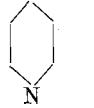
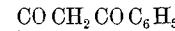
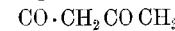


Silbersalz und der Methyläther untersucht. — Prof. Lieben legt eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Rosinger vor: Condensationsprodukte des Isovaleraldehyds.

Sitzung vom 23. Mai. Prof. Lieben legt drei im Ersten chem. Laboratorium der Wiener Universität ausgeführte Arbeiten vor.

1. Von Herzig und Wengraf: Über die Carbinolverbindungen des Triphenylmethans. Ebenso wie Herzig und Smoluchowski für das Acetylaurin gezeigt hatten, dass es keine Carbinolhydroxylgruppe enthalte, wird hier dasselbe für die Acetylrosolsäure und das Acetylbenzaurin erwiesen. Für das Triphenylcarbinol erscheint es ebenfalls wahrscheinlich, dass ihm entweder die übliche Formel  $(C_6H_5)_3COH$  nicht entspricht, oder dass ein Fall von Tautomerie vorliegt. Auch darin weicht Triphenylcarbinol vom Alkoholcharakter ab, dass es sich glatt zu Triphenylmethan reduciren lässt.

2. Von Tscherne: Über die Condensation von Isonicotinsäureester mit Aceton und Acetophenon. Es entstehen hierbei die Diketone



und



von denen die Oxime dargestellt wurden.

3. Von Brezina: Über die Alkylierung des Oxyhydrochinons. Beim Kochen von Oxyhydrochinontriacetat, welches nach der Methode von Thiele dargestellt war, mit Jodäthyl und Kali entstand neben dem Triäthyläther noch der Triäthyläther des Äthoxyhydrochinons, indem eine Äthylgruppe in den Kern eintrat, ferner Bisoxhydrochinonhexäthyläther  $C_{12}H_4(OC_2H_5)_6$ , indem durch einen Oxydationsvorgang aus zwei Molekülen Triäther ein Diphenylderivat entstand.

F. K.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

M. W. Travers. Die Verflüssigung des Wasserstoffs. (Z. f. physikal. Chem. 37, 100.)

Presst man ein gewöhnliches Gas stark zusammen und giebt ihm dann Gelegenheit zur Expansion, so erhält man einen je nach den angewandten Verhältnissen mehr oder minder starken Temperaturabfall, ein Prinzip, das bekanntlich Linde und Hampson bei der Verflüssigung der Luft benutzt haben. Wasserstoff folgt diesem Prinzip weder bei gewöhnlicher noch bei der durch ein Alkohol-Kohlendioxyd-Gemisch hervorgerufenen Temperatur von  $-80^\circ$ , so dass das Gas sich bei diesen Temperaturen auch bei einem Druck von 200 Atmosphären ohne Wärmeabsorption expandirt, sobald der Druck aufgehoben wird. Erst wenn das Gas durch flüssige Luft stark abgekühlt wird, zeigt es die Eigenschaften der gewöhnlichen, unvollkommenen Gase, und unter diesen Verhältnissen gelingt es dann auch mit Hülfe eines vom Verfasser construirten, im Original ausführlich beschriebenen und abgebildeten Apparats, flüssigen Wasserstoff in beträchtlicheren Mengen zu erhalten. Das Prinzip des Apparats ist im Wesentlichen das gleiche, welches Linde und Hampson angewendet haben, nur treten Complicationen durch die erforderliche Vorkühlung ein.

Bevor der unter einem Druck von 200 Atmosphären in den eigentlichen Verflüssigungsapparat gelangende Wasserstoff expandirt wird, passirt er eine Rohrspule, welche in ihrem ersten Theil durch das erwähnte Gemisch von Alkohol und Kohlensäure auf  $-80^\circ$  abgekühlt wird. Die zweite Abtheilung der Spule, welche das Gas passirt, ist von flüssiger Luft umgeben, die dritte endlich von einem Raum, in welchem flüssige Luft unter einem Druck von 100 mm Quecksilber siedet, wodurch eine Temperatur von  $-200^\circ$  erzeugt wird. Die dazu nötige flüssige Luft dringt aus dem Behälter, welcher die zweite Abtheilung

der Spule enthält, in den evakuirten Raum durch ein Nadelventil, welches durch einen Handgriff regulirt werden kann.

Das Gas gelangt nun mit der Temperatur von  $-200^\circ$  und dem unveränderten Druck von 200 Atmosphären in die letzte Abtheilung der Rohrspule, welche aus einem 25 m langen kupfernen Rohr von 12 mm innerem Durchmesser gewickelt ist. Am Ende derselben befindet sich das durch ein Handrad zu regulirende Ventil, durch das der Wasserstoff in ein den letzten Theil der Rohrspule umgebendes evakuiertes Gefäß strömt. Hier wird das Linde-Hampson'sche Verfahren benutzt, indem das bei der Expansion im luftverdünnten Raum stark abgekühlte Gas den Windungen des letzten Theils der Rohrspule entgegenströmt und hier das nachfließende Gas energisch abkühlt. Weiterhin wird das expandirte Gas um die Gefäße geführt, in denen die Vorkühlung des Wasserstoffs durch flüssige Luft vorgenommen wird.

