

No.	Alter der Retorte Tage	Druckfall in 2 Minuten mm	No.	Alter der Retorte Tage	Druckfall in 2 Minuten mm
1	68	121	36	66	124
2	68	114	37	66	124
3	67	121	38	66	124
4	67	121	39	66	121
5	67	111	40	66	121
6	67	0	41	66	124
7	67	124	42	66	124
8	67	111	43	66	0
9	67	121	44	66	124
10	67	117	45	64	117
11	67	117	46	64	124
12	67	111	47	64	124
13	67	114	48	64	121
14	67	124	49	64	121
15	67	111	50	64	124
16	67	108	51	64	121
17	67	111	52	64	117
18	67	114	53	64	117
19	67	114	54	64	121
20	67	111	55	62	124
21	67	111	56	62	121
22	67	111	57	62	124
23	67	117	58	62	121
24	67	105	59	62	130*
25	67	111	60	62	124
26	67	111	61	62	114
27	67	121	62	62	117
28	66	111	63	62	127*
29	66	130*	64	62	124
30	66	121	65	62	117
31	66	118	66	62	114
32	66	121	67	62	111
33	66	124	68	62	114
34	66	130*	69	62	130*
35	66	121	70	61	124

### VI. Analyse zinkspinellhaltiger Scherben.

Vgl. darüber diese Zeitschrift 1902,  
S. 1244.

### Die Wertbestimmung des Tafelleims.

Von Dr. Richard Kißling.

Unter den Titeln „Zur Untersuchung von Leim und Gelatine“ und „Bemerkungen zur Leimanalyse“ hat Arthur Müller im letzten Jahrgange dieser Zeitschrift zwei Abhandlungen veröffentlicht<sup>1)</sup>), in denen ein Verfahren zur Ermittlung des Glutingehalts der Leimsorten beschrieben und empfohlen wird. Es handelt sich um die ja schon häufig bearbeitete Methode der Fällung des Glutins mittels überschüssiger Tanninlösung und Bestimmung des ungebundenen Tannins.

Der Verfasser hat diese sehr verbesserungsbedürftige Methode in wesentlichen Punkten verbessert und insbesondere der Beseitigung verschiedener Fehlerquellen eingehende Auf-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1902 p. 482 u. 1237.

merksamkeit geschenkt. Die mitgeteilten Zahlenbelege sind in der Tat bestechend und vielfach ist man erstaunt über die erzielte Genauigkeit, wie sie die Parallelbestimmungen erkennen lassen. Sollte es den nachprüfenden Chemikern gelingen, zu gleich befriedigenden Ergebnissen zu gelangen, so wäre allerdings auf dem Gebiete der Leimanalyse ein beachtenswerter Fortschritt zu verzeichnen, wobei natürlich noch vorauszusetzen ist, daß die aus dem Befunde der chemischen Analyse abgeleiteten Schlußfolgerungen für die Praxis Geltung beanspruchen können.

Nach den bisherigen Erfahrungen darf man in dieser Hinsicht die Hoffnungen nicht hoch spannen; gerade der Mißstand, daß man mit den Ergebnissen der chemischen Analyse in der Praxis der Leimfabrikation und Leimverwendung nichts anzufangen wußte, hat ja die Spezialisten immer wieder veranlaßt, nach neuen Prüfungsverfahren Umschau zu halten.

Übrigens möchte ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß die in Rede stehenden Abhandlungen A. Müllers ziemlich reich an Fehlern zu sein scheinen, sodaß man den Wert der eleganten Zahlenreihen etwas niedriger einzuschätzen geneigt ist. So muß in der Tabelle III auf p. 1240 die erste Zahl der sechsten Kolumne 0,10935, die vierte 0,10980 lauten. Wenn ferner 10 g Leim auf 500 ccm Leimlösung gebracht und hiervon 20 ccm zur Untersuchung genommen werden, so beträgt die in diesen 20 ccm enthaltene Leimmenge doch 0,4 g. Da nun bei Anwendung von bestem Lederleim 0,10900 g, bei Sekunda-Knochenleim 0,09635 g Tannin zur Fällung des Glutins verbraucht werden und 100 g Tannin 139,3 g Glutin fällen, so würde ersterer 38,59, letzterer 33,57 Proz. Glutin enthalten. Das kann doch nicht richtig sein. Ebenso ist die Berechnung der Fehlerprozente auf p. 1241 wohl nicht einwandfrei.

Ich habe natürlich nur einige wenige Zahlenangaben nachgerechnet; auch bin ich nicht in der Lage, die Zuverlässigkeit der angegebenen Fällungs- und Trennungsmethoden nachzuprüfen. Nichts liegt mir daher ferner, als ein abschließendes Urteil über die Müllerschen Arbeiten abgeben zu wollen, aber ich hielt mich doch für berechtigt und verpflichtet, meinen Bedenken hier Ausdruck zu geben.

