

bestimmt, über  $150^{\circ}\text{C}$ . betragen, um eine Garantie für die Feuersicherheit des Öls bei Anwendung in Spinnereien zu gewähren. Das Öl ist sehr kältebeständig und erstarrt noch nicht beim Abkühlen auf  $-15^{\circ}\text{C}$ . Um ein Kriterium für die Abwesenheit von harzigen Producten zu gewähren, muss seine Farbe hellgelb sein. Die Zähflüssigkeit beträgt nach Engler im Mittel 2,8 bei  $50^{\circ}$ .

Maschinenöl, welches zum Schmieren schwererer Lager sowie der Dampfcylinder solcher Maschinen dient, die unter einem Druck bis 6 Atm. arbeiten, hat das spec. Gew. 0,905 bis 0,912, eine bedeutende Zähflüssigkeit (6 bis 6,5 nach Engler bei  $50^{\circ}$ ), den Entflammungspunkt von mindestens  $180^{\circ}$  (offener Test) und einen Stockpunkt, der unter  $-10^{\circ}\text{C}$ . liegt. Bei diesem Öl wird eine verhältnissmässig helle Farbe verlangt (mindestens 16 mm auf dem Stammer-Engler'schen Colorimeter).

Cylinderöl, mit einem spec. Gew. von 0,911 bis 0,917, dem Entflammungspunkte von über  $210^{\circ}$  (offener Test), einer Viscositätszahl nach Engler von 12—15 bei  $50^{\circ}$  und einem Stockpunkte von mindestens  $+5^{\circ}\text{C}$ . Es dient ausschliesslich zur Cylinderschmierung.

Masut, dunkle Destillationsrückstände, deren specifisches Gewicht meist zwischen 0,912 und 0,915 schwankt. Bei Verwendung als Heizmaterial verlangt man einen Flammepunkt über  $80^{\circ}\text{C}$ . (offener Test).

Goudron, ganz schwere Destillationsrückstände, deren specifisches Gewicht zwischen 0,930 und 0,940 liegt.

## Beiträge zur Gerbmaterialanalyse.

Von Dr. Paessler.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. S.)

Die Gerbmaterialanalyse darf wohl mit Recht als eines der schlimmsten Schmerzenskinder der Chemiker bezeichnet werden. Diejenigen, die viel mit der Untersuchung von Gerbmaterialien zu thun haben, wissen am besten, welche beträchtliche Differenzen im Gerbstoffgehalte auftreten können, wenn die Analyse von verschiedenen Chemikern und nicht nach einheitlichen Methoden ausgeführt wird. Es war daher mit Freuden zu begrüssen, als sich i. J. 1897 eine grosse Anzahl von Gerbereichemikern zu einem „Internationalen Verein der Lederindustrie-Chemiker“ vereinigte, welcher es auf den bisher in London, Freiberg und Kopenhagen abgehaltenen Conferenzen zu einer seiner

vielen Aufgaben zählte, die Gerbstoffbestimmungsmethode zu präzisiren und für die Ausführung der einzelnen Operationen genaue Vorschriften aufzustellen. Es wurde beschlossen, die gewichtsanalytische Hautpulvermethode unter Benutzung der Procter'schen Filterglocke anzunehmen; die speciellen Vorschriften und die genaue Beschreibung der Ausführung befinden sich in den Berichten über die bisher abgehaltenen Conferenzen<sup>1)</sup>. Wenn dieselben in peinlichster Weise befolgt werden, können beträchtliche Differenzen in den Analysenergebnissen kaum noch vorkommen. Der Zweck dieser Zeilen soll sein, an der Hand von Beispielen zu zeigen, welche Differenzen bei selbst nur geringen Abweichungen von diesen Beschlüssen entstehen können. Es soll dadurch davor gewarnt werden, bei Ausführung der Analyse auch hinsichtlich der scheinbar unwesentlichen Punkte von den Vorschriften abzuwegen.