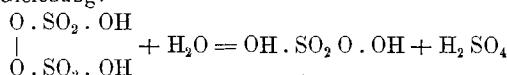
Die vom unveränderten Gas abgetrennte Flüssigkeit sammelt sich in einem unterhalb des Expansionsventils angebrachten Sammelgefäß, welches durch ein Vacuumgefäß vor Erwärmung sowohl, wie vor Reibbildung geschützt ist.

Über die Quantitäten, welche mit Hülfe dieses Apparates in bestimmten Zeitabschnitten erhalten werden können, ist Genaueres nicht mitgetheilt, doch erwähnt Verf., dass der Verlust an Gas (das natürlich durch im Original einzuhedende Einrichtungen in den Kreislauf des Prozesses zurückgeführt wird) während jedes Versuches etwa 10 Proc. beträgt.

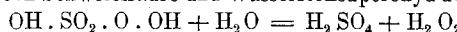
A. Baeyer und V. Villiger: Ueber die Sulfonylmonopersäure (Caro'sche Säure). (Berichte 34, 853.)

Zur Darstellung der Caro'schen Säure lässt man entweder concentrirte Schwefelsäure auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken oder man behandelt ein Persulfat mit concentrirter Schwefelsäure oder

elektrolysiert eine ziemlich concentrirte Schwefelsäure. Auch bei der letzten Methode entsteht die Caro'sche Säure aus primär gebildeter Überschwefelsäure, welche ganz wie bei dem zweiten Verfahren bei der Berührung mit im Überschuss vorhandener starker Schwefelsäure in Caro'sche Säure und Schwefelsäure zerfällt, gemäss der Gleichung:



Die Caro'sche Säure endlich geht in Berührung mit freier Schwefelsäure durch weitere Hydrolyse in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd über:



Diese Verhältnisse sind von den Verfassern quantitativ verfolgt worden. Sie benutzten dabei folgende Beobachtungen. Wasserstoffsuperoxyd lässt sich neben Caro'scher Säure und Überschwefelsäure in gewöhnlicher Weise mit Permanaganat bestimmen, wenn die Flüssigkeit hinreichend verdünnt ist. Die Caro'sche Säure kann man neben Überschwefelsäure mit angesäuerter Jodkaliumlösung titriren, aus der erstere das Jod ungleich schneller abscheidet als letztere. Titrirt man daher eine Jodkaliumlösung, welche mit einem genügend verdünnten Gemisch beider Säuren versetzt war, mit Thiosulfat bis zur Entfärbung, so kann man annehmen, dass das so bestimmte Jod fast ausschliesslich von der Caro'schen Säure ausgeschieden war, während die nun auftretende Nachbläbung von der Überschwefelsäure herrührt, deren Wirksamkeit erst nach 12—24 Stunden beendet ist.

Ein Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd neben Caro'scher und Überschwefelsäure lässt sich mit Titanschwefelsäure nachweisen, welche von den beiden Säuren nicht gelb gefärbt wird. *Kl.*

**K. A. Hofmann und W. Prandtl. Ueber die Zirkonerde im Euxenit von Brevig. (Berichte 34, 1064.)**

Die im Euxenit von Brevig enthaltene Zirkonerde ist mit einem Oxyd verunreinigt, welches sich in seinen Eigenschaften und seinem Äquivalentgewicht von den nahestehenden Verbindungen unterscheidet. Das durch complicirte Trennungsmethoden isolirte Oxyd bezeichnen die Verf. als Euxenerde. Es ist rein weiss, im Wasserstoffstrom nicht reducierbar und nach dem Glühen in Säure fast unlöslich. Die durch Schmelzen mit Bisulfat erhaltenen Lösungen geben mit Ammoniak und den Ätzalkalien weisse flockige, im Überschuss unlösliche Niederschläge. Oxalsäure fällt die neutralisierte Lösung nicht. Während Zirkonchlorid mit Curcumatinetur und verdünnter Salzsäure eine goldrothgelbe Lösung liefert, wird die Lösung der Euxenerde durch den Farbstoff nicht verändert. Ammoniumcarbonat fällt die neue Erde aus ihren neutralisierten Lösungen, reisst aber zunächst etwas Zirkon mit, das erst durch dreimalige Wiederholung der Operation abgeschieden werden kann. — Zur Bestimmung des Äquivalentgewichts wurde das Sulfat durch Glühen in Oxyd verwandelt, und hierbei die Zahl 44,4 gefunden, welche unter Voraussetzung der Vierwerthigkeit das Atomgewicht des neuen Ele-

ments zu 177,6 ergiebt. Zirkon besitzt das Äquivalentgewicht 22,65 und das Atomgewicht 90. *Kl.*

**S. Tanatar. Ueber Bleisuboxyd. (Z. f. anorgan. Chem. 27, 304.)**

Die Angabe von Boussingault, wonach beim Erhitzen von Bleioxalat ein Suboxyd der Formel  $\text{Pb}_2\text{O}$  entstehen soll, ist mehrfach angezweifelt worden. Verf. hat deshalb die Untersuchung aufgenommen und, um jeden Einfluss des bei der Zersetzung des Oxalats gebildeten Kohlenoxyds auszuschliessen, das Erhitzen in einem raschen Kohlensäurestrom ausgeführt. Er erhielt, falls die Temperatur möglichst niedrig und gleichmässig gehalten wurde, ein feines grauschwarzes Pulver, während bei höherem Erhitzen ein graugrünes Product entsteht. Erstes ist nach Verf. tatsächlich Bleisuboxyd, während das graugrüne Pulver ein Gemisch von Bleioxyd und Blei darstellt.

