

PolYTECHNISCHES NOTIZBLATT

für

Gewerbtreibende, Fabrikanten und Künstler.

Herausgegeben und redigirt von Prof. Dr. Rud. Voettger in Frankfurt a. M.

N^o. 24.

XXXII. Jahrgang.

1877.

Ein Jahrgang des Polytechnischen Notizblattes umfaßt 24 Nummern, Titel und Register. Jeden Monat werden 2 Nummern ausgegeben; Titel und Register folgen mit der letzten Nummer. Abonnements auf ganze Jahrgänge nehmen alle Buchhandlungen und Postämter entgegen.

Preis eines Jahrganges 6 Mark.

Verlag von Hermann Folz in Leipzig.

Inhalt: Ueber Leimung des Papiers. Von Dr. C. Wurster. — Ueber Eisengerbung. Von Dr. F. J. — Verbessertes Verfahren der Darstellung des flüssigen Indigo-Carmin. Von W. Foclet. — Praktische Verwerthung von Sägespänen. — Nitrobenzol in geistigen Getränken. Von H. G. Debrunner.

Miscelle: Ueber eine einfache Mählprüfung auf die Beimengung mineralischer Stoffe.

Ueber Leimung des Papiers.

Von Dr. C. Wurster.

Die reine Pflanzenfaser besitzt im hohen Grade capillare Eigenschaften, der dünne Filz von gereinigter, entfaseter Cellulose, wie wir ihn als Papier durch Verfilzung der reinen Fasern erhalten, saugt deshalb mit Begierde Wasser auf. Mit dieser Eigenschaft des Fließens begabtes Papier findet nur eine beschränkte Anwendung, als Filtrir-, Böschpapier, zu einigen Druckorten u. s. w.; für die meisten Verwendungen muß das Papier von Tinte und Wasser nicht benehzt werden und gegen diese Flüssigkeiten ziemlich undurchdringlich sein.

Das Papier wurde früher ausschließlich dadurch gegen das Fließen und Eindringen der Tinte geschützt, daß der trockene Bogen in eine Leimlösung getaucht und äußerst vorsichtig und langsam getrocknet wurde. Sollte die Operation mit einer so geringen Menge Leimes gelingen, daß das Papier in seinem Aussehen nicht benachtheiligt werde, so mußte auf das Trocknen die äußerste Sorgfalt verwandt werden.

Mit der Steigerung des Papierverbrauchs und der Einführung

der Papiermaschine an Stelle des Handverfahrens wurde diese, sowohl kostspielige, als zeitraubende Methode, in Folge der Bemühungen verschiedener Techniker, hauptsächlich der Gebrüder Illig in Erbach durch ein billigeres und schneller zum Ziele führendes Verfahren ersetzt.

Das neue Verfahren besteht darin, daß eine Lösung von Harzseife in dem Ganzstoff-Holländer mit Alaun im Ueberschuß versetzt wird. Das so erhaltene einmal getrocknete Papier besitzt, wenn die Operation richtig ausgeführt wird, ähnliche Eigenschaften, wie das mit Leim behandelte, die Tinte überschreitet die von der Feder gezogenen Grenzen nicht. Dieses Verfahren wurde mit dem Namen der Harzleimung, Stoffleimung, Massenleimung oder vegetabilischen Leimung, die ältere Methode als animalische Leimung bezeichnet. Man nennt ein Papier leimfest oder gut geleimt, wenn die Tinte beim Schreiben nicht fließt und beim Benetzen des Papiers mit der Zunge der Speichel nicht durchschlägt.

Die Stoffleimung hat auf dem Continent die animalische Leimung beinahe völlig verdrängt; erst in neuerer Zeit sind in Amerika und England viele Fabriken zu dem älteren, der Papiermaschine angepaßten Verfahren zurückgekehrt, wohl hauptsächlich durch die Schwierigkeiten bewogen, die sich der Stoffleimung häufig in den Weg stellen. Die Erklärung des Vorganges bei der Stoffleimung schien eine sehr einfache, man nahm bisher ganz allgemein an, daß eine doppelte Umfetzung zwischen dem harzsauren *) Natron der Harzseife und der schwefelsauren Thonerde des Alauns, unter Bildung von harzsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali stattfände. Der harzsauren Thonerde wurden nun die Eigenschaften zugeschrieben, das Papier leimfest zu machen. So einfach wie diese Erklärung des Leimens, so einfach erschien auch die Ausführung der Operation, denn die Bedingungen, unter welchen diese doppelte Umfetzung stattfindet, sind ja leicht einzuhalten. In der Praxis stößt die Stoffleimung aber auf ganz bedeutende Schwierigkeiten, vielen Papierfabrikanten gelingt es kaum, ihr Papier leimfest zu erhalten. Diese Schwierigkeiten in der Leimung lenkten seit lange die Aufmerksamkeit der Theoretiker auf dieses Feld, es scheinen jedoch die Früchte, die sie dort geerntet, keines-

*) Die in der vegetabilischen Leimung Anwendung findenden Harze sind die verschiedenen Colophoniumsorten. Ich gebrauche hier für die Säuren des Colophoniums, den in der Technik gebräuchlichen Kollektionamen „Harzsäure“.

wegs ihren Bemühungen entsprochen zu haben, denn es stehen, speciell was die Leimung anbetrifft, die Theoretiker in sehr schlechtem Rufe bei den Papiertechnikern.

