

zeigen, dass der Kern dieser Substanz nicht der selbe ist, wie der des Camphers.

A. Gautier. Verschiedene Beobachtungen und besonders die Wahrnehmung, dass Arsen und Jod specifische Heilmittel für die Krankheiten der Schilddrüse sind, haben G. zu der Ansicht geführt, dass diese Drüse normalerweise Arsen enthalten müsse. Er hat tatsächlich in der Schilddrüse vom Schaf, Hund und Schwein, sowie in der des Menschen Arsen gefunden und bestimmt; 100 g der frischen Drüse enthielten 0,85 mg Arsen. Auch in der Thymusdrüse, im Gehirn und in der Haut findet sich, wenn auch in geringeren Mengen, Arsen. Vollkommen frei davon sind die Leber, Milz, Niere, das Muskelfleisch, die Hoden und das Blut verschiedener Thiere. Das Arsen in den Schilddrüsen ist gebunden an Nucleine als Arsenuclein; diese kann man durch Digestion mit Pepsin davon trennen. 1,2 g dieser Nucleine geben einen deutlichen Arsenpiegel. Diese arsenhaltigen Nucleine enthalten auch viel Jod. G. glaubt, dass sich noch andere Elemente in geringer Menge latent in thierischen Organen finden werden, die dort eine ebenso bedeutsame Rolle spielen wie das Arsen.

Labbé hat constatirt, dass das Carvon nur 2 Mol. alkalischen Bisulfits bindet unter Bildung

eines Dihydrodisulfonderivats, in dem das Keton unberührt bleibt, eine Thatsache, welche erwiesen ist durch die Bildung eines Semicarbazons. Diese Reaction hat L. zur Bestimmung des reinen sowie des in natürlichen Producten vorkommenden Carvons angewandt. Die Bestimmung wurde auf zwei verschiedene Arten ausgeführt: nach der ersten Methode wurde das Carvon durch Gewichtsdifferenz bestimmt; die erhaltenen Resultate weichen um weniger als 1 Proc. von einander ab. Die zweite Methode beruht auf Ermittlung der Veränderung des Titers einer Lösung von schwefliger Säure beim Kochen mit einer gewogenen Menge des Carvons. Titrit wurde mit Jod. Die so erhaltenen Resultate sind noch genauer, als die der ersten Methode.

Eury macht auf eine Fehlerquelle bei der Untersuchung des Urins auf Glycose aufmerksam: einige Stickstoffbasen, unter ihnen das Kreatinin, entfärben Fehlings'sche Lösung, ohne dass Kupferoxydul ausfällt, ja sie können sogar das Kupferoxydul lösen, welches sich bei Gegenwart von Zucker bilden würde. Behandlung mit Quecksilberoxyd, welches diese Basen mit niederreisst, gestattet, sich von der Ursache dieser Fehlerquelle zu überzeugen.

Kth.

Patentbericht.

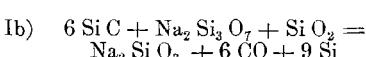
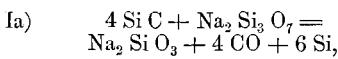
Darstellung von metallischem Silicium.

(No. 108 817. Vom 1. März 1899 ab. Dr. Bernhard Scheid in Frankfurt a. M. Bockenheim.)

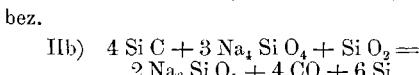
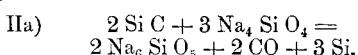
Aus einer Mischung von Carborundum mit Kieselsäure wird bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln glatt metallisches Silicium nach folgender Gleichung erhalten:



Werden z. B. bei einem Strom von etwa 38 bis 45 Volt und etwa 500 bis 600 Ampère 80 Th. Si C mit 60 Th. reiner Kieselsäure bei der Temperatur des elektrischen Bogens erhitzt, so entsteht metallisches Silicium in Brocken oder Knollen, das bei Verwendung eisenfreier Materialien, nach Entfernung der mechanisch anhaftenden Mischung, abgesessen von einem minimalen Kohlenstoff- bzw. Graphitgehalt rein ist. Erhalten werden dabei ca. 20 bis 35 g metallisches Silicium pro 1 Kilowattstunde aufgewandter Energie. Man kann auch an Stelle der reinen Si O₂ saure oder neutrale Silicate der Alkalien, Erdalkalien und Erden verwenden, allein oder in Verbindung mit Si O₂, z. B. gemäss der Gleichung:



oder



Man kann sogar die Bildung der Silicate der Alkalien, Erdalkalien und Erden im elektrischen Ofen selbst stattfinden lassen, indem man die zur Entstehung von sauren oder neutralen Silicaten erforderlichen Gewichtsmengen zugiebt. Am praktischsten hat sich die Verwendung von reiner Si O₂ im Gemisch mit saurem Wasserglas, z. B. der Formel Na₂ Si₃ O₇ entsprechend, erwiesen.