Salze des Bleisuboxyds sind nicht erhalten worden, auch verhält sich die Verbindung Säuren und Alkalien gegenüber ganz wie ein Gemenge von Bleioxyd und Blei.

Der Beweis für die chemische Natur des Bleisuboxyds wurde durch Bestimmung der durch Zersetzen des Products mit verdünnter Essigsäure gebildeten Bleimenge, welche mit der theoretischen (48,14 Proc.) übereinstimmte, und durch calorimetrische und specifische Gewichtsbestimmungen erbracht. Bei der calorimetrischen Bestimmung ergab sich, dass das Bleisuboxyd (430 g) bei der Zersetzung durch Essigsäure 10,048 Cal. entwickelt, während die gleiche Menge des durch Zersetzung des Suboxyds bei höherer Temperatur entstehenden graugrünen Products, welches, wie erwähnt, aus Bleioxyd und Blei besteht, durchschnittlich 15,33 Cal. bildet. Auch das spec. Gew. des Suboxyds stimmt mit dem eines entsprechenden Gemisches von Blei und Bleioxyd nicht überein. *Kl.*

**Technische Chemie.**

**Nowotnys Röhren-Reinigungsapparat. (Mitth. aus der Praxis der Dampfkessel- und Dampfmaschinenbetr. 24, 343.)**

Ist die in den Röhren angesetzte Masse weich und schlammig, so wird ein Apparat benutzt, welcher aus einer cylindrischen Stahldrahtbürste von passendem Durchmesser besteht, deren hinteres Ende durch eine Lederscheibe abgedeckt ist, die den Druck des Druckwassers aufnimmt, welcher den Apparat vorwärts treibt. Gleichzeitig wird letzterer in drehende Bewegung versetzt dadurch, dass der Bürstenkörper eine axiale, cylindrische Höhlung besitzt, welche mit Druckschaufern besetzt ist. Das hindurchfließende Druckwasser bewirkt die Drehung des Apparates und spült die Leitung von den abgelösten Niederschlägen. Der Wasserdruk beträgt 3 bis 8 Atmosphären je nach den Verhältnissen. Die Bürste hängt an einem dünnen Drahtseile, das durch eine Stopfbüchse nach aussen über eine Winde geht und den Zweck hat, den Apparat wieder herauszuziehen oder durch Zurückziehen ihn zu lockern, wenn er sich festgesetzt hat. Auf diese Weise sind Rohrlängen

von 500 bis 1000 m hinter einander zu reinigen. Bei grösseren Längen werden Reinigungskästen in die Leitung eingeschaltet, die dazu dienen, die Leitung für die Einführung der Bürste zugänglich zu machen.

Sind die an den Rohrwandungen sitzenden Niederschläge hart und fest, so geht der Bürste ein Körper voran, dessen vordere Hälfte mit Stahlmessern spiralförmig besetzt ist, und in dessen hintere Hälfte schraubenförmige Furchen eingeschnitten sind, in welchen das Druckwasser die rotirende Bewegung des Messerkörpers hervorbringt. Die vorderen Messer schneiden Furchen in die Steinkruste ein, die folgenden Messer schneiden die stehen gebliebenen Rippen weg, die nachfolgende Bürste glättet das Rohr. Bürste und Messerkörper sind gelenkig mit einander verbunden und können deswegen, und da sie außerdem eichel-förmig oder elliptisch gestaltet sind, auch Krümmungen passiren. Die Drehungen von Messerkörper und Bürste sind unabhängig von einander, und ihre Richtungen sind entgegengesetzt. Auch Economiserrohre sowie Rohre von Wasserröhrenkesseln können auf die angegebene Weise gereinigt werden. Bei Rohrleitungen unter der Erde hört man den Apparat über der Erde arbeiten, so dass ein Mann ihm nachgehen kann.

Nach diesem Verfahren sind in den Deutschen Solvaywerken zu Bernburg schon sehr umfangreiche Reinigungen von zusammen mehr als 36 000 m Rohrlänge ausgeführt worden und zwar für Leitungen von 50 bis 250 mm Durchmesser. Bei den engen Röhren war ein Druck des Betriebswassers von 5—6 Atmosphären, bei den weiteren von 2—3 Atmosphären erforderlich. Die Kosten stellten sich erheblich niedriger als nach den früheren Verfahren.

—g.