Die Ursache des Mißlingens so vieler Anstrengungen ist, wie wir aus Folgendem ersehen werden, leicht aufzufinden. Bisher war die Aufmerksamkeit immer darauf gerichtet, möglichst die Verhältnisse zur Bildung der harzsauren Thonerde auf der Faser einzuhalten, ein Beginnen, welches kaum brauchbare Resultate geben konnte.

Bei einem längeren Aufenthalte in einigen der bedeutendsten Papierfabriken Deutschlands und Oesterreichs erregte die Frage der Leimung des Papiers mein Interesse in hohem Grade. Nach vielen theoretischen und praktischen Versuchen, die ich leider nicht so vollständig, wie ich wünschte, zum Abschluß bringen konnte, ist es mir gelungen, einiges Licht in das Chaos, das in der ganzen Leimungsfrage und den Leimungsverfahren herrschte, zu bringen. Ich verkenne dabei nicht, daß meine Ansichten und Erfahrungen mich nöthigen, meistentheils gerade das Gegentheil von dem zu vertreten, was bis jetzt angenommen wurde, und ich will versuchen, diese meine Ansichten hier in Kürze darzulegen und zu begründen.

Beim Beginne meiner Studien über die vegetabilische Leimung des Papiers suchte ich vor allen Dingen die Bekanntschaft des Körpers zu machen, dem eine so große Rolle zugeschrieben wird, und der täglich in Tausenden von Centnern dargestellt werden sollte, nämlich der harzsauren Thonerde.

Alaun bewirkt in einer kalten Lösung von harzsaurem Natron einen gelatinösen weißen Niederschlag, der immer als harzsaure Thonerde angesprochen wurde. Setzt man zu der Harzseife den Alaun in dem Verhältnisse, wie es in der Praxis geschieht, so zeigt die einfachste Prüfung des Niederschlags, daß dessen Eigenschaften denen, die wir der harzsauren Thonerde von vornherein zuzuschreiben wohl berechtigt sind, keineswegs nahe kommen. Der Niederschlag ballt sich beim Kochen zusammen und schmilzt schon, wenn man den Siedepunkt der Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Kochsalz erhöht. Der Niederschlag löst sich in kochendem Alkohol beinahe vollständig bis auf wenige weißliche Flocken, die zurückbleiben, auf, ebenso verhält er sich beim Schütteln mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Beim Verdunsten dieser Lösungsmittel hinterbleibt freies Harz mit allen feinen charakteristischen Eigenschaften. Alaun im Ueberschuß zersetzt

also die Harzseife in freies Harz, schwefelsaures Natron und basisch schwefelsaure Thonerde.

Bringt man zu der Harzseife nur so viel Alaun, daß die Flüssigkeit noch schwach alkalisch oder neutral ist, so besitzt der unter diesen Verhältnissen entstehende Niederschlag wesentlich andere Eigenschaften. Beim Kochen verändert er sich kaum, er schmilzt nicht, Alkohol nimmt nur wenig davon auf, Aether, Benzol u. s. w. lösen Etwas davon, beim Verdampfen hinterlassen sie ein weißes Pulver, in welchem sowohl Harz als Thonerde nachgewiesen werden können. Es scheint demnach dieser Niederschlag aus den Thonerdesalzen der Säuren des Colophoniums zu bestehen. Man kann diese Thonerdeverbindungen reinigen durch Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol, zur Entfernung des freien Harzes. Der Niederschlag wird zur Trennung von vorhandener Thonerde durch Auflösen in Aether gereinigt.

Nach diesem Verhalten des Alauns im Ueberschuß der Harzseife gegenüber zu schließen, scheint man wohl berechtigt im Großen bei der Fällung im Papierbrei ähnliche Resultate zu erwarten. Dieß ist auch der Fall. Durch zahlreiche Analysen der Bestandtheile verschiedener Schreibpapiere habe ich gefunden, daß in denselben zwar viel freies Harz vorhanden ist, die harzsaure Thonerde aber gar nicht, oder nur in verschwindenden Mengen auftritt. Es muß demnach das freie Harz derjenige Körper sein, welcher das Leimen des Papiers bewirkt. Diese Annahme wird durch das physikalische Verhalten des Harzes wesentlich unterstützt.

