

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 5.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nchf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

W. Appellius, Über Fortschritte auf dem Gebiete der Lederindustrie und Extraktfabrikation 161.
Paul Alexander, Die Nitrosite des Kautschuks und ihre Verwendung für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukwaren 164.
A. Binz u. H. Bertram, Zur Wertbestimmung des Natriumhydrosulfits 168.
Ed. Jalowetz, Die Isomaltose 171.
Stefan Cerkez, Briquets aus Lignit und Petroleumrückständen 171.
K. Voigt, Gasaussaugvorrichtung für analytische Zwecke 173.

Referate:

Photochemie 173; — Metallurgie und Hüttenfach: Metallbearbeitung 175; — Explosivstoffe, Zündstoffe 185; — Farbenchemie 189; — Faser- und Spinnstoffe 193.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Neu-York. Zollentscheidungen 197; — Drogenverfälschungen: — Vereinigung der zwei größten chemischen Fabriken der Vereinigten Staaten: — Warenzeichenentscheidung 198; — Neu-York; Neuerungen in der Patentgesetzgebung 199; — Berlin; Verein deutscher Düngemittelhersteller: — Tübingen; — Handelsnotizen 200; — Dividenden 201; — Personalnotizen: — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 202; — Patentlisten 203.

Verein deutscher Chemiker.

Oberschlesischer Bezirksverein: Privatdozent Dr. Herz, Die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der Reaktionsbeschleunigung durch Katalysatoren und die Bedeutung der Katalyse für Theorie und Praxis. — Johannes Weineck † 207.

Über Fortschritte auf dem Gebiete der Lederindustrie und Extraktfabrikation.

Von W. APPELIUS.

I. Assistent der deutschen Versuchsanstalt für
Lederindustrie.

(Eingeg. d. 3. 1. 1905.)

Es ist heute wohl eine allgemein anerkannte Tatsache, daß das Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Praxis den betreffenden Industriezweigen stets zum Vorteile gereicht. Einen erneuten Beweis für diese Behauptung liefern die unverkennbaren Fortschritte auf dem Gebiete der Lederindustrie und Gerbextraktfabrikation. Vorzüglich Knapp, Eitner und von Schroeder sind es gewesen, die ernstlich den Anfang machten, die schwierigen Vorgänge während des Gerbprozesses zu studieren und aufzuklären. Ihrer Anregung verdanken wir es, daß heute bereits eine ganze Anzahl wissenschaftlich und auch praktisch geschulter Chemiker im Dienste der Lederindustrie stehen, um durch ihre aufklärenden Arbeiten diese Industrie zu fördern und zu unterstützen.

Bei der Analyse der Gerbmaterien und Gerbextrakte kamen in der ersten Zeit die verschiedensten Methoden zur Anwendung, und da diese keine gut übereinstimmenden

Resultate lieferten, so waren Reklamationen der Auftraggeber, die ihre Materialien von verschiedenen Laboratorien untersuchen ließen, ebenso häufig als für die betreffenden Laboratorien unangenehm.

Den unermüdlichen Arbeiten des Internationalen Vereines der Lederindustrie-Chemiker“ (I. V. L. I. C.) zu dem sich die meisten Gerbereichemiker zusammenschlossen, ist es zu danken, daß heute die Analyse der Gerbmaterien so weit gediehen ist, daß bei wirklichem Einhalten der vom Verein vereinbarten Bestimmungen auch brauchbare, besser übereinstimmende Resultate erhalten werden als früher. Ich will indessen die Mängel, die der Hautpulverfiltermethode noch immer anhaften, durchaus nicht übersehen und erkenne sie voll an.

Nachdem Procter die gebräuchlichsten Methoden der Gerbstoffbestimmung geprüft und die Resultate verglichen hatte, beschloß der I. V. L. I. C. die Hautpulverfiltermethode, nach der die Mitglieder bereits arbeiteten und die in Europa fast allgemein angewandt wird, beizubehalten und lediglich nach dieser Methode zu arbeiten. Es wurde dann weiter beschlossen, nur das Freiburger Hautpulver, welches nach Cerychs Vorschlag mit Zellulose gemischt ist, (und zwar mit 15—20%), zu verwenden. Ferner wird verlangt, daß der Hautfaktor nicht über

5 mg und der Säuregehalt des Pulvers ca. 0,15% (auf Essigsäure berechnet) beträgt. Die Form der Filterglocke soll länglich (etwa 9 cm lang, 2,7 cm weit) sein im Gegensatz zu der früher gebräuchlichen runden Form. Weiß¹⁾ hatte vorher vorgeschlagen, mit Chromalaun behandeltes Hautpulver zu verwenden. Dieser Vorschlag, mit dem sich Procter²⁾, Paebler³⁾, Appelius, Schweitzer u. a. näher beschäftigt haben, ist nicht ganz einwandfrei, und es liegt wohl bis heute kein zwingender Grund vor, dem chromgaren Hautpulver den Vorzug zu geben.