**E. Schmatolla. Ueber Tiegelöfen.** (Stahl u. Eisen 20, 1136.)

Die schon früher beschriebene Construction von Tiegelöfen hat Verf. weiter ausgearbeitet, und hat sich seine Vermuthung bestätigt, dass in dem an den Primärschacht oder an zwei primäre Tiegelschäfte angeschlossenen Secundärschachte eine sehr hohe Temperatur erzielt und der Schacht zum Schmelzen nutzbar gemacht werden kann. Die Anlage besteht aus dem Primärschacht, dem Secundärschachte und dem Recuperator (Gegenstromluftvorwärmer). Anstatt eines Primärschachtes kann man auch zwei solcher Tiegelöfen an einem gemeinsamen Secundärschacht anschliessen. Der Primärschacht sowohl als auch der Secundärschacht ist nach dem Rundsystem hergestellt. Der eigentliche Schacht besteht aus einem Hohlcylinder von Chamotte, welcher von einem eisernen Mantel umgeben ist. Sowohl bei dem Primärschachte als auch bei dem Secundärschachte ist der Ofenkörper von einem hohlen Ringraum umgeben. Den Abschluss nach aussen bildet ein Doppelmantel, dessen Hohlraum mit einem Wärmeisolirmittel ausgefüllt ist. Der Ringraum des Primärschachtes steht durch eine Anzahl Düsen in geringer Höhe über dem Roste mit dem Ofenschachte in Verbindung. Primärschacht und Secundärschacht sind durch den unteren Fuchs, der Secundärschacht wieder durch den unteren Fuchs kanal mit der Feuer-

kammer des Recuperators in Verbindung. Verf. beschreibt dann des Näheren die Art der Heizung sowie den Weg der Feuergase.

Dz.

**A. Ledebur. Ueber den Einfluss eines Aluminiumzusatzes auf Gusseisen.** Nach G. Melland und H. W. Waldron. (Stahl und Eisen 21, 54.)

Nach früheren Versuchen von Keeps, Borsigs und Hoggs übt ein dem Roheisen zugesetzter Aluminiumgehalt denselben Einfluss wie ein Siliciumgehalt aus, d. h. er vermindert das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff und befördert die Graphitbildung. Hoggs machte auch die Beobachtung, dass die Graphitbildung erschwert werde, sobald eine ziemlich niedrig liegende Grenze des Aluminiumgehaltes, etwa 1 Proc., überschritten wird. Über diesen Gegenstand haben nun Melland und Waldron eine neue Reihe von Versuchen angestellt und verwenden hierzu ein weisses, schwedisches Roheisen mit 3,90 C, 0,24 Si, 0,09 Mn, 0,03 S und 0,06 P. Das Versuchsmaterial wurde, um die Aufnahme von Silicium zu verhüten, in mit Holzkohle ausgefütterten Tiegeln geschmolzen und das flüssige Eisen in das in einem besonderen Tiegel geschmolzene Aluminium gegossen und gut umgerührt. Nach beendigter Mischung wurde der Tiegelinhalt zur Hälfte zur raschen, zur anderen Hälfte zur langsam Abkühlung gebracht. Die Zusammensetzung der erhaltenen Proben in einer Tabelle zusammengestellt, lässt erkennen, dass der Gesamtkohlenstoffgehalt anfangs unverändert bleibt und, sobald der Aluminiumgehalt über 2 Proc. steigt, allmählich abnimmt. Der Graphitgehalt steigt sowohl in den rasch als in den langsam abgekühlten Proben sehr bedeutend, sobald nur kleine Mengen Aluminium eingeführt werden, was mit Borsig's Beobachtungen übereinstimmt; in den rasch abgekühlten Proben wird der höchste Graphitgehalt bei etwa 0,5 Proc. Al, in den langsam abgekühlten bereits bei 0,25 Proc. Al erreicht. In den aluminiumreichsten Proben ist der Graphitgehalt niedriger als in den aluminiumfreien. Die Angaben von Hoggs finden hierdurch volle Bestätigung.

Dz.

**Schachtkammerofen zum Brennen von Cement und anderen Materialien in Verbindung mit einem über dem Ofen geneigt gelagerten drehbaren Rohrvorwärmer.** (Baumaterialien. 6, 84.)

Die in Amerika zuerst in Anwendung gekommenen sogenannten rotirenden Öfen oder Drehrohren ermöglichen zwar die geschlämme Rohmasse sofort ohne Vertrocknungsprocess zu brennen, jedoch lässt der in diesen Öfen erbrannte Cement bezüglich der Qualität und der physikalischen Eigenschaften vielfach zu wünschen übrig. In Folge der steten Beunruhigung der Masse sintert häufig nur die Oberfläche der Rohmasse, während im Innern ein ungarer, d. h. nicht genug gefritteter Kern bleibt. Um die Masse ordentlich und gleichmässig aufzuschliessen, bedarf dieselbe eben einer gewissen Ruhe und einer constanten gleichmässig wirkenden Hitzeentwicklung, wie es z. B. in Etagen-, Schacht- oder Ringöfen u. s. w. geschieht. Der

zu beschreibende Schachtkammerofen ermöglicht, einen absolut gleichmässigen und einheitlich gut durchgebrütteten Cementklinker zu erhalten und gestattet zugleich, dass die von der Rohrmühle kommende Rohmasse sofort in den Ofen aufgegeben werden kann. Dieser besteht aus einem Kühlraum, einem Brennraum und darüber in getrennter Anordnung durch Gewölbe getrennten Flammen- und Feuerzügen, sowie einer seitlich über dem Brennraum liegenden Sammelkammer (für das vorgeglühte Rohmaterial), welche durch den darüber angeordneten drehbaren Rohrvorwärmer gespeist wird.

