

C 3) 3444-30/5.01-74

Pat. Abt. 70/Kx

7. Juli 1943

000016

R 679

Entwurf

Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren oder deren Derivaten aus alkalischen Laugungskonzentraten.

Zusatz zum Patent (Patentanmeldung R 115 996 IVa/23d)

Gegenstand des Patentes (Patentanmeldung R 115 996 IVa/23 d) ist ein Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren oder deren Derivaten aus beim Behandeln von Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung mit wässrigen Alkalilaugen erhältlichen Seifenkonzentraten. Hiernach wird zunächst das freie Alkali in den Konzentraten durch Zugabe von aus diesen hergestellten Rohcarbon-säuren neutralisiert, wonach der Gemisch geschmolzen und durch Destillation, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserdampf, von Wasser und der Hauptmenge des Unverseifbaren befreit wird, wogegen der Rest des Unverseifbaren aus der groboberflächlich aufgeteilten Masse mittels erhitzter Gase oder Dämpfe, wie Luft, Wasserdampf, Verbrennungsgase und dergleichen und/oder unter Anwendung von Vakuum angetrieben wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens gelingt es, aus Ausgangsgemischen, die bis zur doppelten Menge an Unverseifbaren Bestandteilen, bezogen auf die vorhandene Fettsäuremenge, enthalten, technisch reine Fettsäuren oder ihre Derivate zu gewinnen. Das im 1. Arbeitsgang, der Destillation, anfallende Produkt hätte, wenn von einem Gemisch ausgegangen wurde, in dem auf 100 Teile reine Fettsäure rund 150 Teile Unverseifbares enthalten waren, noch einen Neutralölgehalt von 15 %, der durch die anschließende Behandlung der groboberflächlich aufgeteilten Masse auf ungefähr 3 % ermäßigt werden konnte.

Es wurde nun erkannt, daß die für die Herstellung reiner Fettsäuren und ihrer Derivate nicht erforderlich ist, die erste Stufe der Behandlung, die Destillation, soweit zu treiben, bis

- 1) AmP 2 156 903 Process Mana- 1) Herst. von Metalloxydgel-Katt. durch Rk.
 2) AmP 2 156 904 gement Co. eines Metallsalzes u. eines leicht lösl.
 Anm. 1) 22.12.37 Erf.: Hydroxyds. Die Konz. des nicht umgesetzten
 2) 21.12.37 R.F. Ruthruff Metallsalzes in der Lsg. wird so hoch ge-
 Ert. 2. 5.39 halten, dass eine schnelle Peptisation
 des ausgefällten Hydroxyds eintritt. Die
 Zugabe wird schnell unter Rühren fortge-
 setzt, bis eine Peptisation nicht mehr
 stattfindet, u. darauf unterbrochen. Alsdann wird eine in der Lsg.
 nicht wesentlich ionisierte Base hinzugefügt u. durch Erhitzen die
 Ausfällung des Hydroxyds in Gelform bewirkt.
- 2.) Nach Erreichung des Zustandes, in dem eine Peptisation
 des ausgefällten Metallhydroxyds durch die Konz. des nicht umge-
 setzten Metallsalzes nicht mehr stattfindet, wird die Lsg. hinrei-
 chend verdünnt, worauf bei langsamer Zugabe des verdünnten Reagenz
 unter Rühren das Hydroxyd in Gelform ausgefällt wird.
- 1) AmP 2 157 204 UOPC. Herst. aromat. KW aus aliphat. KW mit 6 -
 2) AmP 2 157 940 Erf.: 12 C-Atomen durch Erhitzen auf 400-700
 3) AmP 2 157 941 A.V. Grösse u. für höchstens 10 sec in Ggw. von Katt., die
 Anm. 30. 3.37 J.C. Morrell Mo_2O_3 u. Cr_2O_3 (1), V_2O_3 u. Cr_2O_3 (2) od.
 Ert. 9. 5.39 V_2O_3 u. Mo_2O_3 (3) enthalten.
 Verwandt werden z.B. Katt., die die ge-
 nannten Oxyde in Mengen von je 4% neben
 92% Al_2O_3 enthalten:
- 1) AmP 2 157 224 Pure Oil Co. 1) Mischungen von olefinhalt. Gasen u. KW-
 2) AmP 2 157 225 Erf.: ölen werden bei 454 - 593°C u. 35-140 at
 Anm. 21. 4.33 C.R. Wagner behandelt, wobei die Anteile derart einge-
 Ert. 9. 5.39 regelt werden, dass die von den Olefinen
 entwickelte Wärme zur Wärmehaltung der Öle aus-
 reicht.
 2) Bes. Massnahmen bei der Gewinnung von
 kloppfesten Treibstoffen durch Bhdlg. von
 olefinhalt. KW-Gasen zw. 454 u. 593°C u.
 35 bis 140 at.
- AmP 2 158 031 Du Pont de Bei der Anlagerung von CO an Olefine, Alko-
 Anm. 26.10.35 Nemours, Erf. hole od. Ather in fl. Phase wird BF₃ ver-
 Ert. 9. 5.39 D.J. Joder wandt, das 1-5 Mole H₂O je Mol enthält.
- AmP 2 158 559 Process Mana- Schweröle werden in paraffin. u. nicht pa-
 Anm. 9. 1.36 gement Co. raffiner. Anteile zerlegt. Der paraff. An-
 Ert. 16. 5.39 Erf.: H.V. Atwell teil wird mit olefin. Gasen erhitzt u.
 u. M.R. Mandelbaum das Rk.-Prod. in Benzine, höher sd. Anteil-
 e u. gasförm. KW aufgeteilt. Der paraff.
 Anteil der letzten wird mit den nicht pa-
 raff. Anteilen des Ausgangsöls erhitzt.
- AmP 2 158 582 Danciger Oil Gew. von aromat. KW aus gasförm. KW.
 Anm. 8. 8.35 & Ref., Erf.: Die gasförm. KW werden unter teilwei-
 Ert. 16. 5.39 R.M. Isham u. ser Verbrennung mit vorerhitzter Luft auf
 M.R. Ryan mindestens ca. 1100°C gebracht u. darauf
 unmittelbar auf ca. 538 - 649°C zwecks Ver-
 hütung einer zu weitgehenden Rk. des ge-
 bildeten C₂H₂ durch Einführung von W.
 abgekühlt.