Meine Ansicht geht nach wie vor dahin, daß die in Rede stehenden sogen. chemischen Methoden, also die Ermittlung des Glutingehaltes durch Fällung mit Tannin oder durch Bestimmung des Stickstoffs, nicht geeignet sind, über den technischen Wert

einer Leimsorte Aufschluß zu geben. In einer meiner letzten Arbeiten über Prüfung des Tafelleims<sup>2)</sup> — Müller scheint nur meine früheren (er zitiert deren fünf), nicht auch die späteren einer Beachtung gewürdigt zu haben — ist ein einwandfreies Verfahren und ein handlicher Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Leimgallerten beschrieben. Da sich Verfahren und Apparat in der Praxis der Leimfabrikation bewährt haben, so sei es mir gestattet, hier nochmals einige Angaben über diese Methode zu machen.



Fig. 5.

Ein aus Kupfer oder Weißblech gefertigter Behälter (Fig. 5) hat als Inhalt — die Füllung soll bis zu einer in  $\frac{2}{3}$  der Höhe befindlichen Marke erfolgen — Wasser von  $50^{\circ}$  Wärme, das als Wärmequelle dient. Mittels einer kleinen Heizflamme wird diese Wärme während der Versuchsdauer konstant erhalten. Den Boden eines auf den Behälter deckelartig aufzusetzenden Gefäßes bedeckt eine Asbestscheibe, auf der ein ringförmiger Körper für die das Thermometer und die Leimproben enthaltenden kleinen Glaszyliner liegt. Das Gefäß ist von einer Glasplatte bedeckt. Die Außenwandungen des Apparates werden zweckmäßiger Weise mit Asbest bekleidet.

Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen: In kleine Kolben bringt man je 15 g der zu prüfenden Leimproben und 30 g dest. Wasser, setzt ein enges, ca. 1 m langes Steigrohr auf, läßt über Nacht stehen und erwärmt dann in kochendem Wasser bis zur völligen Lösung des Leimes, die durch an-

dauerndes Rundschwenken der Kölbchen möglichst beschleunigt wird. Mit den lauwarmen Leimlösungen beschickt man nun die mit einer ringförmigen Marke versehenen, hinsichtlich ihrer Größenverhältnisse genau gearbeiteten Glaszylinerchen, verschließt diese mit Korkstopfen und stellt sie in den durch Fig. 6 veranschaulichten Behälter, dessen Boden ein Messingsieb bildet, über dem zwei mit je 7 Löchern versehene Zwischenböden angeordnet sind. Wie aus der Figur ersichtlich, befindet sich in der Mitte der das Thermometer enthaltende Zylinder, dessen Füllung aus einer konzentrierten (1:1) Lösung besten Lederleims besteht. Den so beschickten Behälter läßt man während einer Stunde in Wasser stehen, dessen Temperatur auf  $15^{\circ}$  gehalten wird. Nachdem so das Thermometergefäß und die Probezyliner auf gleiche Temperatur gebracht sind, legt man dieselben schnell in den, wie oben angegeben, vorbereiteten Thermostaten und ermittelt den Schmelzpunkt der Leimgallerte. Als solcher gilt der Wärme-grad, bei dem die lotrechte Oberfläche der Gallerte sich deutlich zu neigen beginnt. Je höher der Schmelzpunkt, desto höher der Glutengehalt; überdies gibt diese Methode, die in der Ausführung überaus einfach ist und wenig Zeit in Anspruch nimmt, unmittelbare Auskunft über den Festigkeitsgrad der Leimgallerte, welcher bekanntlich in manchen Fällen, z. B. bei der Faßverleimung, vorwiegend in Frage kommt. Bemerkt sei noch, daß die Firma Julius Schober, Berlin SO. die Herstellung des im Vorstehenden beschriebenen Apparates übernommen hat.

Was nun die Prüfung des Tafelleims im allgemeinen betrifft, so läßt sich die Frage, ob ein Leim gut oder schlecht, brauchbar oder unbrauchbar sei, so allgemein gestellt überhaupt nicht beantworten, es sei denn, die in Frage stehende Ware habe eine so minderwertige Beschaffenheit, daß man sie ohne weiteres als absolut schlecht, bez. unbrauchbar bezeichnen kann. In der großen Mehrzahl der Fälle kommt es eben auf den Verwendungszweck an; man wird also nur von einem für diese oder jene Verwendungsart ungeeigneten Leim sprechen können.

Was zunächst die Klebkraft anlangt, so haben die zahlreichen von mir angestellten Versuche<sup>3)</sup> gezeigt, daß in dieser Hinsicht



Fig. 6.

auch geringwertige Knochenleime Befriedigendes leisten und hochwertigen Lederleimen nahezu ebenbürtig sind. Wer also nur auf die Klebkraft Rücksicht zu nehmen braucht, hat keine Veranlassung, höherpreisige Lederleimsorten zu verwenden; ihm genügt der gewöhnliche billige Knochenleim des Handels. Anders liegen die Verhältnisse bezüglich des Festigkeitsgrades der Gallerte, ein Kriterium, das, wie schon bemerkt, z. B. bei der Faßverleimung eine bedeutsame Rolle spielt. Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche<sup>4)</sup> haben erkennen lassen, daß sich in dieser Hinsicht die Lederleime im allgemeinen wesentlich günstiger verhalten, als die Knochenleime, daß aber manche der letzteren einen ziemlich hohen Festigkeitsgrad der Gallerte zeigen. Bekanntlich spielt hier die Gewinnungsart, das Fabrikationsverfahren eine wesentliche Rolle; je größer der im Verlaufe desselben in Glutose umgewandelte Prozentsatz an Glutin ist, desto geringer wird die Gallertfestigkeit sein, und eben in dieser Hinsicht hat sich die Knochenleimfabrikation außerordentlich vervollkommen.