Die Cementziegel werden in feuchtem Zuge stande direct von der Presse aus durch das Füllrohr in den hinteren Theil des Rohrvorwärmers aufgegeben, wo sie zunächst getrocknet und vorgeglüht und allmäthlich durch den drehbaren Rohrvorwärmer langsam nach vorne bewegt werden. Letzterer hat nach dem Ofen hin eine geneigte Lage, so dass bei der langsamen Rotation desselben das in der Trommel befindliche Material sich langsam nach dem Ofen hin vorwärts bewegt. Aus diesem Rohrvorwärmer fällt die vorgewärmte Masse in eine Sammelkammer, wo sie so lange bleibt, bis die bereits in dem Brennraum sich befindende Masse gar gebrannt ist. Ist nun die im Brennraum befindliche Masse durch Abziehen im Rostraum niedergesunken, so wird der Brennraum mit der vorgeglühten Masse aus der Sammelkammer wieder gefüllt.

Die im Brennraum sich bildenden Flammen- und Heizgase haben durch die senkrecht zum Brennraum stehenden Feuerzüge einen directen Abzug und gelangen in den querliegenden Rohrvorwärmer. Es ist also eine absolut freie Flammenbildung gewährleistet, und haben die Flammen einen directen Abzug, so dass ein Herausschlagen der Flammen beim Öffnen der Schürlöcher unmöglich ist. Der Ofen wird mit gewöhnlicher Steinkohle gefeuert, und ist es ein weiterer Vortheil, dass die kostspielige Kohlentrocknerei und die gefährliche Kohlenmühlerei, wie die rotirenden Öfen es erfordern, bei dem neuen System in Wegfall kommen.

—g.

#### F. Wallenstein. Margarine, welche bräunt und schäumt. (Chem. Revue 8, 82.)

Gewöhnliche Margarine spritzt beim Erhitzen und gibt nur einen geringen braunen Absatz, während echte Butter bekanntlich schäumt und braun wird. Das Bestreben der Margarinefabrikanten ist nun darauf gerichtet, diese Butter-eigenschaften auch der Margarine zu ertheilen. Es sind bereits derartige Sorten von Kunstbutter im Handel. Das erste derartige Verfahren röhrt von Bernegau her, der richtig erkannte, dass die Bräunung der Butter auf ihrem Gehalte an Milch oder Sahne beruhe, während diese beim Auswaschen der gekirnten Margarine durch Eiswasser verloren gehen. Deshalb setzte er der Margarine Eigelb und Traubenzucker zu. Anders verfuhr Uhlenbroek, der die gekirnte, geschmolzene Margarine nicht mehr mit Eiswasser, sondern mit gekühlter Buttermilch oder saurer Magermilch abbrauste und ihr so den nötigen Eiweissgehalt ertheilte. Allerdings wurde hier-

durch auf die Bräunfähigkeit weniger günstig eingewirkt, als auf den Geschmack. (Der für dieses Verfahren verwendete Apparat ist abgebildet.) Das Patent von Reibl ist dagegen hauptsächlich auf das Braunwerden der Margarine gerichtet und will dies erreichen, indem es einen Zusatz von mit echter Butter gebratenem, getrocknetem und gepulvertem Fleisch zur Margarine empfiehlt, die diesem Pulver Geruch und Geschmack entzieht, es aber in geschmolzenem Zustande wieder sich absetzen lässt. Der Bratengeschmack dieser Margarine dürfte störend sein. H. Michælis will aus vegetabilischer, emulsinhaltiger Milch, namentlich aus Mandelmilch, die sogen. Sana-Margarine herstellen, die allerdings bräunt und schäumt, aber kaum mehr als Butterersatz bezeichnet werden kann. Wenig Aussicht auf Erfolg hat auch die von O. Schmidt herrührende Idee, der Margarine einen höheren Gehalt an Glyceriden flüchtiger Fettsäuren durch künstlichen Zusatz derselben zu geben und sie so der Zusammensetzung der natürlichen Butter anzunähern; denn erstens sind die künstlichen Glyceride zu theuer, und zweitens lassen sie sich noch nicht frei von widerlichem Nebengeschmack herstellen. — A. Evers hält sich an das Braunwerden allein und will es der Margarine dadurch sichern, dass sie Eiweissstoffe in fein pulvriger Form zusetzt. Das Schäumen würde jedoch auf diese Weise nicht erreichbar sein. Empfehlenswerth dürfte das Verfahren der Düsseldorfer Margarinewerke sein, mindestens von der Hälfte ihres Wassers durch Eindampfen befreite Milch dem Fette zuzusetzen, da hierdurch Bräunen und Schäumen erzielt werden und die Einmischung auch leichter gemacht sein dürfte, als bei Verwendung gewöhnlicher Milch.