Ebenso wichtig wie das Hautpulver ist für die Gerbmaterianalyse das Filtrierpapier; dasselbe soll ein absolut blankes Filtrat ergeben, ohne daß lösliche Stoffe aus der Lösung adsorbiert werden. Um diese Bedingung so vollkommen als möglich zu erfüllen, hat der I. V. L. I. C. die Faltenfilter Nr. 605 „extra hart“ 18 cm Durchmesser von Schleicher & Schüll und das Verwerfen von mindestens der ersten 200 bis 250 cm des Filtrates vorgeschrieben. Der Vorschlag, Filter Nr. 590 unter gleichzeitiger Verwendung von Kaolin einzuführen, bietet keinerlei Vorteile, da bei Lösungen, die sich sonst normal verhalten, auf diese Weise keine Abkürzung der Filtrationsdauer erzielt wird. Schweitzer⁴⁾ will die Verwendung von Kaolin nur bei denjenigen Extrakten gestatten, bei denen es schwierig gelingt, ein absolut blankes Filtrat zu erhalten; hierbei kann sich aber die Filtrationsdauer auf mehrere Tage ausdehnen, wodurch sicher neue Fehlerquellen entstehen werden.

Procter und Blockey⁵⁾ wollen für das jetzt übliche Filter 605 ein anderes einführen, und für dasselbe einen Adsorptionskoeffizienten bestimmen. Da dieser aber bei verschiedenen Gerbmaterianalysen verschieden ausfällt, so würde es sehr schwierig sein, den wirklich richtigen Adsorptionskoeffizienten zu erhalten. Der Vorschlag würde also nur eine Komplikation der Gerbmaterianalyse sein.

In neuester Zeit verwenden Parker und Payne⁶⁾ statt des Filtrierpapiers auf Kathrainers Vorschlag Kieselgurkerzen sogen. Bakterienfilter als Filter. Auf der VII. Konferenz des I. V. L. I. C. in Turin im September 1904 führte Dr. Parker

eine derartige Filtration vor. Sie geht schnell von statten und liefert vollkommen blanke Filtrate. Es wurde eine Kommission ernannt, welche diese Kerzenfiltermethode bis Ende März d. J. zu prüfen hat, um sie dann eventuell als Ersatz für Filtrierpapier in der Gerbmaterianalyse vorzuschlagen und zur Annahme zu empfehlen. Referent konnte sich bei den Filtrierversuchen, die in der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie mit Filterkerzen (geliefert von der Berkefeldfilter-Gesellschaft, Celle) ausgeführt wurden und gegenwärtig noch weiter ausgeführt werden, von der Brauchbarkeit dieses Filtermaterials überzeugen. Es ist anzunehmen, daß die Filterkerze das Filtrierpapier mit Vorteil ersetzen können wird, wenn sich nicht noch unvorhergesehene Schwierigkeiten herausstellen sollten. Hoffentlich fallen dann die beim Filtrieren durch Papier zuweilen aufgetretenen Analysendifferenzen fort.

Als Hautpulverersatz will Körner mit Kasein brauchbare Resultate erzielt haben.

Wislicenus⁷⁾ versucht neuerdings das Hautpulver durch von ihm selbst hergestellte sogen. „gewachsene“ Tonerde zu ersetzen. Dieses Material wird hergestellt aus aktiviertem Aluminium, d. h. metallischem Aluminium in Kontakt mit Spuren von Quecksilber, und besitzt infolge seiner großen Oberfläche eine bedeutendere Adsorptionskraft als gewöhnliches Al_2O_3 . Aluminiumoxyd sowie auch Kasein hätten schon, weil sie leichter in gleichmäßiger Form herstellbar sind als Hautpulver, einen Vorzug vor diesem. Es liegen aber noch zu wenig praktische Erfahrungen vor, um ein richtiges Urteil über den Wert dieser Körper für die Gerbstoffanalyse abgeben zu können. —

Die amerikanischen Chemiker haben eine Methode der Gerbmaterianalyse angenommen, welche in einigen Punkten wesentlich von der Hautfiltermethode abweicht. Bei der amerikanischen Methode⁸⁾ wird chromgares Hautpulver verwendet und die Gerbstofflösung wird damit in genau vorgeschriebener Weise geschüttelt (Schüttelmethode).