Von besonderer Bedeutung ist auch der Geruch des Leimes, da diese Eigenschaft einen Schluß zu ziehen erlaubt auf die Haltbarkeit, bez. die Neigung des Leimes zum Faulen. Auch in dieser Hinsicht sind die Lederleime den Knochenleimen im allgemeinen erheblich überlegen, doch kommen neuerdings Knochenleime in den Handel, die sich bezüglich des Geruches den Lederleimen mittlerer Güte ziemlich ebenbürtig verhalten. Endlich ist noch der Säuregehalt des Leimes

für manche Verwendungsarten von ausschlaggebender Bedeutung. Die Versuche, die ich in dieser Richtung nach einer von mir ausgearbeiteten Methode<sup>5)</sup> zur Bestimmung der freien und gebundenen Schwefligsäure angestellt habe, lassen erkennen, daß auch hierin wieder die Lederleime sich günstiger verhalten, als die Knochenleime.

Die Ermittlung des Wasser-, Aschen- und Fettgehaltes besitzt im allgemeinen geringere Wichtigkeit. Die von mir angestellten Untersuchungen<sup>6)</sup> haben ergeben, daß sich auch in dieser Hinsicht, und zwar gilt dies besonders vom Fettgehalte, die Lederleime zu ihrem Vorteile von den Knochenleimen unterscheiden, doch muß immer wieder betont werden, daß die neuerdings auf dem Gebiete der Knochenleimfabrikation erzielten Fortschritte das in Rede stehende Wertverhältnis nicht unerheblich zu Gunsten der Knochenleime verschoben haben. Die besten Knochenleime sind den mittelguten Lederleimen jetzt meistens ebenbürtig.

Man wird demnach den Leimkäufern folgenden Rat geben können: Kommt es auf den Geruch an, werden an die Gallertfestigkeit die höchsten Anforderungen gestellt und soll der Leim möglichst säurefrei sein, so wähle man besten Lederleim. Braucht nur auf die Klebfähigkeit Rücksicht genommen zu werden, so genügen die billigen Knochenleimsorten mittlerer Güte. Zu widerraten ist entschieden die Verwendung von Mischleim, da dieser im allgemeinen hinsichtlich seines Preises dem Lederleime, hinsichtlich seiner Beschaffenheit dem Knochenleime nahe steht.

## Sitzungsberichte.

Sitzung der Russischen physik.-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 6./19. März 1903.

N. Menschutkin berichtet in S. Gwosdoffs Namen über die Reaktion von Allylbromid und -jodid mit Zinkmonoäthyljodid. Es wurden Diethyl und Athyljodid nach der Gleichung  $ZnC_2H_5J + 2C_2H_5J = C_6H_{10} + C_2H_5J + ZnJ_2$  erhalten; außerdem entstand das symmetrische Methyläthyläthylen. Derselbe Forscher findet, daß zur Abscheidung von reinem Zinkmonoäthyljodid am besten Jodäthyl als Lösungsmittel angewendet werden kann. Aus Äther erhält man keine Kristalle, sondern eine gelatinöse Masse. — In W. Potozkis Namen macht N. Menschutkin über die Acetylierung von Allyl-, Benzyl- und  $\beta$ -Methylhexamethylenamin Mitteilung.

N. Menschutkin berichtet über die katalytische Wirkung der Halogenwasser-

stoffsäuren auf die Bildung von Aniliden und Amiden aus Amin und Säure. Die Versuche wurden bei  $183^\circ$  angestellt und die Halogenwasserstoffsäuren in Form von Salzen der entsprechenden Aniline bez. Amine genommen. Die Anilinsalze dissoziieren bei dieser Temperatur; es wirken katalytisch die freien Säuren. Die quantitativen Untersuchungen ihrer beschleunigenden Wirkung ergaben, daß die Geschwindigkeit der Reaktion wächst mit der Menge des Katalysators. Bei gleicher Menge (in Molekularprozenten berechnet) wirkt Jodwasserstoffsäure am stärksten, dann Brom- und endlich Chlorwasserstoffsäure. Die Salze der Amine dissoziieren noch nicht bei  $183^\circ$ ; dementsprechend konnte bei der Bildung von Amiden auch keine katalytische Wirkung bemerkt werden. Die von Verf. früher festgestellten

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1887, 11, 691; vgl. auch Chem.-Ztg. 1892, 16, 1316.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1892, 16, 1316; vgl. auch Chem.-Ztg. 1896, 20, 698.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1893, 17, 726; ferner 1898, 22, 171.