bis die Hauptmenge des Unverseifbaren übergegangen ist. Die schwerer fortgehenden Teile des Unverseifbaren reichern sich, wenn die Destillation vor ihrer Abtreibung unterbrochen wird, in dem oberen Teil der Seifenmasse an. Es gelingt nun, durch langsames Abkühlen der der Destillation unterworfenen Masse zu erreichen, daß als oberste Schicht eine stark Ölhaltige Seifenschicht gebildet wird, die die gesamten färbenden Bestandteile aufnimmt und infolge seiner überraschend scharfen Abgrenzung nach dem Erstarren leicht von der ~~restlichen~~ ^{aufschließen} ~~gefärbten~~ Hauptmasse der Seife abgetrennt werden kann. Die Erfindung besteht nun darin, die Destillation dann zu unterbrechen, wenn sich rd. 5 - 20 %, vorzugsweise rd. 10 % in Form einer beim langsamen Abkühlen der Schmelze ein Rest von ungefähr 10 % stark Ölhaltiger, die färbenden Verunreinigungen enthaltenden, oberen Schicht abscheidet. Eine Rohseifenstock, der einzig durch Destillation gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserdampf erhalten wurde, hatte eine Säurezahl von 225 und enthielt noch 15 % Unverseifbares. Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen ^{öleren Ölhaltigen Seifenstock} ~~Seife~~ wies nur noch eine Säurezahl von 91 auf und enthielt 65 % Unverseifbares. Es gelingt also, auf besonders einfache Weise eine ^{weitgehende} ~~praktisch vollständige~~ Abtrennung des Unverseifbaren zu erreichen, wobei nur eine geringe Seifenmenge mit dem Unverseifbaren ~~mitgegeben wird~~ ^{anfällt}. Das anfallende Ölhaltige Produkt läßt sich unmittelbar als solches, z. B. als Ziehmittel, verwenden. Es kann aber auch die in ihm enthaltene Seife auf beliebige Weise entzogen und nutzbar gemacht werden.