Den zahlreichen anderen in Vorschlag gebrachten gewichtsanalytischen und maßanalytischen Fällungsmethoden zur Bestimmung des Gerbstoffes haftet meistens derselbe Mangel an: es gelingt nicht ein Fällungsprodukt von stets einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten; außerdem hat man es in den Gerbstoffen verschiedener Herkunft

¹⁾ Der Gerber 1901, 29.

²⁾ Wissenschaftl. techn. Beilage, des Ledermarkt 1901, 57.

³⁾ Deutsche Gerberzeitung 1901, Nr. 94—95.

⁴⁾ Collegium 1902, 97, 141.

⁵⁾ Collegium 1902, 119.

⁶⁾ Collegium 1904, Nr. 120, 249.

⁷⁾ Collegium 1904, Nr. 115, 204 f. diese Z. Nr. 25, 1904.

⁸⁾ Offizielle amerikanische Methode, Collegium 1902, 74.

mit Stoffen von verschiedenem Molekulargewicht zu tun. Das eben Gesagte gilt unter anderem für das von Crouzel⁹⁾ angeführte Verfahren, welches auf der Unlöslichkeit der Verbindung des Analgesins (Dimethylphenylpyrazolon) mit Tannin beruht. Corninboeuf bezeichnet dieses Verfahren als gänzlich unzuverlässig.

Ebenso wenig Aussicht zur Einführung in die Praxis hat das von Thompson¹⁰⁾ vorgeschlagene Verfahren mit H₂O₂. Ruoso¹¹⁾ gibt ein neues Verfahren zur Bestimmung des Gerbstoffes mit Hilfe von Ferrisalzen an. Diese Methode dürfte sich vielleicht zur Gehaltsbestimmung von Tanninen eignen.

Große Hoffnungen setzen Parker und Payne in ihre kürzlich bekannte neue Methode zur Analyse von Tannin und Gerbmaterien¹²⁾. Die Reaktion, welche dieser Methode der Gerbstoffbestimmung zu grunde liegt, ist die Bildung eines basischen unlöslichen Salzes aus Digallussäureanhydrid, welche sich angeblich als das gerbende Prinzip der Mehrzahl der Gerbmaterien erwiesen hat und Calciumhydroxyd in grossem Überschuß: $C_{14}H_{10}O_9 + 4 Ca(OH)_2 = C_{14}H_{10}O_9Ca_4(OH)_8$, wonach 1 g Digallussäureanhydrid 125 cem Calciumhydroxydlösung (mit Zuckerlösung bereitet) beansprucht. Zum Zwecke der Ausführung muß die Gerbstofflösung entgerbt werden. Dies geschieht mit einer von den Verff. selbst nach besonderer Vorschrift hergestellten Gelatinelösung „Collin“ genannt. Die getrocknete Collinfällung kann gewogen und aus dem ermittelten Stickstoffgehalt die Menge Leder, welche das betreffende Gerbmaterien bilden kann, festgestellt werden. An der Farbe, welche auftritt, wenn die entgerbte Lösung mit Kalkwasser versetzt wird, wollen die Verff. die verschiedenen Gerbmaterien und event. Beimischungen erkennen können. Nach Ansicht des Referenten liegen auch über diese Methode vorläufig noch viel zu wenig Erfahrungen vor, um ihren praktischen Wert richtig zu beurteilen, außerdem fehlt eine genügende Begründung der ganzen Arbeit.

