daß das angewärmte Wasser den Kühler bald verläßt.

Der Kühler ist beim Rückfluß wie Abfluß, besonders vorteilhaft aber bei Dampf- und Vakuumdestillationen zu benutzen.

Der Einsatz kann ohne den Mantel als Hängekühler im Kolbenhals und als Kondensationsapparat für leichtflüchtige Flüssigkeiten (analog Fig. 2 u. 3) gute Dienste leisten. Preis 36 cm lang 2,75 M.

Beim dritten Kühler (Fig. 5) ist die Wirkung des ebenerwähnten noch dadurch gesteigert, daß auch der Mantel mit Wasser gekühlt wird.

Das Wasser tritt beim Stutzen a rechts unten in den äußeren Zylinder ein, steigt in diesem empor, tritt zum Stutzen b links oben aus und läuft dann durch eine Glasverbindung in die Spirale des Einsatzteiles, der genau so konstruiert ist wie der des vorhin beschriebenen Kühlers.

Dieser Kühler wirkt noch intensiver, ist ebenfalls leicht auseinanderzunehmen und kann als gut wirkende Kolonne benutzt werden (Fig. 6), wenn man die Temperatur der eingeleiteten Kühlflüssigkeit konstant erhält. Um dies zu ermöglichen, konstruierte Verf. einen Druckrührer, der die Flüssigkeit in kontinuierlichem Strome aus einem Thermobade durch den Kühler drückt. Die heiße Flüssigkeit läuft wieder ins Thermobad zurück.

Will man z. B. wässrigen Alkohol fraktionieren, so leitet man Kühlwasser von etwa 80° durch den Kühler a. Alle höher siedenden wässrigen Teile fließen zurück, und hochprozentiger Alkohol tritt oben (bei b) aus und wird in c kondensiert. Indem man statt Wasser höhersiedende Flüssigkeiten zum Kühlen verwendet, kann man jede beliebige Flüssigkeit fraktionieren. Diese Fraktionierung geht sehr rasch von statten, weil die Dämpfe nicht durch Glasperlen, Platindrahtnetze, Bimssteinstücke u. s. f. in ihrem Gange aufgehalten werden, und sich nicht ein großer Teil der Flüssigkeit, die einen richtigen Siedepunkt aufweist, wieder und wieder kondensieren kann.

Die Einsatzteile der beschriebenen drei Kühler haben dieselbe Größe und können beliebig ausgetauscht werden. Ebenso sind alle im Handel erhältlichen Mäntel gleich groß, so daß man zu den

Einsatzteilen von Zylinderkühler und Kolonnenkühler ein und denselben Mantel verwenden kann. Die Kühler sind gesetzlich geschützt und werden von der Glasinstrumentenfabrik Robert Goetze in Leipzig, Härtelstr. 4, unter der Bezeichnung Stoltzenberg-Zylinderkühler, Stoltzenberg-Kolonnenkühler, Stoltzenberg-Kolonnenkühler mit Wassermantel, angefertigt.

Über neue schwarze Polyazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und Resorcin.

Von LUDWIG PAUL, Straßburg i. E.

(Eingeg. 25./5. 1908.)

Es ist eine schon häufig beobachtete Tatsache, daß bei der Herstellung von Azofarbstoffen, je nach der Wahl des Alkalis, die gleichen Komponenten verschiedene Resultate hinsichtlich der Nuance des erhaltenen Farbstoffs ergeben.

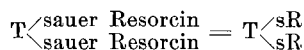
Dieses Verhalten wird durch keinen Farbstoff besser illustriert, als durch den schon seit ca. 1883 bekannten Benzidinfarbstoff: Tetrazodiphenyl-A-2-Mol. Resorcin. Wenngleich dieser Farbstoff zu den ältesten Benzidinfarbstoffen gehört, so macht die Darstellung desselben doch Schwierigkeiten, sobald es sich um reine konstante Nuancen, bei größtmöglicher Ausbeute und Anwendung der Komponenten in molekularen Mengen handelt.

Versucht man mittels essigsäurem Natrium zunächst das Zwischenprodukt darzustellen, so erhält man eine unlösliche, reaktionslose Substanz. Wählt man statt dessen Soda oder Natronlauge als Alkali, so erhält man nur bei großem Resorcinüberschuß eine einigermaßen brauchbare Nuance. Während die mit Soda erhaltene Kombination bei etwas fahler Nuance zur Unlöslichkeit neigt, fällt die Kombination mittels Natronlauge leicht zu trüb aus.

Es ist mir nun gelungen verschiedene Phasen bei der Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf Resorcin festzustellen, die leicht ihre Erklärung dadurch finden, daß selbst der normale Resorcinfarbstoff noch fähig ist bei Anwendung starker Alkalität weitere Mengen Tetrazodiphenyl aufzunehmen. Etwas ähnliches ist schon früher bei der γ -Amidonaphtholsulfosäure beobachtet worden, die imstande ist große Mengen Tetrazodiphenyl über das normale Maß hinaus aufzunehmen.

Versuche.

Versetzt man 100 ccm einer Lösung von Tetrazodiphenyl aus 1,9 g Benzidin erhalten, mit 2,5 g Resorcin (äqu. 2 Mol.), so geseht die Mischung nach 18—24 Stunden zu einem Brei, der sich hellbraun ausscheidenden Farbstoffsäure, deren Zusammensetzung und Bildungsweise sich durch das Schema:



ausdrücken läßt.

Diese Reaktion erfolgt bis auf ganz kleine Mengen quantitativ; die Ausbeute beträgt dementsprechend 3,8 bis 4 g.

Wird die Paste in Natronlauge 1:5 (200 g von 37—40° Bé. auf 1 l) gelöst, so scheidet sich aus