Bringt man Harz im Pulverform auf Wasser, so schwimmt es oben auf, ohne benezt zu werden und hält sich lange Zeit, ohne unterzusinken. Kommt jedoch die geringste Spur Alkali hinzu, so genügt dieß, um das Harz sofort zu benezen und untersinken zu machen. Am schönsten zeigt sich dieses Verhalten, wenn man das, auf einem Uhrglase voll Wasser schwimmende Harzpulver mit Ammoniak haltiger Luft anbläst. Das weiße Pulver sinkt augenblicklich unter, indem es eine gelbe Farbe annimmt. — Die unlöslichen harzsauren Salze zeigen zwar ähnliche Eigenschaften, jedoch in geringerem Maße.

Wir dürfen aus den angeführten Thatsachen wohl mit Recht folgern, daß die Leimung des Papiers darin bestehe, die Faser mit möglichst fein vertheiltem Harze zu umhüllen. Die Harzmenge, welche nöthig ist, um ein Papier leimfest zu machen, hängt lediglich ab von der Größe der Oberfläche des Harzes im Verhältniß zu seinem Ge-

wichte. Je kleiner die Harzpartikeln, desto größer wird die dem Wasser entgegengesetzte Oberfläche sein. Durch mechanische Theilungsmittel erhaltenes Harzpulver wird kaum zum Zwecke führen, da die so erreichte Vertheilung des Harzes nur eine grobe ist. Bessere Resultate werden erhalten, wenn man das Harz in einem flüchtigen Körper auflöst, ungeleimtes Papier mit der Lösung tränkt und trocknen läßt. Das Papier ist nach dem Verjagen des flüchtigen Körpers durch das zurückbleibende Harz völlig gegen die Benetzung des Wassers geschützt, es ist gut geleimt.

Die Praxis hat es hier wieder ohne Theorie, oder trotz einer falschen Theorie dennoch verstanden, den richtigen Weg zu finden, d. h. die Vertheilung des Harzes so zu sagen bis zur molekularen zu bewerkstelligen, allerdings ohne sich im geringsten Rechenhaft zu geben.

Die eine Art der Vertheilung des Harzes haben wir schon kennen gelernt, nämlich das Fällen des freien Harzes aus der Harzseife mittelst Thonerdesalzen im Ueberschuß. Der Theilungszustand, in welchem hierbei das Harz erhalten wird, ist allerdings schon ein ziemlich bedeutender, die einzelnen Harztheilchen sind jedoch immerhin groß genug, um leicht von dem Filter zurückgehalten zu werden. Es ist aber möglich die Vertheilung des Harzes noch weiter zu treiben. Verdünnt man eine Lösung von Harzseife mit größeren Mengen etwas Kohlenäure enthaltenden Wassers, so wird die Lösung durch abgesetzenes freies Harz milchartig getrübt. In dieser Milchform ist das Harz in solch kleinen Partikeln vorhanden, daß diese ungehindert durch die Poren des Filters hindurchlaufen und wochenlang in der Flüssigkeit suspendirt bleiben.

Das Harz muß in dieser Milchform eine verhältnißmäßig viel größere Oberfläche besitzen, als das mit dem Alaun gefällte, es wird deshalb das Milchharz beim Weimen des Papierses sich auch bedeutend wirksamer zeigen. Viele Fabrikanten haben diesen Vortheil des weißen Harzleimes erkannt und deshalb sehr verdünnte Lösungen angewendet. Die weiße Trübung wurde entweder gar nicht erklärt, oder die Bildung harzsauren Kalkes zugeschrieben, obwohl die einfachste Prüfung es außer allem Zweifel stellt, daß die Trübung größtentheils aus freiem ungelösten Harze besteht.

Bis jetzt besitzt beinahe jede Fabrik ihr besonderes Weimverfahren und ihre besonderen Verhältnisse von Soda und Harz zur Darstellung von Harzseife.

100 Theile Silbinsäure verlangen theoretisch 45,6 Theile krystallfirtes kohlen-saures Natron zur Auflösung. Um 100 Theile Harz vollständig in lösliche Harzseife überzuführen, genügen jedoch 40 bis 41 Theile krystallfirte Soda.

Betrachten wir die Mengenverhältnisse von Harz und Alkali der zahlreich angewandten und veröffentlichten Verfahren zur Darstellung der Harzseife, so finden wir solche, in denen beinahe gleiche Theile Harz und Soda angegeben sind; und andere, wo das Verhältniß der Soda bis auf 25 Theile für 100 Theile Harz sinkt.

Alle Verhältnisse, die weniger wie 40 Theile Soda auf 100 Theile Harz angeben, erscheinen theoretisch falsch und unausführbar, und dennoch wird seit langen Jahren nach diesen Verhältnissen Harzseife dargestellt und werden gute Resultate damit erhalten. Da 100 Theile Harz ungefähr 40 Theile Soda zur Bildung des Natronsalzes brauchen, so muß in allen diesen, mit weniger Soda dargestellten Harzseifen auch freies Harz vorhanden sein. Dieß ist auch thatsächlich der Fall, das freie Harz ist in allen Fällen nachzuweisen. Beim Verdünnen der Harzseife fällt das freie Harz in Milchform aus. Harzseifen, die 20 Procent freies Harz enthalten, sind leicht darzustellen.