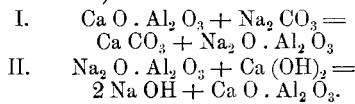
Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von metallischem Silicium, darin bestehend, dass man ein Gemisch von Siliciumcarbid (Carborundum) und Kieselsäure einer beispielsweise durch den elektrischen Strom oder auch auf beliebige andere Weise erzeugten sehr hohen Temperatur aussetzt. 2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 der Ersatz der Kieselsäure ganz oder theilweise durch saure oder neutrale Silicate der Alkalien, Erdalkalien oder Erden.

Darstellung von Ätzalkalien. (No. 108 835.

Vom 6. October 1897 ab. D. Pénikoff in Selzaete (Belgien.)

Die Erfindung bezweckt, einerseits bei der Darstellung von Ätzalkalien die Anwendung von schwachen Laugen und somit hohe Verdampfkosten, andererseits den Verlust an Säuren zu vermeiden. Calciumaluminat wird mit einer konzentrierten Lösung von Alkalicarbonat in einem mit Misch- und Heizvorrichtung (Dampf) versehenen Apparat behandelt, wodurch lösliches Alkalialuminat und unlösliches Calciumcarbonat entstehen. Die Alkalialuminatlaugen werden von dem kohlen-sauren Kalkschlamm getrennt und wieder in einem Apparat mit Misch- und Dampfvorrichtung mit Ätzkalk behandelt, wobei Calciumaluminat ausgeschieden, die zurückbleibende Ätzalkalilauge da-

gegen, wie üblich, concentrirt wird. Das ausgeschiedene Calciumaluminat kann von Neuem für dieses Verfahren verwendet werden. Dasselbe beruht auf folgenden Reactionen (wobei der Einfachheit halber als Beispiel Monocalciumaluminat geschrieben wird):



Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien, darin bestehend, dass Calciumaluminat mit geeigneten Alkalialkalien (Carbonaten, Bicarbonaten, Sulfaten) zu löslichem Alkalialuminat und un- bez. schwerlöslichen Kalksalzen umgesetzt, das so gewonnene Alkalialuminat darauf mittels Ätzalkales in Alkalilauge und unlösliches Calciumaluminat verwandelt, die Alkalilauge vom Calciumaluminat getrennt und wie üblich concentrirt, das Calciumaluminat hingegen wieder in den Prozess zurückgeführt wird.

Herstellung von Erdfarben. (No. 108789.
Vom 18. April 1899 ab. O. Wentzky in
Frankfurt a. M.)

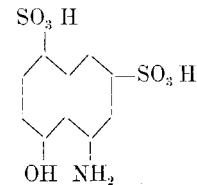
Bisher hat man die im Handel befindlichen schwarzen Farben lediglich aus Kohle verschiedener Herkunft dargestellt. Das vorliegende Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass man eisenhaltige Erden, in erster Linie Lehm, unter Luftabschluss mit Schwefel erhitzt. Man verfährt in der Weise, dass man Lehm mit etwa 5 Proc. Schwefel zusammen in einem durch Deckel verschlossenen Tiegel erhitzt, bis die Hitze gleichmässig über den ganzen Tiegel vertheilt ist. Unter dem Einfluss der Hitze und des Schwefels färbt sich alsdann die ganze Masse schwarz. Welcher chemischen Reaction diese anfällige Thatsache zuzuschreiben ist, hat Erfinder mit Sicherheit noch nicht ermittelt. Die erhaltene schwarze Masse ist so lange unter Luftabschluss zu halten, bis sie erkaltet ist; sie liefert alsdann eine allen Anforderungen entsprechende schwarze Erdfarbe. Ähnlich wie Lehm verhalten sich auch andere eisenhaltige Erden, wie z. B. Ocker, Siennaerde, Bolus, Umbra, Grünerde u. s. w. Je nach dem Ausgangsproduct erhält man schwarze Erdfarben von verschiedenen Nüancen. Die so gewonnenen Farben lassen sich genau so wie die bisher bekannten verwenden, sind aber weitaus billiger wie diese. Sie haben vor den bekannten schwarzen Erdfarben noch die Eigenschaft voraus, dass sie sich beim Erhitzen unter Luftzutritt in anders gefärbte Erdfarben umwandeln lassen, deren Farben aber von der des Ausgangsproductes wesentlich verschieden sind, sich auch von denjenigen Erdfarben unterscheiden, welche durch blosses Erhitzen jener Erdfarben entstehen; so ergiebt z. B. die aus Lehm gewonnene schwarze Erdfarbe beim Erhitzen an der Luft ein intensives Gelb, welches sich in der Farbe sowohl von dem natürlichen, als auch von dem gebrannten Lehm wesentlich unterscheidet. Aus Ocker gewonnenes Schwarz ergiebt beim Rösten eine rehbraune Farbe, während der gebrannte Ocker ziegelroth erscheint.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung schwarzer Erdfarben, dadurch gekennzeichnet, dass man Lehm oder andere natürliche eisenhaltige

Erden mit Schwefel unter Luftabschluss erhitzt. 2. Verfahren zur Darstellung eigenthümlich nänncirter bunter Erdfarben, dadurch gekennzeichnet, dass man das bei dem Verfahren nach Anspruch 1 gewonnene Product an der Luft röstet.

Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2 \alpha_3$ -disulfosäure.
(No. 108848. Vom 19. November 1895 ab.
Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M.)

Es wurde gefunden, dass die zuerst durch Sulfurierung der $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphthol- β_2 -sulfosäure erhaltene Disulfosäure, welcher, da sie durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien auf 240° glatt in die bekannte $\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\alpha_2 \beta_3$ -disulfosäure übergeht, folgende Constitution zukommt:



nach dem Verfahren der Patentansprüche in ganz ausgezeichneteter Weise zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen geeignet ist.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2 \alpha_3$ -disulfosäure, darin bestehend, dass diese Säure in alkalischer Lösung mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen der Diazoverbindungen folgender Amine combinirt wird: Anilin, α -Naphthylamin, Sulfanilsäure, Naphthionsäure, p-Nitranilin. 2. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2 \alpha_3$ -disulfosäure, darin bestehend, dass diese Säure in essigsaurer Lösung zunächst mit diazotirter Sulfanilsäure und alsdann weiter mit den Diazoverbindungen von Anilin, Naphthionsäure oder p-Nitranilin gekuppelt wird. 3. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2 \alpha_3$ -disulfosäure, dario bestehend, dass diese Säure zunächst in essigsaurer Lösung mit Naphthionsäure und hierauf in alkalischer Lösung weiter mit den Diazoverbindungen von Anilin oder Sulfanilsäure vereinigt wird.

Herstellung von weissen oder farbigen Reserven unter Paranitranilinroth mittels kaustischer Alkalien. (No. 108504. Vom 10. November 1898 ab. Woldemar Gaudourine in Mülhausen i. E.)

Das neue Verfahren beruht auf der bekannten Thatsache, dass das Diazo p-Nitranilin bei Gegenwart von starken Alkalien sich nicht mit Phenolen, z. B. Naphtol, kuppelt, eine Beobachtung, welche in der Kattundruckerei zur Herstellung von Reserven bis jetzt nicht verwendet worden war. Man präparirt den Baumwollstoff wie gewöhnlich für p-Nitranilinroth mit β -Naphtol oder Naphtol R, trocknet in der Hotflue und drückt eine Reserve auf.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von weissen oder farbigen Reserven unter Paranitranilinroth mittels kaustischer Alkalien, bestehend im Aufdrucken der letzteren mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen, welche sich auf

Baumwolle bei Gegenwart der Ätzalkalien befestigen lassen. 2. Als besondere Ausführungsform für die farbigen Reserven gemäss Anspruch 1 a) für Blau-reserven: der Aufdruck von Ätzalkali, Indigo und Glucose, wobei der Indigo durch kurzes Dämpfen befestigt wird; b) für Buntreserven: die Anwendung substantiver Farbstoffe, welche durch kau-stisches Alkali nicht zersetzt werden und sich bei Gegenwart desselben fixiren; c) für Buntreserven: die Anwendung von Chromgelb und Berlinerblau.

Darstellung von Baumwollfarbstoffen. (No. 108 634. Vom 14. Januar 1899 ab. K. Oehler in Offenbach a. M.)

Lässt man Tetrazoverbindungen auf 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure einwirken, so gelangt man zu einer Reihe neuer, werthvoller Farbstoffe, welche durch ihre Nuancen und Echtheitseigenschaften, sowie durch die Fähigkeit, Baumwolle ohne Beizen anzufärben, ausgezeichnet sind. Sie können ferner auf der Faser weiter diazotirt und mit Aminen, Phenolen u. s. w. combiniert werden und sind theilweise auch zum Färben von Halbwolle geeignet. Die Amidophenylpyrazoloncarbonsäure kann z. B. erhalten werden, indem man nach den Angaben von Anschütz (Ann. Chem., Bd. 294, S. 232 und 234) statt Phenylhydrazin-p-sulfosäure das p-Acetyl-amidophenylhydrazin (vergl. Patentschrift 80 843)