Patentsanspruch

Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Gewinnung von Carbonsäuren oder deren Derivaten aus beim Behandeln von Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung mit wässrigen Alkalilaugen erhaltenen--- erhältlichen Seifenkonzentraten, wobei zunächst das freie Alkali in den Konzentraten durch Zugabe von aus diesen hergestellten Rohcarbonsäuren neutralisiert wird, wonach das Gemisch geschmolzen und zunächst einer Destillation und anschlies-

d) Herstellung von Wassergas.

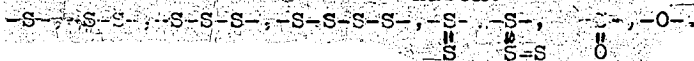
<u>EP 840 014</u> Anm. 17.12.37 Ert. 11. 1.39 Ausg. 18. 4.39	J. Bouteille u. M. Koehler	Gaserzeuger mit getrennter Einführung der Verbrennungsluft in den Feuerraum mittels mehrerer Rohre.
<u>EP 845 209</u> Anm. 26.10.38 luxPr. 27.10.37 Ert. 8. 5.39 Ausg. 16. 8.39	Cie. Cont. p. L. Fabr. d. Comp- teurs et autres Appareils u. C. Leroy	Herst. von Wassergas von reduziertem CO-Gehalt durch schnelle Erniedrigung der Oberflächentemp. der zu vergasenden Brennstoffstücke, die am Ende des Blasens vorliegt.

e) Weiterverarbeitung der Primärprodukte sowie Herstellung von Oxydationsprodukten von Kohlenwasserstoffen allgemein.

<u>AmP 2 158 650</u> Anm. 16. 1.37 dPr. 30. 1.36 Ert. 16. 5.39	I. G. Erf.: C. Beck u. F. Kremp	Gewinnung von Oxydationsprodd. von hochmolekularen Paraffin-KW. Aus viskosen, teerähnlichen Mischungen werden durch Bhdlg. mit einer aromat. Nitro-Verb., die höchstens 2 Nitrogruppen enthält, die hochmolekularen Paraffin-KW abgeschieden. Die Oxydation der KW erfolgt darauf mit N-O-Verbb. Oxydation z.B. mit 60%iger Salpetersäure bei 90° bis zur Erreichung der VZ. 200.
<u>AmP 2 160 575</u> Anm. 23.12.35 Ert. 30. 5.39	Du Pont de Nemours, Erf.: D.J. Loder	Abtrennung einer org., aliphat. Säure aus ihrem Komplex mit einer BF-Verb. unter Anwendung von mindestens 2 verschiedenen Druckstufen.
<u>EP 506 104</u> Anm. 8. 6.38 Ert. 23. 5.39	W.H.A. Thiemann (Ver. Ölfabrr. Hubbe & Farenholz)	Gewinnung von Oxydationsprodd. von hochmolekularen KW mit gasförm., oxydierenden Mitteln in einer Mehrzahl von Rk.-Gefäßen, wobei den nachgeschalteten Gefäßen zusätzliche Luftmengen zugeführt werden.

send einer Behandlung in groboberflächig aufgeteilter Form unterworfen wird, nach Patent (Patentmeldung R 115 996 abgebrochen wird
IVa/23 d), d.g., d. die Destillation nur so weit getrieben wird, wenn
daß sich beim langsamen Abkühlen der Schmelze ein Rest von ungefähr
10 % stark ölhaltiger Seife als oberste Schicht abscheidet.
5 - 20 %, vorzugsweise rd. 10 % der Schmelze in Form einer stark
ölhaltigen, oberen Schicht abscheiden.