[Fortsetzung folgt.]  
Bo.

#### Stearinfettsäure. (Augsburger Seifensieder-Ztg. 28, 171.)

Unter diesem irreführenden Namen kommt aus einigen Fabriken (aber keineswegs aus Stearin-fabriken) seit einiger Zeit ein Rohmaterial zur Seifenfabrikation in den Handel, welches aus den sog. Poudretten der Wolltuchfabriken gewonnen wird. Dies sind die Rückstände, welche beim Filtriren der Abfallfette aus der Schwefelsäure-zersetzung der Tuchwaschwässer übrig bleiben. Die schwarzen schmierigen Poudretten werden bei Zu-strömung von Wasserdampf ausgepresst, die Press-kuchen im Merz'schen Extractor mit Benzin ausgezogen. Auch das sog. Extractionslederfett und Griefenfette dienen der Fabrikation von Stearin-fettsäure. Alle genannten Abfallfette, richtiger Fettsäuren, werden zuerst mit 1-proc. Schwefelsäure vermischt und mit offnem Dampf gekocht, dann geklärt und hierauf mit einer Temperatur von mehr als 100° (?) der Destillationsblase zugeführt. Die Destillation geschieht mit Dampf von 350°. Man erhält hellgelbe Fettsäuren, die in Kuchenformen einer langsamem Krystallisation ausgesetzt werden. Die Kuchen werden dann ausgepresst; die Pressrückstände bilden im ungeschmolzenen Zustande die Stearin-fettsäure des Handels, schwach gelbe Massen vom Erstarrungspunkte 48°. Das beim Pressen ablaufende Olein enthält zuviel Unverseifbares, als dass es für

Seifensiederzwecke brauchbar sein könnte, findet aber anderweite Verwendung. *Bo.*

**G. Bornemann. Die Berechnung der Seifenausbeute auf chemischer Grundlage.** (Augsb. Seifensieder-Ztg. 28, 355.)

Es werden die verschiedenen Methoden, die Seifenausbeute (kg Seife aus 100 kg Fett oder Fettsäure) zu berechnen, in systematischer Anordnung besprochen, nämlich (1) die Berechnung aus dem Fettansatz, wenn die Zusammensetzung und (2) die Verseifungszahl der Fette bekannt ist, (3) die Berechnung aus der durch Analyse ermittelten Zusammensetzung der Seife und (4) aus der Kenntniss des Gehalts der Seife an Fettsäureanhydrid und der Verseifungszahl. — Es ist der Versuch gemacht, für jeden der vier Fälle einfache mathematische Formeln abzuleiten, die auch ohne chemische Kenntnisse vom Praktiker benutzt werden können. Ausser verschiedenen bekannten Formeln sind die folgenden, bisher in der Litteratur nicht enthaltenen aufgeführt:

$$\begin{aligned} (1) \quad w &= 100 + 0,03925 V \\ (2) \quad x &= 100 + 0,06792 V \\ (3) \quad y &= 100 + 0,01669 V' \\ (4) \quad z &= 100 + 0,04536 V' \\ (5) \quad w &= \frac{10000}{a + 0,2901 b} \\ (6) \quad y &= \frac{10000}{a + 0,69822 b} \\ (7) \quad x &= \frac{10000}{a + 0,19104 b'} \\ (8) \quad z &= \frac{10000}{a + 0,4598 b'} \end{aligned}$$

Es bedeutet in diesen Formeln  $w$  die Ausbeute an fettsaurem Natrium aus 100 Gwth. Fettsäure,  $y$  aus 100 Gwth. Glycerid oder Fett;  $x$  die Ausbeute an fettsaurem Kalium aus 100 Gwth. Fettsäure,  $z$  aus 100 Gwth. Glycerid oder Fett;  $V$  die Verseifungszahl der Fettsäuren,  $V'$  diejenige der Glyceride oder Fette;  $a$  die Proc. Fettsäureanhydrid,  $b$  die Proc. Natron,  $b'$  die Proc. Kali in der Seife. — Zu bemerken ist endlich, dass die Formeln (1) bis (4) für wasserfreies fettsaures Alkali gelten, die Formeln (5) bis (8) für wasserfreie oder wasserhaltige Seife, je nachdem  $a$ ,  $b$  und  $b'$  gemeint sind. — Die Berechnungen lassen sich, wie aber nur angedeutet ist, auch für die Analyse nutzbar machen. *Bo.*

**G. Davis. Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen.** (Augsb. Seifensieder-Ztg. 28, 265, 284, 301, 337, 359.)