Körner¹³⁾ bringt eine Fortsetzung seiner schon früher an gleicher Stelle veröffentlichten Studien über die wissenschaftlichen

Grundlagen der Gerberei. Er betrachtet den Gerbprozeß als eine reine nicht umkehrbare Oberflächenwirkung, das fertige Leder jedoch nicht als feste Lösung. Von dieser Annahme ausgehend, ergibt sich aus einfachen Betrachtungen, daß dann die Geschwindigkeit des Prozesses proportional sein muß der Konzentration der Gerbstofflösung und der Entfernung vom Sättigungszustand der Haut. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, formuliert er sie in der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(S - x)(a - x),$$

worin bedeuten x die in der unbestimmten Zeit t aufgenommene Menge Gerbstoff in Gramm, t die Zeit in Stunden, a die Menge Gerbstoff in der Lösung, S die von der Haut im Maximum aufnehmbare Menge Gerbstoff und K eine Konstante. Hieraus berechnet sich:

$$K = \frac{1}{t(a - S)} \ln \frac{(a - m)S}{(S - m)a}.$$

worin m die zur bestimmten Zeit aufgenommene Menge Gerbstoff bedeutet. Es ließ sich nun in der Tat unter Zugrundelegung der v. Schroeder und Paessler bei älteren Versuchen mit Hautpulver und Tanninlösungen, die zu anderen Zwecken angestellt waren, erhaltenen Zahlen eine leidliche Konstanz der berechneten K-Werte feststellen, aber nur für Konzentrationen bis zu 1%. Für höhere Konzentrationen nahm die Geschwindigkeit schnell ab, was er auf sich stärker bemerkbar machende Diffusionserscheinungen zurückführt. Er hofft auf diesem Wege die Eigenschaften der verschiedenen Gerbstoffe zahlenmäßig definieren zu können und damit sichere Grundlagen für die Analyse und praktische Beurteilung der Gerbstoffe und sonstige praktische Fragen zu gewinnen.

Auf gleichem Wege geht P. v. Schröder¹⁴⁾ vor, um Aufklärungen über den Schwellprozeß in der Gerberei zu geben.

Fahrion¹⁵⁾ hat eine viel Aufsehen erregende geistvolle Arbeit über die Theorie der Lederbildung in dieser Zeitschrift veröffentlicht. Derselbe Autor bringt an gleicher Stelle¹⁶⁾ einen kurzen Artikel über „Degrasin“, gewöhnlich als Oxyfettsäuren oder Dégrasbildner bezeichnet.

Auf Grund seiner „Theorie der Lederbildung“ hat Fahrion¹⁷⁾ ein Patent auf ein Schnellgerbeverfahren genommen. Die

⁹⁾ Chem. Ztg. Repert. 1902, 174.

¹⁰⁾ Collegium 1902, 334. Chem. Ztg. 1902, 108.

¹¹⁾ Z. anorg. Chem. 1902, 717.

¹²⁾ Collegium 1904, 261, 275 und Chem. Ztg. Repert. 1904, Nr. 25.

¹³⁾ Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei (III. Beilage zum 14. Jahresbericht der deutschen Gerberschule Freiberg Sa.

¹⁴⁾ Collegium 1903, 121, 177 u. 201.

¹⁵⁾ Diese Z. 1903, 665 ff. Collegium 1903, 253 ff.

¹⁶⁾ Diese Z. 1902, 1261. Collegium 1903, 2.

¹⁷⁾ Franz. Patent 328 853.

Häute werden vor, während oder nach der Gerbung mit H_2O_2 behandelt. —

Päßler¹⁸⁾ veröffentlicht die Ergebnisse von Untersuchungen über das Verhalten von Myrobalanenextrakten bei der Aufbewahrung. Bei Myrobalanenextrakten ist nicht zu befürchten, daß, wie dies bei Myrobalanenbrühen der Fall ist, binnen kurzem Ausscheidungen von verändertem Gerbstoff und dadurch Gerbstoffverluste stattfinden.

Lepetit¹⁹⁾ berichtet über die Wirkung eines Zusatzes von Natriumsulfit oder -bisulfit zu Quebrachoextrakten, um die Farbe zu verbessern und sie leicht löslich zu machen, wodurch der Quebrachogerbstoff eine seiner unangenehmsten Eigenschaften verliert. Von Seiten der Gerber wird diesen neuen Produkten ein stets reger werdendes Interesse entgegengebracht.

Klenk hat ein amerikanisches Patent (Nr. 734889) auf ein Verfahren zur Herstellung kaltlöslicher fester Gerbextrakte erhalten.

Zacharias²⁰⁾ verwendet Zinnverbindungen, um Leder in kurzer Zeit zu gerben.

Hegel²¹⁾ gibt in einem Vortrage eine Zusammenstellung der Neuerungen auf dem Gebiete der Chromgerberei.

Stiasny²²⁾ teilt einige für den Betrieb geeignete Methoden zur raschen Bestimmung des Gerbewertes von Chrombrühen mit.

Dreher²³⁾ bespricht die Anwendung der Titansalze in der Färberei, besonders in der Lederfärberei.