- AmP 2 157 078 Lubri-Zol Dev. Mineralschmieröle mit 0.1 - 10 Gew.-% ei-
Anm. 15. 2. 36 Corp., Erf.: nes-halogenierten zykl. Polycxy-Esters.
Ert. 2. 5. 39 B.H. Lincoln u. Verwandt wird z.B. Dichlorhydrochin-
 G.D. Byrkit. distearat.
- AmP 2 157 452 Standard Oil Co. Mineralschmieröle mit Zusätzen eines Esters
Anm. 31. 3. 34 (Cal.), Erf.: einer Thiophosphorsäure.
Ert. 9. 5. 39 R.L. Humphreys
- AmP 2 157 479 Gulf Oil Corp. Das Rk.-Prod. der kat.-Umsetzung eines Ole-
Anm. 17. 9. 36 Erf.: fins und eines Phenols wird nach Entfer-
Ert. 9. 5. 39 T.L. Cantrell u. nung des alkalilösl. Anteils mit PCl_3 be-
 J.G. Peters handelt. Das aus diesem Rk.-Prod. durch
 Einwirkung von NH_3 od. öllösl. Aminen er-
 haltene Prod. dient als Schmieröl-Ver-
 besserungsmittel.
- AmP 2 157 821 Atlantic Ref. Die Raffination von Mineralölen wird mit
Anm. 3. 7. 33 Co., Erf.: einer Mischung aus Nitrobenzol u. einem
Ert. 9. 5. 39 S.W. Ferris niedrig sd. Kw durchgeführt.
- AmP 2 157 873 Shell Dev. Co. Hochdruckschmiermittel, best. aus Mineral-
Anm. 14. 11. 36 Erf.: ölen mit 0.1 - 10% einer org. Verb., die
 hollPr. 2. 12. 35 wenigstens eines der Elemente P, S od.
Ert. 9. 5. 39 A.J. van Peski Cl enthält und weniger als 5% einer Al-
 u.F.R. Moser kenylbernsteinsäure mit wenigstens 10 C-
 atomen.
- AmP 2 158 096 Du Pont de Ne- Hochdruckschmiermittel, best. aus einem
Anm. 24. 4. 36 mours, Erf.: Mineralöl mit geringen Mengen eines aliphat.
Ert. 16. 5. 39 J.H. Werntz Säureesters einer 2-basischen, org. Säure,
 deren aliphat. Radikal mindestens 6 C-Atome
 enthält.
 Verw. z.B. von Octylphthalat.
- AmP 2 158 360 Indian Ref. Co. Aus einem Mineralöl werden durch eine Meng.
Anm. 29. 3. 32 Erf.: gleicher Teile fl. SO_2 u. Monochlorbenzol
Ert. 16. 5. 39 F.X. Govers bei -17°C mit dem Wachs die Bestandteile
 von hoher Viskosität abgetrennt. Diese
 werden alsdann durch eine kalte Mischung
 herausgelöst, die Monochlorbenzol in wes-
 sentlichem Überschuss zu fl. SO_2 enthält.
 /Zugleich
- AmP 2 158 668 Standard Oil Oxydationshemmende Zusätze zu Schmierölen,
Anm. 8. 5. 36 Dev. Co., Erf.: best. aus einem Stoff mit einem Kp. ober-
Ert. 16. 5. 39 R. Rosen halb 200° von der Formel $\text{R-X}_n\text{-R}_1$, in der
 R und R_1 org. Gruppen, X eines der Ele-
 mente S, Se, Te od. O sind, und einer
 lösl. org. Verb. des Bi, Sb od. Sn mit
 einer C-Metall-Bindung.
 Die Gruppe X_n kann folgende Struktur
 haben:



Entwurf

Verfahren zur Gewinnung von Carbon säuren oder deren Derivaten aus alkalischen Laugungskonzentraten.

Zusatz zum Patent (Patentanmeldung R 115 996 IVa/234)

Gegenstand des Patentes (Patentanmeldung

R 115 996 IVa/234) ist ein Verfahren zur Gewinnung von Carbon säuren oder deren Derivaten aus beim Behandeln von Primärprodukten der Kohlenoxydhydrirung mit wässrigen Alkalilaugen erhältlichen Seifenkonzentraten. Hiernach wird zunächst das freie Alkali in den Konzentraten durch Zugabe von aus diesen hergestellten Rohcarbon säuren neutralisiert, wonach das Gemisch geschmolzen und durch Destillation, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserdampf, von Wasser und der Hauptmenge des Unverseifbaren befreit wird, wogegen der Rest des Unverseifbaren aus der groboberflächig aufgeteilten Masse mittels erhitzter Gase oder Dämpfe, wie Luft, Wasserdampf, Verbrennungsgase und dergleichen, and/oder unter Anwendung von Vakuum angetrieben wird. Bekanntlich muß der Wassergehalt der Seifenmasse für die Pillierung auf rund 18 % ermäßigt werden. Enthält nun das ursprüngliche Ausgangsprodukt aus der Kohlenoxydhydrirung, das der Aufarbeitung auf Seifen unterworfen wird, keine hinreichenden Mengen von Öl, so läßt sich die Erniedrigung des Wassergehalts des Rohseifenstocks auf einen Betrag von rund 18 % nur unter Anwendung besonderer Maßnahmen, die den technischen Betrieb sehr stören, durchführen.