Der „Internationale Verein der Lederindustrie-Chemiker“ hat auch bezüglich der Musterziehung für die Analyse feste Normen aufgestellt; es ist dies namentlich insofern von grosser Wichtigkeit, als die Probeziehung in der Mehrzahl der Fälle nicht vom Chemiker selbst vorgenommen wird, sondern seitens der Gerber oder Gerbstoffhändler, welche alsdann das Muster dem Chemiker zur Untersuchung übergeben. Diese verstehen aber sehr häufig die Factoren, welche bei der Musterziehung in Berücksichtigung zu ziehen sind, nicht richtig zu beurtheilen und führen dieselbe infolge dessen unbewusst nicht sachgemäss aus. Es ist deswegen die Aufgabe der Fachchemiker, nach dieser Richtung hin aufklärend zu wirken und Gerber und Gerbstoffhändler mit den richtigen Methoden der Probeentnahme bekannt zu machen.

Ich werde zunächst zeigen, wie wichtig es ist, dass selbst beim Ziehen eines kleineren Musters aus einer an und für sich schon geringen Menge, z. B. aus einem Musterbeutel, die Gesamtmenge zuvor gründlich und sorgfältig durchmischt wird. Seitens des Chemikers wird diese Maassregel als selbstverständlich gehalten, während sie erfahrungsgemäss von anderen Seiten nicht immer geübt wird. Als Beispiel ziehe ich eine in einem Musterbeutel befindliche Trilloprobe heran. Unter „Trillo“ versteht man die gerbstoffreichen Schuppen der als Gerbematerial Verwendung findenden Valoneen (Fruchtbecher

<sup>1)</sup> Report of the first conference of leather-trades-chemists; herausgegeben von H. Procter und J. P. Parker. Wissenschaftlich-Technische Beilage des „Ledemarkts“. Bd. 1, S. 1—8.

von *Quercus Vallonea* und *Quercus Graeca*). Die meisten Praktiker nehmen an, dass der Handelstrillo in seinen Bestandtheilen ein gleichartiges Material darstellt; es ist dies jedoch durchaus nicht der Fall, wovon man sich überzeugen kann, wenn eine derartige Probe auf einer hellen Unterlage ausgebreitet und genau betrachtet wird. Man sieht hierbei ausser den eigentlichen Valoneenschuppen meist noch eine nicht unbeträchtliche Menge anderer Bestandtheile, deren Vorhandensein theils durch die Art der Gewinnung des Trillo bedingt ist, theils auch durch beabsichtigte Beimischung hervorgerufen sein kann. Zu den regelmässig wiederkehrenden Beimengungen gehören kleine Steinchen, kleine Blatt- und Zweigstücke, Bruchstücke von Valoneabechern und Valoneaeicheln; die Menge derselben darf jedoch nicht zu bedeutend sein, andernfalls muss auf einen absichtlichen Zusatz dieser Substanzen geschlossen werden.

und zwar wurde zunächst von oben eine 3 cm hohe Schicht, dann eine 5 cm hohe, eine 10 cm, eine 5 cm und schliesslich die unterste 3 cm hohe Schicht genommen. Jedes dieser fünf Trillomuster wurde für sich gemahlen und nach der vereinbarten gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmungsmethode untersucht; außerdem wurden in den Einzelmustern Aschebestimmungen ausgeführt und in der Asche der Sandgehalt ermittelt, um zu constatiren, inwiefern sich die dem Trillo beigemengten Mineralstoffe (Sand, Steine u. dergl.) entmischt haben. Ausser diesen fünf Analysen wurde noch die Analyse eines sorgfältig gezogenen Durchschnittsmusters desselben Handelstrillo und die Analyse der eigentlichen Schuppen dieses Trillo (also Schuppen frei von allen Bestandtheilen) ausgeführt. Hierbei ergaben sich folgende Resultate (berechnet auf den durchschnittlichen Wassergehalt von 14,5 Proc.):