Kauschke²⁴⁾ beschreibt die in der Lederfärberei jetzt üblichen Färbemethoden und unterwirft sie einer kritischen Besprechung.

M. Nierenstein²⁵⁾ bringt einige, zwar ganz hypothetische Vermutungen über die Konstitution der Gerbstoffe. Nach seiner Ansicht kommt die Einteilung der Gerbstoffe in Pyrogallol und Pyrokatechingerbstoffe den technischen Anforderungen am nächsten. Er glaubt, daß den Gerbstoffen eine Muttersubstanz, von ihm „Tannon“ genannt, zugrundeliegt, und daß die Gerbstoffe als Oxytannonsäuren aufzufassen sind.

Päßler^{26 u. 27)} veröffentlicht zwei sehr lesenswerte Arbeiten: I. „Die Zusammen-

setzung“ und II. „Die Veränderlichkeit der aus verschiedenen Gerbmaterien und Gerbextrakten hergestellten Brühen“.

In längeren höchst interessanten Aufsätzen gibt Eitner²⁸⁾ einen Überblick über die gesamte Theorie und Praxis der Chromgerbung.

Die Nitrosite des Kautschuks und ihre Verwendung für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukwaren

1. Mitteilung.

Von Dr. PAUL ALEXANDER.

(Eingeg. d. 27. 12. 1904.)

C. Harries hat vor einiger Zeit Verbindungen beschrieben¹⁾, die es gestatten, Kautschuk in leicht darstellbare und leicht rein zu erhaltende Derivate überzuführen. Diese Verbindungen, die Nitrosite, haben sich für den Abbau des Kautschuks als ungeeignet erwiesen; doch vermochte Harries durch Darstellung und Abbau eines anderen Derivats, des Ozonids²⁾, die Konstitution des Kautschuks, und zwar speziell des Parakautschuks, nahezu vollkommen aufzuklären. Von den Problemen, welche die Chemie des Kautschuks bietet, ist damit jedoch nur das erste und wichtigste seiner Lösung entgegengebracht worden. Bei wissenschaftlicher Bearbeitung wird vielfach nur der vornehmste Vertreter der Kautschuksorten, der Parakautschuk, berücksichtigt, während die Zahl der Rohkautschuksorten, die in großem Maßstabe technische Verwendung finden, nach Hunderten zählt. Unsere Kenntnisse über diese verschiedenartigen Rohkautschuksorten sind noch so rudimentär, daß es nicht einmal zweifellos feststeht, ob die Träger der typischen Eigenschaften des Kautschuks, nur ihrer elementaren Zusammensetzung nach, in allen Fällen identisch sind. Stellte doch beispielsweise C. O. Weber, einer unserer besten Kautschukkenner, erst vor kurzem³⁾ die Behauptung auf, daß in einigen Kautschukarten stark sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten seien, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommen wie Kautschukkohlenwasserstoffe verhielten. Bei zwei der angegebenen Produkte war ich in der Lage, die Angaben C. O. Webers über diesen Punkt nachzuprüfen⁴⁾ und festzustellen, daß auch in diesen Fällen die eigentliche Kautschuksubstanz sehr wahrscheinlich der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ entspricht. Es erscheint mir zweifellos, daß die eigentliche Kautschuksubstanz, d. h. der Träger der typischen Eigenschaften des Kautschuks, in allen Fällen ein Kohlenwasserstoff von der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$ ist. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß die in der

¹⁸⁾ Deutsche Gerberzeitung 1903, Nr. 122. Collegium 1903, 369.

¹⁹⁾ Chem. Industr. 1903, 221. Collegium 1903, 225.

²⁰⁾ D. R. P. 144093.

²¹⁾ Chem. Ztg. 1903, 33.

²²⁾ Gerber 1903, 33.

²³⁾ Chem. Ztg. 1903, 175.

²⁴⁾ Collegium 1903, 32.

²⁵⁾ Collegium 1904, Nr. 137.

²⁶⁾ Collegium S. 116, 117. — 1904.

²⁷⁾ Collegium 1904, 277, 284, 293.

²⁸⁾ Der Gerber 1900, 1901 u. 1902.

¹⁾ Berl. Berichte **34**, 2991; **35**, 3256. 4419; **36**, 1937.

²⁾ Berl. Berichte **37**, 2708.

³⁾ Gummi-Ztg. **18**, 461.

⁴⁾ Gummi-Ztg. **18**, 867.