Es wurde nun erkannt, daß die Abtreibung des im Rohseifenstocks enthaltenen Wassers auf den gewünschten Betrag ohne weiteres gelingt, wenn das Wasser-Öl-Verhältnis in der Seifenmasse von ungefähr $\frac{1}{2}$ 3 : 1 gehalten wird. Es gelingt alsdann, den Wassergehalt der Rohseifenmasse auf den jeweils gewünschten

- EP 504 751 F.D.Kelly
Anm. 1.11.37
Ert. 1. 5.39
- Die Kondensation von K₁- Gasen u. -dämpfen wird in Leichtmetallbehältern bei niedrigem Druck unter Verw. von Absorbentien vorgenommen, die von fester CO₂-umgeben sind. Auf diese Weise sollen z.B. 1000 bis 1200 Vol. C₂H₂ in einem Raum untergebracht werden können, den 1 Vol. C₂H₂ bei Normalbedingg. einnimmt.
- EP 506 405 A.Ryner
Anm. 26.11.37
Ert. 26. 5.39
- Zwecks Entfernung von Rauch od. Staub werden Gase zunächst zur Abscheidung der groben Teilchen schneckenförm. geführt u. darauf durch eine Waschl. geleitet.
- E.A. 28 379/38 Standard Oil
Anm. 29. 9.38
amPr. 13.11.37 Dev.Co.
- Bei der Bhdlg. fester Stoffe mit Gasen, z.B. bei der kat. Umwandlung von KW, werden die festen Stoffe in Schichten von praktischer gleicher Dicke durch den Rk.-Raum geführt, während die Gase in entgegengesetzter Richtung hindurchtreten.
- E.A. 30 542/38 Bataafsche
Anm. 21.10.38
amPr. 15.11.37
- Entfernung von Mercaptanen aus alkalisch reagierenden Mercaptid-Lsgg. durch Bhdlg. mit Dampf nach Zugabe eines Lösungsmittels für Mercaptane.
- FP 49 755 Bataafsche
(Zus. zu FP 827 345)
Anm. 16. 7.38
kanPr. 22.12.37
Ert. 4. 4.39
Ausg. 17. 7.39
- Die Abtrennung von Mercaptanen aus KW mit wss. Alkalien geschieht in Ggw. eines Nalzes einer Fettsäure mit 2 C-Atomen od. eines K-Salzes einer Fettsäure mit 1, 2 od. 6 C-Atomen.
- FP 843 294 J. Jullien
Anm. 12. 9.38
Ert. 20. 3.39
Ausg. 28. 6.39
- Gasreiniger.
- FP 843 432 Phillips Petr.
Anm. 19. 8.38
Ert. 27. 3.39
Ausg. 3. 7.39 Co.
- Anreicherung von Olefinen in ihren Gemischen mit ges. Paraffin-KW durch fraktionierte Dest. zw. rd. -40 u. +100°C in Ggw. von SO₂, Athylenoxyd od. Methylformiat.
- FP 843 793 Bataafsche
Anm. 22. 9.38
hollPr. 24. 9.37
Ert. 3. 4.39
Ausg. 10. 7.39
- Die Entschwefelung von Gasöl wird durch Abscheidung von schwefelfreiem Gasöl in fester Form in Ggw. od. Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Tempp. unter -30°, vornehmlich unter -50°C, vorgenommen.
- FP 843 894 Aurelle
Anm. 26. 9.38
Ert. 3. 4.39
Ausg. 12. 7.39 Fils
- Kühlvorrichtung für die aus einem Gaserzeuger austretenden Gase.