Die Abhandlung giebt einen ausführlichen Bericht über die in der Praxis angewendeten Verfahren der Gewinnung von Unterlaugenglycerin. Die Hälfte des gesammelten erzeugten Glycerins stammt aus Seifensiedereien. Die Unterlauge wird zunächst mit arsenfreier Salz- oder Schwefelsäure so lange versetzt, bis die Röthung gezogener Proben durch Phenolphthalein verschwindet. Das Alkali-carbonat der Unterlauge ist jetzt in Bicarbonat verwandelt. Man fügt noch etwas Alau hinzu und filtrirt. In der Wärme bleibt die Unterlauge klar, trübt sich aber ihres Seifengehalts wegen beim Erkalten. Die Unterlauge wird nun in

Vacuumapparaten (680 mm Quecksilber) durch Abdampf concentrirt, wobei sie fortgesetzt Salze ausscheidet. Diese werden noch während der Verdampfung durch besondere Einrichtungen entfernt. Zeigt die Flüssigkeit bei  $15^{\circ}$  C.  $37^{\circ}$  Bé., so ist sie sog. Rohglycerin geworden. Von der Beschaffenheit desselben hängt in vieler Hinsicht auch die Möglichkeit einer guten Raffination ab. Namentlich soll es weder Alkali, noch Arsen, Sulfide, Sulfite oder Hyposulfite enthalten. Die Raffination geschieht durch Dampfdestillation im Vacuum, wobei die Concentration des Destillats bis zu einem Maximum steigt, dann wieder fällt. Die Temperatur ist  $170$ — $180^{\circ}$ , der Druck 670 mm Quecksilber. Natürlich werden die Destillate mit hohem Glyceringehalt gesondert aufgefangen. Die erste Fraction enthält 25, die zweite 80 Proc. Glycerin. Schwärzt das Destillat eine Silbernitratlösung, so wird die Destillation unterbrochen. Die dritte Fraction lässt sich nicht ohne Weiteres auf Glycerin verarbeiten, wird vielmehr beispielsweise wieder den Unterlaugen zugesetzt. Der Verlust an Glycerin bei gut geleiteter Destillation beträgt ungefähr 4 Proc., die im Retortenrückstand verbleiben; dieser besteht aus Salzen und organischen Substanzen (etwa 58 Proc. Salze, 21 Proc. Glycerin, 21 Proc. andere organische Verbindungen). Das chemisch reine Glycerin erhält man endlich durch nochmalige Destillation der ersten Destillate im Vacuum mit überhitztem Wasserdampf. Speziell die zweite Fraction der ersten Destillation liefert hierbei (bei  $126^{\circ}$  im Vacuum) ein Destillat, das nach der Filtration durch Knochenkohle als chemisch rein in den Handel kommt. Das Dynamitglycerin soll D = 1,262 bis  $15,5^{\circ}$  C. zeigen.

*Bo.*

**Rumpler: Ueber die Absorption von Kali durch Silicate.** (Deutsche Zucker-Ind. 1901, S. 585, 625.)

Neben einer weit ausholenden ausführlichen Litteraturzusammenstellung enthält die Arbeit eigene Versuche des Verfassers und ist der Inhalt derselben kurz zusammengefasst, folgender:

1. In jeder fruchtbaren Ackererde sind Silicate enthalten, welche im Stande sind, ihren Gehalt an Natron, Kalk und Magnesia gegen Kali und umgekehrt ihren Kaligehalt gegen die erstgenannten Basen auszutauschen, wenn sie mit entsprechenden Lösungen zusammenkommen. Auf ihrem Gehalte an derartigen Silikaten beruht die Fähigkeit des Ackerbodens, Kali zu absorbiren.

2. Als solche Silicate kennt man die natürlichen, wasserhaltigen, salzsäurelöslichen Doppelsilicate des Aluminiums mit Calcium, Natrium u. s. w. (sogen. Zeolithe), sowie auch verwitterte Thone (Bolus), mit Wasser abgebundenen Cement und künstlich gefällte Doppelsilicate. Es ist aber bisher nicht bewiesen, dass der Gehalt an Thonerde dabei wesentlich ist. Es ist vielmehr denkbar, dass z. B. auch reines Calciumsilicat die Fähigkeit besitzt, einen Theil seiner Base gegen andere Basen, speziell Kali, auszutauschen; jedoch bedarf das noch der Untersuchung. Ebenso scheint in diesen Silikaten das Eisenoxyd die Thonerde vertreten zu können.

3. Bei der Zuckerfahrikation können solche Silicate schädlich wirken, wenn sie in die Scheide-

pfannen gelangen und daselbst ihren Gehalt an Kali und Natron durch die Einwirkung von Kalk an die Säfte abgeben. In derselben Weise können die Diffusionssäfte durch Kaliaufnahme verschlechtert werden, wenn kalireiche Silicate in die Diffusion gelangen.

4. Bei geeigneter Verwendung kann man den Säften durch solche Silicate Kali resp. Alkalien entziehen.

5. Durch einfaches Mischen des Silicates mit der kalihaltigen Flüssigkeit (dem Saft) kann man niemals letzterer das gesamte Kali entziehen, sondern stets nur so viel, als dem in jedem Einzelfalle eintretenden chemischen Gleichgewichtszustand entspricht.

