

der Entwicklung bei geringer Aufsicht, welche Vorzüge die Tropfapparate überhaupt auszeichnen. Ein Schäumen ist vollkommen ausgeschlossen, welchen Übelstand die oben genannten Constructionen sehr häufig zeigen. In guter Ausführung wird der beschriebene Apparat von W. J. Rohrbeck's Nachfolger in Wien geliefert. Für selteneren Gebrauch dürfte sich eine kleinere Ausführung empfehlen.

Trzynietz in österr. Schlesien.

Erwiderung.

In der Sitzung des Würtemberger Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker vom 12. October dieses Jahres sprach Herr Dr. Eberle über die Werthbestimmung der Gerbstoffextracte. In diesem Vortrage¹⁾ citirte derselbe einen Artikel von uns, welchen wir in der Fachzeitung: „Schuh und Leder“ 1899, Heft 42, veröffentlicht hatten. In dieser Veröffentlichung haben wir ein Rechenexempel in der Weise ausgeführt, dass wir sagten: Wenn der Käufer nach einem bestimmten Gehalte kauft, und der Extract so und soviel weniger enthält, so bezahlt er den Extract um so und soviel theurer.

An dieser Thatsache wird wohl nicht zu rütteln sein. Herr Dr. Eberle führt an der Hand einiger Beispiele an, dass von ein und derselben Probe, welche von verschiedenen Gerbereichemikern untersucht worden ist, verschiedene Resultate gefunden worden sind, und betont mit Recht, dass diese Unzuverlässigkeit sehr geeignet ist, Lieferanten in ungerechtfertigter Weise zu schädigen. Wenn Herr Dr. Eberle unsere Notiz in der vorerwähnten Sitzung weiter vorgelesen hätte, würde jeder seiner Zuhörer erkannt haben, wie die Sache aufzufassen ist. Der Schluss unseres Artikels lautete nämlich folgendermaßen:

„Man sieht, dass hier eine Analyse sehr am Platze ist und sich reichlich bezahlt macht. Dies sehen auch reelle Extractfabrikanten gern ein, und es hat sich neuerdings bei vielen Käufen ein Modus herausgebildet, der beide Theile, Consument und Verkäufer, ganz zufriedenstellt. Dieser Modus besteht darin, dass der Abschluss auf Basis eines festgesetzten Gerbstoffgehaltes nach unserer Analyse geschieht. Nach dieser wird der Gehalt garantirt. Von jeder Sendung wird aus mehreren Fässern eine Probe zusammengegossen und immer

zur Untersuchung uns eingesandt. Was wir an Gerbstoff weniger als den garantirten Gehalt finden, wird dem Abnehmer vergütet, was wir darüber finden, wird dem Lieferanten gutgeschrieben, d. h. der Lederfabrikant bezahlt tatsächlich nur pro kg Gerbstoff. Durch diesen Modus fällt jeder Einwand über die Unzuverlässigkeit der Gerbstoffbestimmungsmethode fort, sowie auch, dass verschiedene Chemiker verschiedene Resultate finden. Deshalb bestreben wir uns, unsere Kundschaft darauf hinzuweisen, stets nur nach unserer Analyse zu kaufen und die gekaufte Waare auch bei uns wieder untersuchen zu lassen. Wird so verfahren, dann werden auch Misshelligkeiten, wie sie in letzter Zeit vorgekommen sind, aus der Welt geschafft.“

Auch wir unterschreiben voll und ganz, was Herr Dr. Eberle über die immer noch nicht aus der Welt geschaffte Unsicherheit der Gerbstoffbestimmungsmethode gesagt hat. Diese ist trotz aller Conferenzen nicht aus der Welt geschafft, sie wird auch unserer Ansicht nach nicht aus der Welt geschafft werden können, so lange wir mit einem so unsicheren Material, wie es die gepulverte Haut ist, arbeiten müssen. Unleugbar fest steht jedoch, dass diese Unsicherheit soweit wie möglich behoben wird, wenn, wie wir es in dem citirten Artikel gesagt und in späteren Veröffentlichungen wiederholt haben, stets nach der Analyse eines bestimmten Chemikers gekauft wird und die Lieferung wieder von demselben Chemiker untersucht wird.