Die anticapillarischen Eigenschaften dieses Harzes in Milchform sind ganz außerordentliche. Mit 2,5 Theilen Harz in Form von weißem Leime, der 20 Procent freies Harz milchförmig suspendirt enthält, erreicht man dieselbe Wirkung, wie mit 5 Theilen völlig aufgelöstem Harze in Form von braunem Leim, es sind also die 20 Procent Milchharz oder $\frac{1}{2}$ Theil so wirksam, wie 5 — $(2,5 - 0,5) = 3$ Theile durch Alaun gefälltes Harz,*).

Mit der Erkenntniß der Natur der Harzleimung ist nun auch der einzig richtige Weg, den man in der Praxis einzuschlagen hat, ganz genau vorgezeichnet. Alle unsere Bestrebungen werden dahin zielen müssen, möglichst viel des Harzes in dieser Milchform auszuscheiden. Dieser Zweck läßt sich auf verschiedenen Wegen erreichen,

*) Es wäre zwar immerhin möglich, auch mit harzsaurer Thonerde zu leimen, doch würde dieser Körper, der immer in ziemlich dichten Zuständen ausfällt und nicht so entschiedene anticapillarische Eigenschaften, wie das freie Harz selbst zeigt, die Anwendung viel größerer Harzmengen bedingen. Setzt man bei der Fällung im Holländer nur so viel Alaun zu, als der Bildung von harz-saurer Thonerde entspricht, so ist das Papier sehr schlecht geleimt.

der einfachste wird der sein, eine zum Lösen des Harzes ungenügende Menge Alkali anzuwenden. Wir werden also bei der Wahl eines Leimverfahrens demjenigen den Vorzug geben, welches die geringste Sodamenge aufweist; also einen möglichst weißen Leim darstellen; den braunen Leim dagegen, der völlig gelöstes Harz enthält, ganz verwerfen.

So einfach auch die Leimungsfrage sich nun gestaltet, so war sie, trotzdem in der Technik vielfach ganz sachgemäß gearbeitet wurde, doch ganz und gar mißverstanden.

Dr. L. Müller in seinem ganz vortrefflichen Werke über Papierfabrikation IV. Aufl., obwohl er darin die ganz richtigen Leimungsverfahren angibt, sogar eine Bereitung der Harzseife empfiehlt, die 40, vielleicht sogar 50 Procent freies Harz enthalten muß, sagt trotzdem: „Eine große Hauptsache bei der Anfertigung dieser Harzseife ist, daß das Harz in der kochenden alkalischen Flüssigkeit vollständig aufgelöst werde, und ist daher ein Ueberschuß von Harz sorgfältig zu vermeiden; nicht so ist es mit dem Alkali, von welchem ein geringer Ueberschuß ohne nachtheiligen Einfluß ist, daher auch die verschiedenen Vorschriften zum Leimkochen geringe Unterschiede in den Quantitätsverhältnissen darbieten, die jedoch nicht als wesentliche Verschiedenheiten zu betrachten sind.“

Alle Erfahrungen, die ich bis jetzt auf dem Gebiete der Papierleimung zu sammeln Gelegenheit hatte, und die ich theilweise hier durchgesprochen habe, zwingen mich, allen bisherigen Ansichten entgegenzutreten und Folgendes aufzustellen:

Die Leimung des Papiers wird bewirkt durch freies Harz.

Bei der Bereitung der Harzseife ist jeder Ueberschuß an Alkali peinlichst zu vermeiden, hingegen dafür Sorge zu tragen, so viel wie möglich freies Harz in die Flüssigkeit zu bringen. Die Kunst des Leimens wird darin bestehen, das Harz so aufzulösen, daß es beim Verdünnen der Lösung nicht in Flocken ausfällt, die im Papier als gelbe durchsichtige Flecken erscheinen, sondern daß dasselbe milchförmig ausgeschieden wird.

Die Thonerdesalze spielen bei der Leimung nur eine secundäre Rolle, sie wirken lediglich als Säuren.

Das mit freiem Harz beladene Papier wird geleimt sein für Wasser und schwach saure Flüssigkeiten, nicht aber für alkalische und

andere Körper, die Harz ebenfalls aufzulösen oder zu benezen im Stande sind. Die Tinte, mit der wir schreiben, sollte also immer schwach sauer gehalten werden.

(Berichte d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1877. S. 1794.)

Ueber Eisengerbung.

Von Dr. Sol, Director der chemisch-technischen Versuchsstation für Lederindustrie in Berlin.