	Eine 26 cm hohe Schicht Trillo wurde in 5 Schichten zerlegt.					Durchschnittsmuster dieselben Trillo Proc.	Ausgesuchte Schuppen dieses Handelstrillo. Proc.
	oben I 3 cm Proc.	II 5 cm Proc.	III 10 cm Proc.	IV 5 cm Proc.	unten V. 3 cm Proc.		
Gerbende Substanz . . .	39,1	40,0	39,0	34,9	39,9	38,8	48,0
Lösliche Nichtgerbstoffe .	14,4	13,4	14,0	13,8	13,8	14,1	14,4
Unlösliche Stoffe . . . .	32,0	32,1	32,5	36,8	31,8	32,6	23,1
Wasser . . . . .	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Asche sandfrei . . . . .	3,38	3,46	3,28	3,35	3,27	3,29	2,44
Sand . . . . .	2,19	2,64	2,79	6,65	2,29	2,54	0,19
Gesammt-Asche (mit Sand)	5,57	6,10	6,07	10,00	5,56	5,83	2,63

Bei einer kürzlich untersuchten Probe waren dieselben in ziemlicher Menge vorhanden, ferner fanden sich darin Steine, im Einzelmengen bis zu 15 g, Bruchstücke von Myrobalanen, Maiskörner, Roggencörner, Samen der verschiedensten Art. Weil diese Beimengungen meist ein anderes specifisches Gewicht als der Trillo selbst besitzen, entmischen sich derartige Materialien in den Lagersäcken oder Musterbeuteln während des Transportes oder beim Schütteln ziemlich leicht. Werden vom Nichtsachmann in diesem Zustande ohne vorherige gründliche Durchmischung mehrere Proben gezogen, so ist die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass die einzelnen Proben nicht gleichartig beschaffen sind und infolgedessen bei der Analyse nicht die gleichen Resultate liefern können. Um dies praktisch vorzuführen, schüttete ich ein gut durchgemischtes Trillomuster in einen Glascylinder und schüttelte kurze Zeit, um ebenfalls eine Entmischung zu erzielen; alsdann wurde die 26 cm hohe Schicht in 5 Theile zerlegt,

Aus diesen Analysenergebnissen ist ersichtlich, dass tatsächlich eine Entmischung stattgefunden hat. Die Schichten I, II, III und V zeigen keine grossen Unterschiede (die Gerbstoffgehalte liegen zwischen 39,0 und 40,0 Proc.) und sind als annähernd gleich zusammengesetzt zu betrachten; die Schicht IV hat dagegen mit 34,9 Proc. einen wesentlich niedrigeren Gerbstoffgehalt. Diese Differenz ist zu einem grossen Theile darauf zurückzuführen, dass sich in dieser Schicht die dem Trillo beigemengten Sandtheile angehäuft hatten; es ist dies deutlich aus den in der Tabelle aufgeführten Sandgehalten zu ersehen.

Im Folgenden soll ebenfalls an der Hand von Analysenergebnissen nachgewiesen werden, welche Differenzen entstehen können, wenn in scheinbar unwesentlichen Punkten von den Vorschriften der vereinbarten Methode abgewichen wird. Zunächst sollen erst einige Mittheilungen über den Gang der Gerbmaterialanalyse vorausgeschickt werden.