mit Oxalessigester condensirt und dann mit Natronlauge erwärmt. Sie vereinigt sich leicht mit Benzidin, Tolidin, Dianisidin im Verhältniss von 2 Molekülen auf 1 Molekül Base; sie besitzt aber auch die werthvolle Eigenschaft, sich mit den Tetrazoverbindungen obiger Basen zu Zwischenproducten zu vereinigen, welche dann weiter mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren verbunden werden können.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen, welche Baumwolle ohne Beizen anfärbten, durch Combination der Tetrazoverbindung von Paradiaminen mit a) 2 Mol. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure; b) mit 1 Molekül 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure + 1 Mol. eines Amins, Phenols, Amidophenols, deren Sulfo- und Carbonsäuren, oder umgekehrt. 2. Als besondere Ausführungsform nach Anspruch 1 a) die Verwendung von Benzidin, Tolidin, Dianisidin als Paradiamine; b) die Vereinigung der Zwischenproducte aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung obiger Paradiamine und 1 Mol. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure mit 1 Mol. Salicylsäure, Naphtionsäure, Brönnner-Säure, $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphtolsulfosäure, Toluylendiaminsulfosäure, Amidonaphtholdisulfosäure H und Amidonaphtholmonosulfosäure G, $\alpha_1 \alpha_4$ -Naphtylendiamin- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure, Chromotropsäure, oder umgekehrt.

Bücherbesprechungen.

Dr. Ernst Cohen. Jacobus Henricus van't Hoff. — W. Engelmann, Leipzig 1899. VI und 56 Seiten 8°.

J. H. van't Hoff. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. — Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. Erstes Heft 1898: Die chemische Dynamik, XII und 252 Seiten 8°. Zweites Heft 1899: Die chemische Statik, X und 148 Seiten 8°.

Mehr als zwei Jahrtausende lang ist die Atomlehre des Altmeisters Demokrit ein Reservatum bevorzugter Geister geblieben, und erst dem 19. Jahrhundert blieb es vorbehalten, diese Lehre als feste Grundlage in die Naturwissenschaften allgemein einzuführen. Nicht ohne schwere Kämpfe, die auch gegenwärtig noch fortduern, hat sich diese Entwicklung vollzogen. Unter unseren modernen Atomisten wollten weder Dalton noch Maxwell, die kühnsten Vorkämpfer aus älterer Zeit, die Atome nur „bildlich“ oder als ein „Gleichniss“ verstanden wissen, sondern in schlichter Auffassung als directe Realitäten, deren Gewicht, Grösse und Form der Wägung, Messung und Berechnung zugänglich ist. Gerade darum hat es ihnen, sowie allen jenen hochverdienten Forschern, welche die Atomlehre mehr im chemischen Detail ausbildeten — ich nenne nur die Namen Gerhardt, Kekulé, Baeyer, van't Hoff, Wislicenus — nicht minder an heftigem Widerspruch gefehlt als den Atomisten des klassischen Alterthums. Selbst ein Woehler glaubte seinerzeit gegen die seinem Empfinden nach zu mechanische Substitutionstheorie Gerhardt's in den sonst nur der ernstesten Wissenschaft geweihten Annalen Justus Liebig's

unter dem bösen Pseudonym S. C. H. Windler mit scharfer Satire vorgehen zu müssen, und ähnlich dachten viele andere sonst hochverdiente Forscher, welche den atomistischen Anschauungen immer nur bis zu einem gewissen Punkte folgen wollten, sofern sie nicht etwa gar erfolglose Bemühungen anstellten, die Atomlehre durch etwas ganz Anderes zu ersetzen. Den älteren Fachgenossen ist noch in lebhafter Erinnerung, wie herber Kritik von Leipzig aus alle jene Forscher ausgesetzt waren, welche die Theorie der Kohlenstoffverbindungen in modernem Sinne auszubauen wagten (vgl. Cohen, S. 18).

Der Erfolg hat den Kühnen Recht gegeben und treibt die Zweifler Schritt für Schritt zurück. Was für die Structurtheorie das vor einigen Jahren in Berlin gefeierte Benzolring-Jubiläum war, das hat sich für die Raumchemie in den letzten Tagen in Rotterdam vollzogen: ein Siegesfest der Atomisten nach dem andern. Den Helden dieses neuen Festes in seiner Entwicklung und in seinen Kämpfen zu schildern, hat Cohen in dankenswerther Weise unternommen. Auch das dem Schriftchen beigegebene Bildniss, welches die echt niederländischen Züge des Meisters lebendig und klar wiedergiebt, wird vielen Fachgenossen willkommen sein.

Doch wer nicht nur über van't Hoff etwas hören, sondern von ihm selbst lernen will, der nehme seine „Vorlesungen“ zur Hand. Dass vor 25 Jahren, bald nach den ersten niederdeutschen Betrachtungen über Raumchemie¹), seine „Chimie

¹⁾ Voorstel tot uitbreidung der stractuurformules in de ruimte, Utrecht 1874.