Zum ersten Mal gelangte das vielfach besprochene Eisenleder in eine größere Ausstellung, und zwar diesmal in eine Special-Ausstellung für die Lederindustrie. Da die besondere Aufmerksamkeit der Fachkennner so auf einmal auf diesen Gegenstand geleitet wurde, können wir nicht unterlassen, darüber zu berichten, und zwar weil der Name eines der berühmtesten deutschen Technologen mit dieser Gerbungsmethode verknüpft ist, nämlich der des Herrn Professors Dr. Knapp in Braunschweig, welcher, mehr als alle anderen Technologen zur Kenntniß der Vorgänge in allen Branchen der Gerberei seit über 30 Jahren beigetragen hat.

Die Idee, mit Eisensalzen und überhaupt mit mineralischen Stoffen zu gerben, ist keineswegs neu; die Alaungerberei ist ein Beispiel davon. Die Beweise der Erzeugung von Leder ohne eigentliche Gerbstoffe sind zahlreich genug, und dennoch wurde in der Gerberwelt die Nachricht, daß Leder auch mittelst Eisensalzes zu erzeugen sei, sehr unwillkommen empfunden. Diese schlechte Aufnahme beruht ohne Zweifel auf einem Mißverständniß der wirklichen Thatsachen. Niemand denkt daran, den Maun, welcher schwefelsaure Thonerde ist, von der Gerberei zu vertreiben, doch wenn es sich um andere, ähnlich zusammengesetzte Salze handelt, wie z. B. um Chromalaun (schwefelsaures Chromoxyd) oder Eisensalaun (schwefelsaures Eisenoxyd), dann erhebt sich ein Schrei über den Missethäter, der es gewagt hat, Neuerungen einführen zu wollen.

Wir wollen hier nicht diese Gerbungsmethode vor allen anderen empfehlen, aber was wir in diesem Bericht thun wollen, ist, die Wahrheit zu sagen und zwar in vollkommen unparteiischer Weise.

Es wird doch Niemand leugnen, daß die lange Dauer der Eisengerbung vielerseits als ein entschiedener Uebelstand betrachtet

wird und daß es doch sehr wünschenswerth wäre, die Dauer etwas abkürzen zu können, vorausgesetzt, daß die Qualität des Leders darunter nicht zu leiden hätte. Dieses Ziel suchen manche Gerber durch verschiedene Mittel zu erreichen, theils durch Anwendung solcher Gerbstoffe, welche sich schneller mit der Haut verbinden, oder, richtiger gesagt, solcher, welche von der Haut schneller absorbirt werden, theils auch durch Anwendung von Säuren, von Druck u. Es ist auch jetzt bewiesen worden, daß das gewaltsame Zwängen des Gerbstoffes in die Haut zu keinem guten Resultate führt, daß sich die Gerbungsdauer durch zweckmäßige Behandlung um ein Wesentliches abkürzen läßt und daß ein gutes Leder jedenfalls in kürzeren Fristen zu erzeugen ist.

Die Erzeugung des Leders durch lösliche Mineralsalze ist bekanntlich verschiedenen Nachtheilen ausgesetzt. In dem Fall, wo bloß Alaun gebraucht worden ist, genügt das einfache Eintauchen in Wasser, um das so erzeugte Leder in den Zustand der rohen Haut zurückzuführen. Dadurch unterscheidet sich wesentlich das weißgare Leder von dem lohgaren und darauf stützt sich die ältere Ansicht, daß das letztere aus einer chemischen Verbindung zwischen der Haut und dem Gerbstoff besteht. Es ist jetzt genügend erwiesen, daß keine solche Verbindung existirt und daß der Gerbstoff, welcher mechanisch in die Haut dringt, sich auf die Fasern legt und, sie von einander trennend, die mehr oder weniger elastische und biegsame Masse bildet, welche wir Leder nennen.

Ist man im Stande, den Alaun, oder besser die Thonerde davon, in dem Leder unlöslich zu machen, damit das Wasser keine auflösende Einwirkung mehr ausüben kann, so hat man ebenfalls ein wirkliches Leder, welches zu verschiedenen Zwecken verwendbar ist. Dadurch, daß sich die Thonerde auf der Faser fixirt hat, ist dieselbe noch keine Verbindung mit der Haut eingegangen, sie hat sich einfach in unlöslicher Form niedergeschlagen und weiter nichts; sie hat die Fasern der Haut in der Weise isolirt, daß dieselben durch das Trocknen nicht mehr zusammenkleben, was die Hauptbedingung der Erzeugung des Leders ist.

Wie man dieses erreichen kann, hat uns Professor Knapp durch seine wichtigen und zahlreichen Untersuchungen erst gezeigt. Der Alaun oder die schwefelsaure Thonerde wird in der Haut selbst durch eine Seifenlösung zerlegt: dadurch bildet sich eine unlösliche Thon-

erdeiseife, welche zwischen den Fasern zurückbleibt, während die Schwefelsäure des Mauns sich mit dem Alkali der Seife zu einem schwefelsauren Alkali verbindet und sich in dem Wasser des Gerbepades auflöst.