Bei jeder Gerbmaterialanalyse handelt

es sich zunächst darum, das Material vollständig auszulaugen, bez. aufzulösen, die resultirende Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen zu bringen und alsdann zu filtriren, um die in der Lösung sehr fein suspendirten Substanzen vollständig zu entfernen. Ist die Beseitigung dieser Stoffe eine nur theilweise und enthält das Filtrat noch suspendirte Substanzen, so werden dieselben bei der Entfernung des Gerbstoffes im „Hautfilter“ zurückgehalten und infolgedessen bei der Analyse als „gerbende Substanzen“ bestimmt, während sie bei der Verwendung für Gerbzwecke diese Rolle nicht spielen, weil ungelöste Substanzen nicht in die Haut eindringen, also auch nicht gerbend wirken können. Die in den Gerbmaterialauszügen oder Extractauflösungen suspendirten Substanzen befinden sich meist in einer derartig feinen Vertheilung, dass ein Theil derselben selbst durch sehr gute Filtrirpapiere hindurchgeht (namentlich bei den schwerlöslichen Gerbstoffen und Extracten, deren in der Hitze hergestellte Lösungen beim Erkalten den schwerlöslichen oder überhaupt nahezu unlöslichen, nicht ausnutzbaren Gerbstoff wieder ausscheiden); im Filtrat machen sie sich meist nur durch ein schwaches Opalisiren bemerkbar, und man könnte der Meinung sein, dass hierdurch das Resultat nicht merklich beeinflusst wird. Eine für die Gerbstoffanalyse vorbereitete Lösung muss jedoch vollständig klar und blank sein. Auf der Londoner Conferenz des Internat. Vereins der Lederindustrie-Chemiker wurde zur Erreichung dieses Ziels von Prof. Procter die Verwendung des Filtrirpapiers No. 602 von Schleicher & Schüll vorgeschlagen und daraufhin zur Benutzung<sup>2)</sup> für die Filtration vorgeschrieben, während Kaolin zur Erzielung klarer Lösungen auf der Freiberger Conferenz verboten wurde, weil dasselbe ausfällend auf gelösten Gerbstoff wirkt. Seitens der Versuchsanstalt sind mit dem genannten Filtrirpapiere stets vollständig klare und blanke Filtrate erhalten worden. Um zu zeigen, wie gross die Unterschiede sein können, wenn anstatt der vorgeschriebenen Sorte ein anderes Filtrirpapier verwendet wird, sind bei mehreren in der Versuchsanstalt untersuchten Gerbmaterialien und Gerbextracten einerseits das Filtrirpapier No. 602 von Schleicher &

<sup>2)</sup> Nach einer kürzlich erhaltenen Mittheilung liefert diese Firma dieses Papier gegenwärtig in zwei Sorten, und zwar „hart“ und „extrahart“. Die in der Versuchsanstalt angestellten Versuche haben ergeben, dass für Gerbstofflösungen die extraharte Sorte vorzuziehen ist; mit der anderen sind die Filtrate nicht vollständig blank zu erhalten.

Schüll, andererseits das Filtrirpapier No. 597 von derselben Firma benutzt worden. Das letztere ist ein Papier, welches im Übrigen sehr hohen Anforderungen genügt und für die meisten Zwecke sehr befriedigende Resultate ergiebt; bei dem Filtriren von Gerbstofflösungen, namentlich bei den trüben Auflösungen der schwerlöslichen Gerbextracte (Quebrachoextracte) zeigte sich jedoch, dass kein vollständig klares und blankes, sondern ein leicht getrübtes oder auch nur schwach opalisirendes Filtrat erhalten wird. Wenn die Trübungen in diesen Fällen auch meist sehr unbedeutend waren, so wurden dadurch zum Theil sehr bedeutende Differenzen gegenüber den bei Anwendung des Filtrirpapiers No. 602 erhaltenen Resultaten bedingt, wie dies aus den weiter unten mitgetheilten Ergebnissen ersichtlich ist. Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Gehalte an löslichen Nichtgerbstoffen bei Benutzung verschiedener Filtrirpapiere nicht beeinflusst werden, war es nicht mehr nothwendig, in beiden Filtraten die vollständigen Analysen auszuführen. Es genügt also, wenn man die Gesamtextracte (gerbende Substanz plus löslichen Nichtgerbstoff) miteinander vergleicht; die hierbei auftretende Differenz kann auch als Differenz im Gerbstoffgehalt angesehen werden.

Die folgende Tabelle enthält die unter Benutzung der beiden Filtrirpapiere erhaltenen Ergebnisse; dieselbe giebt auch die Differenzen an, welche im Gesamtextract bez. im Gerbstoffgehalt auftreten.

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass die Differenzen bei den leichtlöslichen Gerbstoffen, wie Fichtenrinde, Mimosenrinde, Kastanienholz- und Eichenholzextract, in einzelnen Fällen sehr gering, in anderen Fällen aber durchaus nicht zu vernachlässigen sind; ganz besonders hoch sind dieselben bei den schwerlöslichen Quebrachoextracten, bei welchen in dem einen Falle, und zwar bei einem teigförmigen Extracte, eine Differenz von 10,3 Proc. festgestellt wurde; bei drei anderen Quebrachoextracten beliefern sich die Differenzen auf 8,2, bez. 6,5, bez. 3,2 Proc., während bei einem leichtlöslichen Quebrachoextract, welcher sich ohne Weiteres in kaltem Wasser löste und welcher von schwerlöslichem Gerbstoff vollständig befreit war, die Differenz nur 0,2 Proc. betrug. Die Lösung des einen der Quebrachoextracte wurde außerdem durch ein doppeltes Filter aus Papier No. 597 filtrirt; aber auch dieses lieferte kein vollständig klares, sondern ein schwach opalisirendes Filtrat.