6. Dahingegen kann man kalihaltigen Flüssigkeiten, theoretisch wenigstens, sämmtliches Kali durch Filtration über Silicate entziehen, vorausgesetzt, dass letztere vollkommen kalifrei sind.

7. Allen künstlichen und natürlichen Silicaten der hier in Frage stehenden Art kann man, wenn sie auswechselbare Alkalien enthalten, diese durch systematisches Auslaugen mit Lösungen von Calciumverbindungen vollständig entziehen und sie dadurch aufnahmefähig für Kali, resp. Natron machen. Anstatt der Calciumverbindungen kann man hierbei auch Natriumverbindungen verwenden, dann werden aber den Silicaten nicht Kali und Natron, sondern Kali und Kalk, ev. auch Magnesia, entzogen.

S.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Gewinnung hochprozentiger Essigsäure aus essigsaurem Calcium.** (No. 121199. Vom 6. Oktober 1899 ab. Dr. E. A. Behrens und Joh. Behrens in Bremen.)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von roher Essigsäure aus essigsaurem Kalk unter Anwendung von concentrirter Essigsäure von mindestens 60 Proc.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  als Lösungsmittel und Ausfällung des Kalks mittels Schwefelsäure. Vorzüge des Verfahrens sind: 1. Quantitative Ausbeute an Essigsäure. 2. Gewinnung einer möglichst hochprozentigen Essigsäure. 3. Verbrauch nur des theoretischen Quantums Schwefelsäure. 4. Bequeme Trennung des Calciumsulfates von der Essigsäure. 5. Vermeidung von Nebenreactionen. In 1 Th. mindestens 60-proc., besser jedoch höherprozentiger Essigsäure wird am vortheilhaftesten 1 Th. trockener essigsaurer Kalk (82-proc. Handelswaare) eingetragen, der zur weiteren Operation jedoch nicht ganz gelöst zu sein braucht. Darauf wird unter Umrühren langsam die theoretisch genau ausreichende Menge, nämlich 0,55 Th. Schwefelsäure von 92 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hinzugefügt. Die Temperatur ist ohne Einfluss auf die Zersetzung oder die Consistenz der Masse. Eine künstliche Erwärmung findet daher nicht statt. Die Trennung der flüssigen Gypsessigsäuremasse kann durch directes Abdestilliren der Essigsäure geschehen und ferner durch Auspressen der Masse bez. Absaugen der Essigsäure. Die gewonnene Essigsäure ist frei von Calciumsulfat, da dasselbe in concentrirter Essigsäure unlöslich ist.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung hochprozentiger Essigsäure aus essigsaurem Calcium, dadurch gekennzeichnet, dass man das ganz oder theilweise in mindestens 60-proc. Essigsäure gelöste essigsaurer Salz mit Schwefelsäure zerlegt, wobei eine künstliche Erwärmung nicht erforderlich ist, und die Essigsäure von dem entstehenden Niederschlag von Calciumsulfat in beliebiger Weise trennt.

**Darstellung von Condensationsproducten aus substituirten Oxybenzylhaloïden**

cb. 1901.

**und Aminen.** (No. 121051. Vom 15. Januar 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

In den Patentschriften 113723<sup>1</sup>) und 114194<sup>2</sup>) sind neue Derivate von aromatischen Oxycarbon-säuren, deren Äthern und Estern, sowie von aromatischen Oxyaldehyden beschrieben. Diese Körper sind dadurch charakterisiert, dass sie sämtlich ausser der Hydroxylgruppe die Gruppe  $\text{CH}_2\text{X}$  enthalten (wobei X ein Halogen bedeutet). Man kann dieselben daher auch als substituirte Oxybenzylhaloïde auffassen. Es hat sich nun ergeben, dass diese substituirten Oxybenzylhaloïde befähigt sind, sich mit Aminen unter Austritt der betreffenden Halogenwasserstoffsäure zu sehr werthvollen Condensationsproducten zu vereinigen. Die Producte sollen für pharmaceutische Zwecke Verwendung finden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten aus den nach den Angaben der Patentschriften 113723 und 114194 erhältlichen substituirten Oxybenzylhaloïden, darin bestehend, dass man diese Körper auf Amine einwirken lässt.

**Darstellung von Carbaminsäureestern secundärer Alkohole.** (No. 120863. Zusatz zum Patente 114396<sup>3</sup>) vom 2. April 1899. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Das Hauptpatent betrifft eine Darstellungsweise der Carbaminsäureester (Urethane) von gewissen secundären Alkoholen der Fettreihe, welche hervorragende Hypnotica darstellen, und zwar besteht das Verfahren darin, dass man Harnstoff oder dessen Salze in der Wärme auf die betreffenden Alkohole einwirken lässt. Es wurde nun gefunden, dass man die gemäss dem Hauptpatent darstellbaren Urethane auch gewinnen kann, indem man entweder die Chlorkohlensäureester der betreffenden secundären Alkohole mit Ammoniak behandelt, oder indem man Harnstoffchlorid auf die betreffenden Alkohole einwirken lässt. Die erwähnten,

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1018.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1138.

<sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1138.