Was für die Erzeugung des Leders mittelst Thonerdesalz und Seife geschehen ist, hat Professor Knapp auf andere, metallische Salze ausgedehnt, welche Salze mit denjenigen der Thonerde identische Constitution und Eigenschaften besitzen.

Das eisengare Leder, welches in der Berliner Ausstellung figurirte, ist in der Weise erzeugt worden, daß die Haut, nachdem sie genau wie üblich vorbereitet worden, in ein Eisenorydsalzbad gelegt wurde und nach der Absorbition einer gewissen Menge Eisensalz mittelst einer Seifenlösung so behandelt, daß das Eisenoryd als unlösliche Eisenorydseife in dem erzeugten Leder fixirt bleibt. Diese Operation kann in verschiedener Weise vorgenommen werden; entweder bleibt die Haut längere Zeit in der Eisenlösung, bis sie das Maximum absorhirt hat, was sie zu absorbiren im Stande ist, um alsdann mit Seifenlösung behandelt zu werden; oder es werden diese zwei Operationen abwechselnd wiederholt, was mit Maschinen bewerkstelligt werden kann, und zwar bis zur völligen Sättigung des Leders.

Wir haben in dieser Weise schon im Jahre 1875 Versuche im Großen und zwar, ohne Kenntniß des eigentlichen Verfahrens des Professors Knapp zu haben, angestellt. Diese Versuche stimmen beinahe vollkommen mit denjenigen des genannten Gelehrten überein. Eine Ochsenhaut wurde von einem Lohgerber vorbereitet, und zwar in Kalk enthaart und reingemacht, dann in eine sehr verdünnte Auflösung von essigsaurem Eisenoryd von circa 3 bis 4° Baumé mit einem Zusatz von Kochsalz gelegt, öfters in Bewegung gesetzt und das Bad alle Tage etwas gestärkt. Nach 5 Tagen war diese Haut von Eisenorydsalz vollkommen durchdrungen; sie hatte sehr viel Eisensalz aufgenommen und condensirt.

Das auf diese Weise erzeugte Leder hatte, wenn sofort getrocknet, spröde Narben; wenn dasselbe aber, was nachher erfolgte, in eine dünne Seifenlösung gelegt wurde, blieb es nach dem Trocknen noch geschmeidig und zeigte alle äußeren Eigenschaften des gewöhnlichen Sohlleders, mit Ausnahme der Farbe, welche eine ganz eigenthümliche ist. Kalbleder wurde in derselben Art und Weise fabricirt, nur war die Gerbungsdauer eine viel kürzere, nämlich nur zwei Tage, und diese beiden Lederarten lieferten Stiefel, welche der Verfasser dieses

Artikels heute noch trägt. Die Sohlen waren ebenso undurchdringlich für Wasser als das beste lohgare Sohlleder. Das Oberleder trotz dem langen Benutzen durch alle Witterungen, ist stets noch geschmeidig und trägt keine Spuren von Narbenbruch.

Anderere Eisen- und Chromsalze verschiedener Art wurden ebenfalls versucht und lieferten Resultate, welche für den Anfang als befriedigend zu betrachten waren. Die Schwierigkeit bei der Erzeugung des eisengaren Leders liegt in der Erhaltung einer gewissen Biegsamkeit. Das eisengare Leder wird, wenn man nicht sehr vorsichtig verfährt, sehr leicht bleichig. Dieses Leder zeichnet sich ferner durch sein geringeres specifisches Gewicht aus. Es läßt sich zu Stiefeln eben so gut wie anderes Leder verwenden, was in dem Ausstellungslokal selbst und zwar in der Schuhmacher-Werkstatt von Larrabee öffentlich bewiesen wurde. Man wirft diesem Leder seine unangenehme Farbe vor, was eigentlich als Schuhleder geringe Bedeutung hat. Es sind auch über die Festigkeit des eisengaren Leders Experimente vorgenommen worden, und zwar mit der Prüfungs-Maschine von Ad. Schwarz in Berlin. Diese Experimente haben zu einem Resultat geführt, welches der Anwendung dieser Gerbung zu Riemenleder ungünstig ist.

Proben von verschiedenen Arten Eisenleder und davon fabricirten Stiefeln liegen in der technischen Sammlung der technischen chemischen Versuchsstation des Central-Verbandes zur Ansicht aus.

(Industrie-Blätter. 1877. S. 409.)

Verbessertes Verfahren der Darstellung des flüssigen Indigo-Garmin *).

Von B. Soclet.