Betrag zu erniedrigen. Beispielsweise läßt sich (+

Potenzanspruch

Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Gewinnung von Carbonsäuren oder deren Derivaten aus beim Behandeln von Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung mit wässerigen Alkalilösungen erhältlichem Seifenkonzentrat, wobei zunächst das freie Alkali in den Konzentraten durch Zugabe von aus diesen hergestellten Rohcarbonsäuren neutralisiert wird, wonach das Gemisch geschmolzen und zunächst einer Destillation und anschließend einer Behandlung in groboberflächig aufgeteilter Form unterworfen wird nach Patent (Patentanmeldung R-115 996 IVa/23d), d.g., d. beim Abdestillieren des Wassers in ^{der} Seifenmasse ein Wasser-Öl-Verhältnis von ungefähr 3 : 1 aufrechterhalten wird.

6
 (+ bei Einhaltung des genannten Wasser-Öl-Verhältnisses durch einfache Destillation ein Rohprodukt mit dem für die Pillierung günstigen Wassergehalt von rd. 18 % erhalten, aus dem alsdann die restlichen Wassermengen und der größte Teil des in ihm verbliebenen Unverseifbaren nach dem Hauptpatent ~~abgetrieben werden~~ abgetrieben werden.

- AmP 2 160 814 Standard Oil
Anm. 25. 6. 37 Co., Chicago
Ert. 6. 6. 39 Erf. I
M.H. Arveson
- Schweröle u. Gasöle werden getrennt gespalten. Nach Abtrennung des gebildeten Benzins aus den verdampften Fraktionen werden die unverdampften Anteile vereinigt u. mit einem verflüssigten gasförm. KW ausgezogen. Die Leichtölantheile des Auszuges werden der Gasölspektung u. die Schwerölantheile der Schwerölspektung zugeleitet.
- EP 505 294
Anm. 7. 2. 38
dPr. 6. 2. 37
Ert. 9. 5. 39
- I.G.
- Bei der Druckextraktion od. Hydrierung von festen, C-halt. Stoffen mit beschränkten H-Mengen in Pastenform wird die Mischg. des C-halt. Stoffes mit dem fl. od. schmelzbaren Zusatz durch Einführung einer od. mehrerer fl. Substanzen, deren Kp. unterhalb des Kp. der Mischung liegt, unter die Oberfläche der Mischg. vorgenommen.
- EP 505 729 Gew. Mathias
Anm. 9. 6. 38 Stinnes
dPr. 9. 6. 37
Ert. 16. 5. 39
- Gew. leicht entflammbarer, fester Brennstoffe u. Treibmittel durch Erhöhung des Schmelzpunktes u. Herabsetzung des Flammpunktes von Kohleextrakten aller Art durch Bhdlg. mit O₂ oder O₂-halt. Gasen, vornehmlich unter Druck, mit od. ohne Katt. bei 100 - 200° C.
- EP 843 382 Cie. Franç. de
Anm. 9. 3. 38 Raffinage
Ert. 27. 3. 39
Ausg. 3. 7. 39
- Überführung von Isobutylene in Isooctan.
Das Isobutylene wird mit Schwefelsäure in tertiären Butylalkohol u. der Alkohol durch Dehydrierung u. Polym. in Diisobutylene übergeführt, worauf das Isooctan durch Hydrierung gewonnen wird.
- EP 843 475 Bataafsche
Anm. 14. 9. 38
Ert. 27. 3. 39
Ausg. 4. 7. 39
- Bei der Bhdlg. eines Minerals mit einem Lösungsmittel mit bes. Lösungsvermögen für die naphthenischen Anteile wird eine jede Phase zur Entfernung des Lösungsmittels mit einem mit diesem völlig mischbaren org. Lösungsmittel behandelt.
- EP 843 827 Bataafsche
Anm. 23. 9. 38
Ert. 3. 4. 39
Ausg. 11. 7. 39
- Verw. einer Mischg. v. fl. Kohlensäure u. verflüssigten, aliphat. KW, vornehmlich solcher, in der letzte Anteil mehr als 75% ausmacht, zur Zerlegung von KW-gemischen.
- EP 844 105 M.M.J. Bouffort
Anm. 1. 9. 38
Ert. 11. 4. 39
Ausg. 19. 7. 39
- Überführung von Fettstoffen in Benzine u. andere KW unter der vereinigten Wirkung von Wärme, Formaldehyd u. Natron- bzw. Kalikalk.