Auch uns ist sehr wohl bekannt, dass außer den gerbenden Stoffen noch andere Factoren wie Löslichkeit, Farbe etc. für die Werthbestimmung in Betracht gezogen werden sollten. Leider hat der Chemiker zur Feststellung dieser Werthe noch keine zuverlässigen Methoden oder Normen, sodass einzig und allein die Praxis bislang den Ausschlag giebt. Die Erfahrungen, welche der Gerber bei den einzelnen Extracten macht, lassen ihn das Gute bald erkennen. Wieviel Gerbstoff jedoch ein Extract enthält, muss er vorher wissen, um seine Gerbbrühen danach anstellen zu können.

Wir wissen außerdem sehr wohl, dass die durch die Analyse gefundenen Zahlen nur relativer Art sind; ihren Werth behalten sie jedoch durch die Controle, welche sie auszuüben im Stande sind, immer vorausgesetzt, dass ein und derselbe Chemiker, nach dessen Analyse die Waare gekauft ist, auch der Controleur ist.

Versuchsstation des Vereins Deutscher Gerber
Berlin N. Dr. Maschke & Wallenstein.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse vom 6. December 1900.

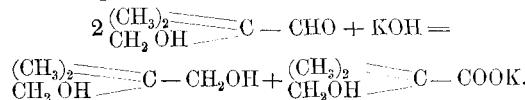
Der Secretär legt eine Arbeit von Hofrat J. M. Eder vor: System der Sensitometrie photographischer Platten. — Dr. Clauer

überreicht eine Abhandlung: Zur Kenntniss der Eugenolglykolsäure, in welcher festgestellt wird, dass diese Verbindung, entgegen der bisherigen Annahme, mit einem Molekül Krystallwasser kry stallisiert. Zur Charakterisierung wurden Metallsalze, Ester, das Amid, Anilid und Hydrazid dargestellt. Bei den Bromirungsversuchen entstand eine Dibrom-eugenolglykolsäure, daneben jedoch ein alkaliun-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1196.

lösliches Product von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}Br_3O_5$. Die Nitrirung der Eugenolglykolsäure verlief ebenfalls abnormal, indem neben der Nitrocugenolglykolsäure eine methoxylfreie Substanz entstand.

Hofrat Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten: Über die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-Oxypropionaldehyd, von Wessely. Bei der Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Kali auf das genannte, durch Condensation von Isobutyraldehyd und Formaldehyd erhaltene Aldol, entstehen äquivalente Mengen des entsprechenden Alkohols und der Säure im Sinne der von Cannizzaro beim Benzaldehyd aufgefundenen Reaction. Der Vorgang verläuft fast quantitativ nach der Gleichung:



— Über ein Aldol und Glykol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd von Hackhofer. Durch Condensation der beiden Aldehyde mittels Pottaschelösung entstand das Aldol



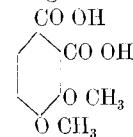
welches zwar durch Destillation nicht gereinigt werden konnte, da es hierbei in seine Componenten zerfiel, dessen einheitlicher Charakter aber durch seine Reactionen erwiesen wurde, indem ein kristallinisches Oxim dargestellt wurde und auch die Reduction zum entsprechenden Glykol gelang. Alkoholisches Kali wirkt auf das Aldol wasserentzieldend ein und es entsteht Methylzimtaldehyd $C_6H_5\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)CHO}$. Durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung erfolgt ebenfalls die Bildung von Methylzimtaldehyd. Beim Erhitzen des Glykoles mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylhydrozimtaldehyd $C_6H_5\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$. — Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacrolein von Demmer. Ein Molekül Hydrazin reagiert mit zwei Molekülen Methyläthylacrolein unter Bildung eines kristallinischen Körpers, des Methyläthylacrolazins, in dem die Existenz von zwei Doppelbindungen dadurch nachgewiesen wurde, dass er 4 Atome Brom zu addiren vermag. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entstehen wieder die Componenten, nämlich Methyläthylacrolein und Hydrazinbichlorhydrat.

F. K.

Sitzung der Physikalisch-chemischen Gesellschaft in Wien vom 11. December 1900.