Man mahle schönen, reinen Bengalindigo so fein als möglich, nehme auf 1 Kilo Indigo 5 Kilo weiße, reine englische Schwefelsäure und bringe beides in einen starken steinernen Topf, welchen man in ein Wasserbad stellt. Man gibt den Indigo nach und nach zur Schwefelsäure, rührt gut um und erwärmt auf dem Wasserbade bei 36 bis 40° R. Ist die Lösung vollkommen vor sich gegangen, so

*) Vergl. Jahrg. XXVI. S. 182.

schütte man sie in ein hohes Faß in der Form eines Ständers mit einem Abflaßhahn versehen, nehme auf je 1 Kilo dieser Indigolösung 3 Kilo schöne rein krystallisirte Soda (1 Theil in 10 Theilen Wasser gelöst) und gieße diese Sodalösung langsam und behutsam in das Faß zur Indigolösung, rühre dann diese Mischung während 12 Stunden öfters gut um und lasse schließlich so lange stehen, bis der Gährungsprozeß (d. h. die Entwicklung der Kohlensäure, d. Red.) gut vor sich gegangen ist. Hierauf gieße man die Flüssigkeit auf ein Filter von Wolle, fange das ablaufende (sogenannte) Blauwasser auf und man erhält so durch das in den Filtern Zurückbleibende den blauen Carmin, welchen man aus den Filtern herausnimmt und ihn in einem Seihboden versehenen Ständer, auf welchem eine wollene Decke ausgebreitet ist, bringt. Der Ständer hat unter dem Seihboden einen Abflaßhahn, durch welchen von Zeit zu Zeit die durchdringende Flüssigkeit abgelassen wird. Man erhält so Indigo-Carmin zweiter Qualität. Die erste Qualität oder extrafeinen Carmin erhält man wie beschrieben, nur daß die Operation des Gährungsprozesses oder die Sättigung der Säure durch die Soda bei schönem hellem Wetter und in einem lau gewärmten Lokale vorgenommen wird. Das auf dem Filter gebliebene Produkt ist reiner Indigo-Purpur und als solcher zu verwenden.

(Deutsche Färber-Zeitung. 1877. No. 21.)

Praktische Verwerthung von Sägespänen.

Eine Verwendung der Sägespäne, welcher ebenfalls in der Neuzeit eine bedeutende Concurrenz droht, ist die zur Herstellung plastischer Massen, wobei $\frac{2}{3}$ Sägemehl, gewöhnlich von härteren Hölzern, und $\frac{1}{3}$ leimige oder harzige Substanzen zur Bindung und bisweilen auch ein Zusatz von Gyps angewandt werden. Diese Compositionen eignen sich namentlich für die Holzornamentik und zur Darstellung dauerhafter Basreliefs. So wird eine Ebenholzimitation für Klaviertasten, Bürstendeckel, Messerhefte erzeugt, indem man feinstes Palisanderholzmehl und Asphaltpulver mit Ochsenblut zu einer teigartigen Masse verarbeitet und diese in Formen aus Messing bringt, welche je nach Bedarf entweder glatt oder gravirt sind. Diese Formen sind von einem entsprechend hohen Messingrande umsäumt, in welchen

der Stempel einer kräftigen hydraulischen Presse genau einpaßt. In diesen Formen wird nun die Masse 24 bis 36 Stunden lang einem starken Drucke ausgesetzt, und die hohlgestellten Formen dabei gleichzeitig von unten nach oben durch Gasflämmchen anhaltend so weit erhitzt, daß vorerst die wässerigen Theile verdampfen und darnach das Asphaltpulver schmilzt, worauf sich alles zu einem homogenen Ganzen vereinigt. Der Druck wird auf eine gewisse Quadrateinheit der Formfläche berechnet und muß in dem Maße erhöht werden, als sich der Querschnitt der Formfläche vergrößert.

Aber schon kurz nachdem die Cellulose als Cellulose-Papierstoff und als (mit Salicylsäure) präparirte Einlegesohlen, sowie als Bodenbeleg und Material zur Fässer- und Kistenfabrikation ihre industrielle Wanderung angetreten hatte, tauchte, hervorgerufen durch ihre natürliche Abstammung, der Gedanke auf, sie noch mehr in der Holzindustrie einzuführen, und Harras in Böhlen (im Thüringer Walde) hat zuerst diese Idee zum praktischen Ausdrucke gebracht, indem er Cellulose-Ornamente erzeugt, welche als Verzierungen an billigen Möbeln, als Ersatz der Holzschnitzerei in gewissen Fällen, und namentlich bei gewöhnlicher Kaufwaare, vorzüglich geeignet erscheinen. Da die Cellulose-Ornamente neben frappanter Holzähnlichkeit auch in allen Holzarten dargestellt werden können, theils glänzend, theils matt erzeugt werden, finden sie sowohl bei polirten als auch bei nicht polirten Gegenständen Verwendung. Auch lassen sich die Cellulose-Ornamente wie geschnitzte hobeln oder raspeln; ihre Aufsätze können wie gewöhnlich aufgedüppelt werden. Bedenkt man endlich, daß die Cellulose-Ornamente sich viel leichter nacharbeiten lassen als Holzornamente aus Sägespänen, mithin auch weit besser jedem Gegenstande angepaßt werden können, daß ferner die Leimverbindung bei ihrer Verwendung haltbarer und der Preis der fertigen Waare nur ein geringer ist, so wird kein Zweifel entstehen, daß die Cellulose-Ornamente den Holzornamenten aus Sägespänen überlegen sind und durch exaktere, massenhafte Fabrikation die letzteren wohl bald verdrängen werden.

