

Weiteren Forschungen bleibt es vorbehalten, die von mir hier zusammengefaßten, statischen und kinetischen Momente des Reaktionsverlaufes der besprochenen Vorgänge zu einem exakten Bilde derselben zu ergänzen.

Pyridinbasen im Braunkohlenteer¹⁾.

Von A. Bauer, Rostock.

Ich finde in meiner Nachschrift des Kollegs über chemische Technologie von Prof. Engler an der technischen Hochschule Karlsruhe im Wintersemester 1884/85, daß im Teerwasser (Schweelwasser) Ammoniak, Ammoniumbasen²⁾, Pikolin und Lutidin nachgewiesen seien. Herr Direktor Krey im Jahre 1887 muß also einen Vorgänger gehabt haben.

Zu vorstehender Notiz des Herrn A. Bauer in Rostock bemerke ich, daß sich Herr Geheimrat Engler bei seinen damaligen Vorträgen über die Chemie des Braunkohlenteers vermutlich auf die Arbeit Grotowskys in seiner Abhandlung: Über den derzeitigen Stand der Paraffin- und Mineralölgewinnung in der Provinz Sachsen³⁾ gestützt hat.

Grotowsky hat nun die Angaben darüber

¹⁾ Diese Z. 1904, 624.

²⁾ Wohl verschrieben für „Aminbasen“.

³⁾ Z. Berg. Hütt. Sal. 24, 6.

z. T. dem „Lehrbuch der Chemischen Technologie“ von Friedr. Knapp entnommen. Knapp berücksichtigt aber bei der Aufzählung der Produkte des Schweelprozesses augenscheinlich nicht das Ausgangsmaterial, woraus der Teer gewonnen wird. Das geht z. B. aus der Zusammenstellung der Bestandteile des Schweelwassers hervor, wo er ausdrücklich Torf und Holz als Schweelmaterial nennt; aber auch beim Teer selbst unterscheidet er keineswegs zwischen Braun- und Steinkohlenteer, Holz-, Torfteer usw.

Nun war aber von vornherein gar nicht sicher anzunehmen, daß alle Teere qualitativ gleich zusammengesetzt seien. Das ist bis heute sogar nur teilweise erwiesen. Da sich nun andere Literaturangaben bezüglich der Pyridinbasen im Braunkohlenteer nicht finden, so kommt zweifellos Krey das Verdienst zu, diese nachgewiesen und ihre einzelnen Glieder vom Pikolin bis zum Parvolin wenigstens technisch rein dargestellt zu haben.

Gleichzeitig wurde in der Fabrik Gerstewitz auf Veranlassung Werneckes über diese Basen gearbeitet; doch ist darüber keine Veröffentlichung erfolgt.

Die von mir neuerdings veranlaßte Untersuchung der Pyridinbasen des Braunkohlenteers verfolgte nur wissenschaftliche Ziele, da Kreys Arbeiten über manche Fragen keinen oder nicht genügenden Aufschluß gegeben hatten.

Dr. Rosenthal.

Sitzungsberichte.

Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu St. Petersburg.

Sitzung, den 29./4. u. 12./5. 1904.

W. Ipatieff beschreibt den von ihm konstruierten Autoklaven, der für Drucke bis 400 Atm. und Temperaturen bis 625° bestimmt ist, und berichtet über die katalytische Zersetzung der Alkohole bei hohen Temperaturen unter hohem Druck. In Gegenwart von Eisen als Katalysator bilden sich hauptsächlich Grenzkohlenwasserstoffe; dabei liefern die primären Alkohole zuerst Wasserstoff und Aldehyd, dann zerfällt der letztere in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff. Die Geschwindigkeit der Reaktion konnte durch Messungen vom Druck verfolgt werden; die Versuche zeigten, daß für verschiedene Temperaturen und alle primären Alkohole, die Gleichung

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \cdot T = \text{Konst.} = R,$$

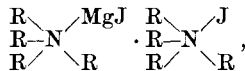
wo P der Druck und T die Zeit, nach welcher P das Maximum erreicht, ist, gilt. Wird als Katalysator Aluminiumoxyd genommen, so zersetzen sich Alkohole unter Bildung von Wasser und Äthylenkohlenwasserstoffen; je höher der Druck ist, desto höher liegt auch die Zersetzungstemperatur. Bei hohem Drucke entstehen, bevor die Bildungstemperatur der Äthylenkohlenwasserstoffe erreicht ist, Äther; diese Reaktion ist reversibel, da aus Äthern unter denselben Bedingungen sich Alkohole bilden. Die Konstante R (siehe oben) ist bei Aluminiumoxyd zweimal kleiner, als beim Eisen. — A. Ssaposchniskoff berichtet über Dampftension, spez.