Diese Ergebnisse zeigen zur Genüge, dass man unbedingt an der Vor-

schrift, also an der Verwendung des Schleicher und Schüll'schen Filtrirpapieres No. 602, mit dem man ein vollständig klares und blankes Filtrat zu erhalten vermag, festhalten muss. Wird gegen diese Vorschrift verstossen, so werden namentlich bei den schwerlöslichen Extracten Stoffe, die bei der Verwendung nicht von der Haut aufgenommen werden, als Gerbstoff bestimmt, die Gerbstoffprocente mithin zu hoch gefunden.

Ein anderer wichtiger Punkt bei der Gerbmaterialanalyse, welchem ganz besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden muss, ist das zur Entfernung des Gerbstoffes aus der gerbstoffhaltigen Lösung dienende Hautpulver. Von einem guten, für die Zwecke der Gerbmaterialanalyse brauchbaren Hautpulver verlangt man vor allen Dingen, dass dasselbe genügende Absorptionsfähigkeit hat, möglichst wenig auswaschbare Stoffe besitzt und beim Zusammenbringen mit Wasser oder mit Gerbstoffauflösungen nicht zu stark aufquillt. Bis jetzt hat man im Handel Hautpulver, welches diese Eigenschaften in vollkommenem Maasse besitzt, nicht erhalten; die Gerbereichemiker waren bisher darauf angewiesen, das Hautpulver selbst herzustellen, oder das im Handel befindliche erst einem Reinigungsprocesse zu unterwerfen. Der Verfasser hat viel Mühe und Zeit darauf verwendet, dieser Schwierigkeit beizukommen, und hat die Firma Mehner & Stransky in Freiberg i. S. veranlasst, sich unter seiner Anleitung mit der Herstellung von Hautpulvern zu befassen. Dieselbe hat diese Aufgabe recht gut gelöst und bringt nunmehr nach mannigfachen Versuchen ein brauchbares Hautpulver in den Handel.

Bei den Versuchen, die der Verfasser im Laufe der letzten Jahre zum Zwecke der Herstellung eines guten Hautpulvers vornahm und die mit den verschiedensten Hautpulversorten ausgeführt wurden, hat sich ergeben, dass der Wisinger'sche Vorschlag durchaus beachtenswerth ist und allgemeine Annahme verdient. Cerych erwähnt in seiner Arbeit „Bemerkungen zur Analyse des Eichenholz-extractes nach der Hautpulvermethode“ („Der Gerber“, 1895, S. 241), dass er auf einen Vorschlag und auf Versuche Wisinger's hin Hautpulver verwendet, welches mit Filtrirpapier vermischt ist (auf 100 g Hautpulver 35 g Filtrirpapier), und dass er damit gute Resultate erzielt. Der Verfasser hat dieses Verfahren ebenfalls mit gutem Erfolg angewendet. Zunächst sei erwähnt, dass durch die Beimischung von Filtrirpapier, wie durch Versuche nachgewiesen worden ist, nicht etwa andere Substanzen

Zusammenstellung der Analysergebnisse, die bei Anwendung der Schleicher &amp; Schüll'schen Filtrirpapiere No. 602 u. 597 erhalten werden.