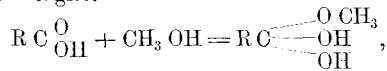
Vortrag von Prof. Wegscheider: Über den Einfluss der Constitution auf die Esterbildung. Die Reactionsfähigkeit eines Wasserstoffatoms in organischen Verbindungen, speciell seine Vertretbarkeit durch Alkylgruppen, hängt nicht nur von der Natur jenes Atoms ab, an das es unmittelbar gebunden ist, sondern es ist hier auch ein Einfluss der Gruppierung des ganzen Moleküls auf die Reaction des betrachteten Wasserstoffatoms zu beobachten. Um die Reactionsfähigkeit und ihre Abhängigkeit von der Constitution zu untersuchen, bestehen derzeit dem Wesen nach zwei Methoden: Erstens die Messung der Reactionsgeschwindigkeit — in den hier betrachteten Fällen

der Geschwindigkeit der Esterbildung — bei verschiedenen Verbindungen, die sich in ihrer Constitution unterscheiden, und zweitens die Esterification von Verbindungen, welche die reagirende Gruppe zweimal enthalten, jedoch in unsymmetrischer Stellung. Im ersten Falle kann man den Einfluss einer Veränderung in der Constitution quantitativ verfolgen; bei der zweiten Methode ist man darauf angewiesen, die Isomeren, welche durch die Reaction der zwei Carboxylgruppen bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren entstehen, zu trennen, um daraus zu entscheiden, welche von beiden Gruppen die reactionsfähigere ist, und diese Trennung ist in der Regel nicht quantitativ ausführbar. Besonders wichtige Gesetzmäßigkeiten in Bezug auf die Esterification sind die von Menschutkin gefundenen Regeln, dass eine COOH-Gruppe, welche an einem primären Kohlenstoffatom gebunden ist, schneller esterifizirt wird als eine, die an ein secundäres Kohlenstoffatom gebunden ist, und diese wieder schneller als eine mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbundene, sowie das Victor Meyer'sche Esterificationsgesetz, nach dem aromatische Monocarbonsäuren, bei denen zur COOH-Gruppe zwei Substituenten in o-Stellung sich befinden, schwer oder gar nicht esterifizierbar sind. Der Fall, dass eine Verbindung zwei unsymmetrische Carboxyle enthält, wurde mit Rücksicht auf die Esterbildung zuerst von Brühl an der Camphersäure und vom Vortragenden an der Hemipinsäure



untersucht. In beiden Fällen ergab sich, dass je nach der Art der Esterification die verschiedenen Monoester entstanden, so der eine Monoester durch Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz der Säure, der andere aus dem Säureanhydrid mit Alkohol. Auf Grund der Theorie von der elektrolytischen Dissociation kann man zum Theil vorausbestimmen, welche von zwei ungleichen Carboxylgruppen bei einer bestimmten Esterificationsmethode reagiert, und man kann auf diese Weise das Auftreten der isomeren Ester bei der Behandlung der sauren Kalisalze mit Jodmethyl, bei der Einwirkung von Alkohol auf die Säureanhydride und bei der Halbverseifung der Neutralester befriedigend erklären.

Die Erscheinungen bei der Esterification mit Alkohol und Salzsäure sind wahrscheinlich so aufzufassen, dass die Carboxylgruppe nach folgendem Schema reagiert:



hieraus durch Wasseraustritt



Diese Annahme stützt sich darauf, dass bei dieser Art der Esterificirung die räumlichen Verhältnisse im Molekül von Einfluss sind, und nachdem die Bildung des Alkoholadditionsproductes von den sterischen Verhältnissen abhängt, erklärt sich die Erschwerung der Esterification durch o-Substituenten aus der Verhinderung der Bildung des genannten

Zwischenproductes. Aus der Erscheinung, dass bei der Verseifung der Neutralester nicht dieselben Monoester auftreten als bei der directen Esterification, ist zu schliessen, dass das leichter esterificirbare Carboxyl auch leichter verseift wird; und dieses Carboxyl ist auch stärker sauer als das andere, wie aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit hervorgeht.

Manchmal verläuft die Esterification mit concentrirter Schwefelsäure anders als jene mit verdünnter; in einigen Fällen ist dies dadurch erklärlich, dass vorübergehend durch die concentrirte Säure ein Anhydrid gebildet wird, dessen Esterification ja abweichend von jener der Säure verläuft. Allein auch bei solchen organischen Säuren, die kein Anhydrid bilden, treten bei Verwendung von H_2SO_4 Unregelmässigkeiten auf, so dass eine specifische Wirkung dieser Säure anzunehmen ist. Verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Salzsäure; die Auffassung der Rolle der Schwefelsäure bloss als wasserentziehendes Mittel ist unrichtig, indem weit mehr Ester gebildet werden kann, als der Wasseranziehung der Schwefelsäure entspricht; jedoch ist auch die Hypothese von der ausschliesslich katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen nicht genügend erwiesen.