Gewichte und Leitfähigkeit der Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. — D. Gardner und D. Gerassinoff haben die Leitfähigkeit der Lösungen von BaCO₃ und BaSO₄ studiert. Für die gesättigte Lösung von Baryumcarbonat fand Kohlrausch $K_{18} = 25,5 \times 10^{-6}$. Diese Zahl ist zu hoch, da die Hydrolyse des Salzes nicht berücksichtigt wurde. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, bestimmten die Verf. die Leitfähigkeit in Gegenwart von Alkali; so wurde die Zahl $K_{18} = 6,0 \times 10^{-6}$ festgestellt. Baryumsulfat ergab dieselben Resultate in neutraler und alkalischer Lösung, da bei diesem Salze die Hydrolyse sehr gering sein muß. — Von B. Brauner ist eine Mitteilung über einige Salze der komplexen Ceriumschwefelsäure eingesandt. — P. Walden spricht über die Aktivität von Naphtaprodukten und erinnert, daß noch vor Tschugaeff¹⁾ auf die Wichtigkeit des Drehungsvermögens des Erdöls, das von Biot und auch Soltsien konstatiert wurde, für das Problem der Bildung der Naphta hingewiesen hat. Der Verf. meint, daß diese Aktivität endgültig den organischen Ursprung von Naphta beweist. — M. Rakusin studierte das Drehungsvermögen von mineralischen, vegetabilischen und animalischen Ölen. Alle vegetabilischen Öle drehen links, außer Rizinusöl (+ 8° des Saccharimeters), Crotonöl (+ 14,5°) und Sesamöl (+ 2,2°); die animalischen Öle (wie Fisch-

¹⁾ Diese Z. 1904, 892 f. (Protokoll der vorigen Sitzung).

tran) drehen ebenfalls die Polarisationssebene. Die mineralischen Öle (von Petroleumäther bis Maschinenöl) besitzen ein für jedes Öl konstantes Drehungsvermögen, das sich mit der Zeit nicht ändert, jedoch beim Reinigungsprozeß (mit Schwefelsäure und Ätznatron) abgeschwächt wird. — L. Tschugaeff berichtet über die Fortsetzung seiner Studien der Metallammoniakverbindungen der organischen Imide. Der Verf. gibt einige Methoden zur Darstellung der Körper $(Sc)_2Cu \cdot 2NH_2R$ ($Sc = \text{Succinimid}$) an, von denen die bequemste in der Autoxydation von metallischem Kupfer in Gegenwart von Succinimid und primärem Amin in alkoholischer Lösung besteht. Die Verbindungen der Formel $Sc_2Cu \cdot 2NH_2R$ sind stabile Körper von fleisch- oder ziegelroter Farbe, die sich in Wasser mit blauer Farbelösen, da dabei schon Dissoziation nach der Gleichung $Sc_2Cu \cdot 2NH_2R \rightarrow Sc_2 \cdot CuNH_2R, NH_2R$, sowie auch Bildung der schon beschriebenen violetten Verbindungen $Sc_2 \cdot Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ und $Sc_2 \cdot Cu \cdot NH_2CH_3 \cdot 3H_2O$ eintritt. Die höheren Amine liefern anstatt des letzten Körpers nur blaue Tafeln $Sc_2 \cdot Cu \cdot 6H_2O$. — W. Tschelinceff macht Mitteilung über die Reaktion zwischen Magnesium und organischen Halogenverbindungen, die als bestes Beispiel einer katalytischen Reaktion dienen kann: ohne Katalysatoren, z. B. Benzollösung, reagieren diese Körper nur beim Erwärmen, in Gegenwart aber von Äther (nach Grignard), oder einem tertiären Amin (nach Verf.) verläuft die Reaktion sehr glatt auch bei