Filtrirpapier von Schleicher & Schüll:	Fichtenrinde		Mimoserininde		Kastanienrinde		Kastanienholz-Extract		Kastanienholz-Extract		Eichenholz-Extract	
	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.
Gerbende Substanz . . . . .	12,9	14,0	30,1	32,5	34,3	35,7	27,6	27,8	26,3	27,1	32,2	39,5
Nichtgerbstoffe . . . . .	9,2	9,3	9,6	10,3	10,3	8,6	8,5	8,6	8,5	8,5	4,3	13,4
Unlösliches . . . . .	63,9	62,7	47,7	45,4	44,0	42,7	0,1	0,0	1,7	0,9	0,4	0,5
Wasser . . . . .	14,0	14,0	12,6	12,6	11,4	11,3	63,7	63,6	63,5	63,1	63,1	60,0
Differenz . . . . .	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
							1,4	0,2	0,8	0,2	0,2	0,4
Filtrirpapier von Schleicher & Schüll:	Quebracho-Extract (leichtlöslich)		Quebracho-Extract		Quebracho-Extract		Fest.		Quebracho-Extract		Sumach-Extract	
	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.	No. 602 Proc.	No. 597 Proc.
Gerbende Substanz . . . . .	34,4	41,6	44,8	34,5	39,9	40,1	31,7	37,4	47,7	31,1	35,5	65,6
Nichtgerbstoffe . . . . .	7,2	3,3	0,1	5,4	0,0	0,1	5,7	11,3	1,0	4,4	51,3	72,1
Unlösliches . . . . .	55,1	55,1	60,1	60,1	60,1	60,1	51,3	51,3	54,5	54,4	54,5	10,6
Wasser . . . . .	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Differenz . . . . .	3,2	0,2	0,2	10,3	0,2	0,2	10,3	10,3	10,3	8,2	8,2	4,2

als Gerbstoff absorbirt werden. Dem Filtrirpapier kommt nur eine indirekte Wirkung zu; dasselbe bewirkt vor allen Dingen ein gleichmässiges Aufsteigen der Gerbstofflösung im Hautfilter (die zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe erforderlichen Flüssigkeitsmengen können infolgedessen stets in anähernd gleichen Zeiten erhalten werden) und verhindert das zu starke Aufquellen des Hautpulvers; wegen letzterer Eigenschaft kann es auch zur Analyse von sauren Brühen verwendet werden. Es sind dies zwei Punkte, welche sehr zu Gunsten dieses Hautpulvers sprechen. Bei dem Hautpulver ohne Filtrirpapier kann es viel leichter vorkommen, dass sich die gerbstoffhaltige Flüssigkeit an den Glaswandungen der Filterglocke hinaufzieht und dann nicht vollständig gerbstofffrei abläuft. Eine derartige Erscheinung wurde bei dem mit Filtrirpapier präparirten Hautpulver, wenn es richtig gestopft war, bisher nicht beobachtet. Ein anderer Vorteil dieses Hautpulvers besteht darin, dass die löslichen Hautbestandtheile sich sehr leicht auswaschen lassen; nach den im Laboratorium der Versuchsanstalt gemachten Erfahrungen ist das Hautfiltrat nach Ablauf der ersten 30 ccm stets frei von Leimsubstanzen (einige Tropfen des Filtrates geben alsdann mit Tanninlösung keine Trübung).

Verfasser hat ferner die Beobachtung gemacht, dass in der Höhe des Zusatzes an Filtrirpapier heruntergegangen werden kann, ohne dass das Hautpulver dadurch seine günstigen Eigenschaften verliert. Das vor Mehner & Stransky hergestellte Hautpulver enthält nur 15—18 Proc. Filtrirpapier.

Nachdem bereits auf den in London und in Freiberg abgehaltenen Conferenzen des International. Vereins der Lederindustrie-Chemiker die Frage des Zusatzes von Filtrirpapier zum Hautpulver erörtert worden war, wurde auf der 1899 stattgefundenen Kopenhagener Conferenz auf die vom Verfasser gemachten Mittheilungen über mit Filtrirpapier präparirtes Hautpulver hin beschlossen, dass möglichst aus jedem im Verein vertretenen Lande ein oder zwei Chemiker vergleichende Versuche mit mehreren Hautpulvern dieser Art, welche von verschiedenen Darstellungen herrühren müssen, ausführen sollen. Wenn diese Versuche übereinstimmende Resultate liefern, kann das genannte Hautpulver als Normal-Hautpulver betrachtet und allgemein empfohlen werden. Damit wäre eine gemeinschaftliche Bezugsquelle für Hautpulver geschaffen und hierdurch wiederum ein Factor beseitigt, welcher zuweilen die Ursache von Analysendifferenzen sein kann.