Mit Rücksicht auf die bei der Esterbildung beobachteten Thatsachen lässt sich die Beeinflussung der Reaction durch die Constitution folgendermaassen eintheilen:

1. Der Einfluss auf das elektrochemische Verhalten, wie aus der Betrachtung der Dissoziationsconstanten hervorgeht;
2. die sterische Hinderung, wobei allerdings noch unentschieden ist, ob diese Wirkung von der Raumerfüllung oder von der Masse der Substituenten bedingt ist;
3. jene Einflüsse, die sich bei der Substitution aromatischer Körper geltend machen, indem in manchen Fällen die o- und p-Stellung begünstigt ist, in anderen wieder die m-Stellung; allerdings ist es nicht immer möglich, diese Beeinflussung und die sterische Wirkung streng zu sondern.

Die elektrochemische und sterische Wirkung lässt sich mit den Eigenschaften der Atome in Beziehungen bringen; was hingegen die Substitutionsregelmässigkeiten betrifft, so sind ihre Ursachen vollständig unaufgeklärt, und es ist überhaupt fraglich, ob unsere jetzigen Structurformeln zur Behandlung dieser Fragen ausreichend sind. F. K.

Patentbericht.

Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

Reinigung von Saponin-Extract aus Quillaja-Rinde. (No. 116 591. Vom 8. Mai 1900 ab. Fabrik chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer in Hamburg.

Die aus der Quillajarinde durch Ausziehen mit Wasser erhaltenen, zum Reinigen von Geweben benutzten Saponinextracte leiden an dem grossen Fehler, Farbstoffe und sonstige Unreinigkeiten in so grossen Mengen zu enthalten, dass sie zum Reinigen von feinen, namentlich mit empfindlichen Farben gefärbten Geweben nicht geeignet sind. Nach vorliegender Erfindung ist es gelungen, in sehr einfacher Weise ein reines, zu allen technischen Zwecken vollkommen ausreichendes Saponin zu einem billigen Herstellungspreis erhalten. 150 kg fein geschnittener Rinde werden zwei Mal mit je 600 l Wasser, welchen man 5 bis 7 kg wässerigen, etwa 40-proc. Formaldehyd und später verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt hat, ausgekocht. Die von der Rinde abfiltrirte Lauge wird in einem mit Dampfmantel versehenen emaillirten gusseisernen Kessel bis zur Syrupconsistenz eingedampft und etwa 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird der abgeschiedene schwefelsaure Kalk entfernt und der Extract unter fortwährendem Umrühren zur Trockene, eventuell im Vacuum, eingedampft. Nach dem Pulverisiren stellt das Saponin eine schwach gelblich-grau gefärbte Masse dar, welche sich klar in Wasser löst; diese Lösung giebt einen dichten, weissen, sich lange haltenden Schaum.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Reinigung Ch. 1900.

des aus der Quillaja-Rinde erhaltenen Saponins von färbenden und anderen Verunreinigungen, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder der fertigen Rindenextractlauge Formaldehyd zusetzt oder diesen während des Extrahirens der Rinde zugiebt. 2. Bei dem durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren der Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der Lauge, zu dem Zwecke, etwa vorhandenen Kalk auszufällen und eine schnelle Filtration herbeizuführen.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Alkalicarbonat aus Alkali-metasilicat und Calciumcarbonat. (No. 116 575. Vom 16. December 1899 ab. Alexis Mols und D. Crispo in Antwerpen.) Es wurde gefunden, dass man die Umsetzbarkeit der Alkalimetasilicate mit kohlensaurem Kalk zu kohlensaurem Alkali in technisch befriedigender Weise nutzbar machen kann, wenn man die Metasilicate in Gestalt einer concentrirten, etwa 40° B. zeigenden Lösung bei Siedetemperatur mit dem Calciumcarbonat reagieren lässt.

Versetzt man die Alkalimetasilicatlösung mit Calciumcarbonat, so erstarrt das Gemisch rasch zu einer zerreiblichen Masse. Man zerstört diese und erhitzt sie zur Vervollständigung der Reaction über 100° C. Hiernach laugt man mit warmem Wasser aus und erhält eine concentrirte, krystallisationsfähige Lösung von Alkalicarbonat, während das gebildete Calciumsilicat als unlöslicher Rückstand zurückbleibt. Alkalipolysilicate, welche sich als solche zur Umsetzung mit Calciumcarbonat nicht eignen, können dadurch reactionsfähig gemacht