gewöhnlicher Temperatur. Anstatt Benzol kann man auch andere fette oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Terpene, wie Terpentin, Petroleumäther usw. nehmen: beim Zusatz von Dimethylanilin, als Katalysator, fängt die Reaktion an, und zwar desto schneller, je kleiner die Viskosität des angewandten Lösungsmittels ist. Bei großem Überschuß an Amin entstehen Doppelverbindungen der Formel



die man auch für organische Derivate der Doppelsalze $NH_4Cl \cdot MgCl_2$ halten kann. — W. Ogloblin berichtet über seine Untersuchung des „Anilintoluidinöls“, das aus der kaukasischen Naphta in der Fabrik der Russischen Benzol-Anilin Kompanie zu Kineschma dargestellt und unter NN 1 und 2 zum Verkauf gebracht wurde. Nach Verf. enthält Nr. 1 Anilin mit etwas o-Toluidin, Nr. 2 o-, m- und p-Toluidin und ein wenig Anilin. — B. Glasman schlägt eine Methode zur Bestimmung von Chrom und Eisen vor: Eisenoxyd wird mit schwefeliger Säure reduziert und nach Entfernen von Überschuß der Säure mit Permanganat titriert, die Lösung wieder oxydiert und dann mit Schwefelsäure und Zink reduziert, wobei Chromoxyd in Chromoxydul übergeht; man titriert jetzt mit Permanganat Eisen und Chrom (nach Zimmermann). Die Differenz zwischen der zweiten und ersten Titration ergibt die Chrommenge.

J. Salkind.

Referate.

I. 4. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Wasserversorgung.

Verfahren zur Abscheidung von Eiweiß aus Hefeextrakt. (Nr. 151561. Kl. 53i. Vom 15./10. 1903 ab. Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans in Frankfurt a. M.)

Die Hefeextrakte enthalten gewöhnlich einen größeren Prozentsatz Eiweiß; diese Proteinkörper lassen sich selbst dann nicht entfernen, wenn man die Lösung ganz mit Kochsalz sättigt. Es wurde nun gefunden, daß die Entfernung der Eiweißstoffe darum so schwierig ist, weil diese anscheinend in nukleäartiger Bindung vorhanden sind und infolgedessen weder durch Kochen, noch durch Kochsalzzusatz ausfallen. Sobald man die Lösung jedoch bis auf 70–80 % Trockengehalt eindampft, findet eine Spaltung der zusammengesetzten Eiweißkörper statt, und diese lassen sich nunmehr in der im Anspruch angegebenen Weise fortschaffen.

Patentanspruch: Verfahren zur vollständigen Abscheidung aller Eiweißsubstanzen aus roher Hefeextraktlösung durch Kochsalz, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung bis auf etwa 70–80 % Trockengehalt eindampft, darauf bis auf 15–25 % Trockensubstanz mit Wasser verdünnt, die Hälfte des Gewichts dieser Trockensubstanz an Kochsalz zusetzt, aufkocht und filtriert.

Wiegand.

Apparat zur mechanischen Absonderung von festen Stoffen aus Wasser. (Nr. 151187. Kl. 12d. Vom 29./4. 1903 ab. Heinrich Hencke in Berlin. Zusatz zum Patente 85043 vom 23./11. 1894.)

Das Patent 138323 betrifft eine Reinigungsvorrichtung für den Apparat des Hauptpatentes und besteht darin, daß das Filtertuch in einen mit Spülwasser gefüllten Behälter unter Belastung durch eine Gewichtswalze an Bürsten vorbeigeführt wird. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Anordnung den Nachteil hat, daß die von dem Reinigungsbade aufgenommenen Schmutzteile auf die Innenseite des Filtertuches gelangen und dort sich ablagern können. Dabei wird die Durchlässigkeit des Filtertuches beeinträchtigt usw. Demgegenüber ist gemäß der vorliegenden Erfindung die Vorrichtung so abgeändert worden, daß die Belastungswalze außerhalb des die Reinigungsflüssigkeit enthaltenden Behälters angeordnet ist und das Tuch außerhalb der Flüssigkeit an der in diese eintauchenden Reinigungsbürste vorbeigeführt wird.

Wiegand.

I. 9. Apparate und Maschinen.

H. Krüss. Das Flimmerphotometer und die Messung verschiedenfarbigen Lichtes. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 47, 129–132. 153–157. 13./2. u. 20./2.)