Während es bei manchen Hautpulversorten von grossem Einflusse ist, ob die Filter mehr oder weniger fest gestopft sind und ob die Flüssigkeit etwas schneller oder langsamer abläuft, spielt dieser Factor bei dem mit Filtrirpapier präparirten Hautpulver in Bezug auf das Analysenresultat keine so bedeutende Rolle; selbstverständlich darf das Filter nicht etwa so locker gestopft sein, dass die Lösung noch gerbstoffhaltig abläuft. Bei möglichst gleichmässigem Stopfen gebrauchen wir zum Füllen einer ca. 28 ccm fassenden Procter'schen Glocke etwa 9 g Hautpulver; nach dem Ansaugen einer derartig gestopften Glocke laufen pro Minute etwa 10 Tropfen ab und der ganze Hautfilterprocess ist dann in ca. 2—2½ Stunden beendet (Gesammtmenge der abgelaufenen Flüssigkeit ca. 90 ccm). Bei der Untersuchung eines Trillo wurden zur Entfernung des Gerbstoffes vier verschiedene Hautfilter angestellt, und zwar:

- normal gestopft; pro Minute laufen ca. 10 Tropfen ab;
- normal gestopft; das Abtropfen wurde mit einem Quetschhahn so regulirt, dass pro Minute nur 8 Tropfen abliefen; Filtrationsdauer ca. 3 Stunden;
- normal gestopft; das Abtropfen wurde mit einem Quetschhahn so regulirt, dass pro Minute nur 4 Tropfen abliefen; Laufdauer ca. 6 Stunden;
- übermäßig festgestopft.

Die Resultate, welche hierbei erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Trillo.	a Proc.	b Proc.	c Proc.	d Proc.
Gerbende Substanz . . . . .	48,6	48,5	47,9	47,9
Lösliche Nichtgerbstoffe . . . . .	12,0	12,1	12,7	12,7
Unlösliche Stoffe . . . . .	24,9	24,9	24,9	24,9
Wasser . . . . .	14,5	14,5	14,5	14,5
	100,0	100,0	100,0	100,0

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass zwischen a und b fast vollständige Übereinstimmung bezüglich des Gerbstoffgehaltes vorhanden ist; nur bei c und d, bei welchen die Filtrationsdauer eine wesentlich längere war, ist der Gerbstoffgehalt im Vergleich zu a und b um 0,6 bez. 0,7 Proc. niedriger. Diese Differenz ist vermutlich durch zwei Umstände veranlasst, und zwar einerseits dadurch, dass infolge der längeren Filtrationsdauer mehr Hautsubstanz aus dem Hautpulver in Lösung geht, andererseits dadurch, dass der Tropfen bei längerem Hängen eine grössere Menge Wasser verdunsten

lässt, wodurch eine Concentration der Nichtgerbstoffe hervorgerufen wird. Beide Umstände bewirken demnach eine Erhöhung der Nichtgerbstoffe, mithin eine Verminderung des Gerbstoffgehaltes.

Bei Betrachtung der obigen Zahlen findet man, dass nur bei ganz abnormem Stopfen der Hautfilter Differenzen entstehen. Wenn die Hautfilter so gestopft werden, dass die Gesammtmenge des Hautfiltrates (etwa 90 ccm) in 2 bis längstens 3 Stunden erhalten wird, so hat man keine Differenzen zu befürchten. Diese Bedingung lässt sich bei dem in der Versuchsanstalt gebrauchten Hautpulver leicht erfüllen; ein Versagen der mit demselben gestopften Hautfilter findet selbst bei der Analyse von säurehaltigen Brühen nach den bei uns gemachten Erfahrungen nicht statt.

Ein anderer Punkt, der bei der Gerbmaterialeanalyse zu berücksichtigen ist und der namentlich bei den schwerlöslichen Gerb-extracten, wie Quebrachoextracten, in Betracht kommt, ist die Temperatur, bis auf welche die Auflösung vor dem genauen Auffüllen auf 1000 ccm abgekühlt wird. Es ist zweifellos das Richtigste, bis auf die Aichungstemperatur des betreffenden Literkolbens abzukühlen. Bei den meisten titrimetrischen Arbeiten bedingt es jedoch keine merklichen Fehler, wenn man von dieser Temperatur um 2—3 Grade nach oben oder nach unten abweicht. Bei der Untersuchung der schwerlöslichen Gerb-extracte ist dieser Punkt jedoch nicht ganz so bedeutungslos; es hängt dies damit zusammen, dass von dem schwerlöslichen Gerbstoff aus seiner Lösung um so mehr abgeschieden wird, je weiter dieselbe abgekühlt wird. Es macht sich deswegen nothwendig, dass die Lösungen auf eine ganz bestimmte Temperatur, und zwar (nach dem

in Kopenhagen gefassten Beschluss des Internat. Vereins der Lederindustrie-Chemiker) auf genau  $17,5^{\circ}$  abgekühlt werden und dass dieselben auch während der Filtration genau auf dieser Temperatur gehalten werden.

Um zu zeigen, wie gross die Differenzen in einem speciellen Falle sind, wenn von dieser Norm abgegangen wird, ist im Laboratorium der Versuchsanstalt ein fester Quebrachoextract viermal angesetzt worden; die eine Lösung (a) wurde auf  $10^{\circ}$ , die andere (b) auf  $15^{\circ}$ , die dritte (c) auf  $20^{\circ}$  und die vierte (d) auf  $25^{\circ}$  abgekühlt. Es wurde dafür Sorge getragen, dass die einzelnen Lösungen die genannten Temperaturen während der Filtration beibehielten. In jedem der vollständig klaren Filtrate wurde das Gesammtlösliche bestimmt; von einer Trennung desselben in Gerbstoff und Nichtgerbstoff wurde abgesehen, da man, wie weiter oben erwähnt, die Differenzen im Gesammtlöslichen ohne Weiteres als Differenzen im Gerbstoffgehalt ansehen kann. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse waren folgende:

	a $10^{\circ}$	b $15^{\circ}$	c $20^{\circ}$	d $25^{\circ}$
Ges.-Lösliches	63,7	65,6	66,6	71,4 Proc.

Man ersieht hieraus, dass die Differenzen recht beträchtlich sein können. Wenn es wohl kaum vorkommt, dass die Temperaturverhältnisse, bei welchen gearbeitet wird, so stark variieren, wie oben angegeben, so kann es doch anderseits auch Extracte geben, bei welchen beim Arbeiten innerhalb engerer Grenzen schon erhebliche Differenzen auftreten. Auf jeden Fall muss bei der Gerbmaterialeanalyse diese Fehlerquelle umgangen werden, indem die genannten Operationen immer genau bei  $17,5^{\circ}$  vorgenommen werden.

## Patentbericht.

### Klasse 8: Bleichen, Färben, Zeugdruck und Appretur.

**Erhöhung des Glanzes gefärbter mercerisirter Baumwollgewebe.** (No. 110 029. Vom 23. December 1898 ab. Carl Goedtler in Zürich.)

Versuche des Erfinders ergaben, dass der Glanz und die Frische der Farben auf mercerisirten Baumwollgeweben durch Aufbringen von Lösungen von Harzen und Fetten in flüchtigen Ölen auf die mercerisierte und gefärbte Faser und Einarbeiten mittels Bürsten bedeutend erhöht wird. Vortheilhaft verwendet man eine Lösung von etwa 20 Gewichtsth. bestem Bernsteinlack in 80 Gewichtsth. Terpentinöl. Ein ebenso günstiges Ergebniss erhält man bei An-

wendung einer Lösung von 8 Gewichtsth. Wachs und 1 Gewichtsth. Kolophonium in 80 Gewichtsth. Terpentinöl. Namentlich vortheilhaft wendet man das Verfahren an für Velvets, Plüsche, Cord, Moleskin, gerauhte Biberstoffe und verwandte baumwollene Gewebe.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Erhöhung des Glanzes gefärbter mercerisirter Baumwollengewebe, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Mercerisiren und Färben eine Lösung von Harzen, Bernsteinlack oder Wachs (einzelnen oder in Mischung) in Terpentinöl aufgetragen wird.