Bekannt ist die Verwendung der Sägespäne zur Darstellung von Oxalsäure. Man erhitzt Sägespäne mit einem Gemisch aus Natriumkali und Natriumcarbonat auf 200° Cel., verdampft zur Trockene, laugt mit wenig Wasser aus, löst den Rückstand auf, fällt mit Kalkmilch und zersetzt das Kalksalz mit Schwefelsäure. Auch zur Darstellung

von künstlichem Vanillin können Sägespäne Verwendung finden (? d. Red.)

Beim Brennen der schwarzen Thonpfeifen kommt eine Lage Sägespäne und eine Lage Pfeifen in eine große Muffel, 300 bis 500 Stück, je nach Größe, dann wird die Muffel verkittet und in den Ofen gebracht, dieser bis auf die Heizthür vermauert, und indem innerhalb 10 bis 12 Stunden die Sägespäne unter der Glühhitze verkohlen, färben sie die Pfeifen schwarz. Diese Pfeifen werden dann zu 20 bis 50 Stück auf eine runde, mit ebensoviel Zapfen versehene Scheibe gesteckt, über Strohrauch gehalten, intensiv schwarz gefärbt und mittelst einer steifen Bürste und Wachs gegläntzt.

Siehr in Cösklin verwandte mit gutem Erfolge Sägespäne, um die Haarrißbildung im Verputz der Gebäude zu verhüten. In diese Haarrisse des Verputzes, welche sich auf den Seiten des Gebäudes, welche den Witterungseinflüssen besonders ausgesetzt waren, bildeten, drang die Regenfeuchtigkeit, worauf bei Nachtfrosten durch Eisbildung diese Risse sich allmählig erweiterten und ausdehnten, so, daß im Frühjahr große Flächen des Wandputzes sich ablösten. Die Sägespäne wurden erst scharf getrocknet, dann in einem gewöhnlichen Kornsiebe gesiebt, um alle größeren Späne zu entfernen, so daß nur die kleinen wolligen Klöckchen zur Verwendung kamen. Siehr mischte den Mörtel mit 1 Theile Cement, 2 Theilen Kalk, 2 Theilen Sägespänen und 5 Theilen scharfen Sand; die Sägespäne wurden zuerst mit dem Cement und Sand trocken durcheinander gemengt und dann der Kalk zugesetzt. Das Mittel hat den gewünschten Erfolg, da seit dieser Zeit der Verputz auch in ganz scharf unterschnittenen Gliedern der Gesimse, trotzdem hier natürlich bei den oberen Putzlagen Sägespäne nicht verwendet werden durften, keinen Riß gezeigt hat. Die Sägespäne erfüllen also den Zweck der die Haarrißbildung verhindernden Verfilzung des Putzes weit besser als Haare, welche früher ohne wesentlichen Erfolg verwendet wurden.

(Oesterr-ungar. Tischler- u. Drechsler-Zeitung.)

Nitrobenzol in geistigen Getränken.

Von H. G. Debrunner.

Unter den zahlreichen Verfälschungen der weingeistigen Flüssigkeiten waren bis vor kurzem die Theerprodukte nicht ausgeschlossen. Nun hat aber das Fuchsin bereits Eingang gefunden zum Färben der Weine, und ihm ist jetzt das Nitrobenzol gefolgt.

Vor kurzem erhielt ich nämlich zufällig eine Quantität sogenannten echten Franzbranntwein zur Untersuchung. Es war eine farblose, stark nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, angeblich aus Kirschen bereitet, also ein ähnliches Fabrikat, wie das deutsche Kirschenwasser, welches jedoch keineswegs so stark riecht, als jene Probe.

250 Cubikcentimeter wurden im Wasserbade destillirt. Als der Weingeist bis zu Ende überdestillirt war, trübte sich der Rückstand, und derselbe stieß nun einen sehr starken Geruch nach bitteren Mandeln aus. In eine Flasche gegossen, mit Aether versetzt, geschüttelt und dann der Ruhe überlassen, bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere hinterließ beim Verdunsten ein gelbliches Del, welches ein Gemisch von Nitrobenzol und Amylalkohol war. Die Anwesenheit des ersteren wurde auf mehrfache Weise dargethan.

Mit weingeistiger Lösung von Natriumalkali erwärmt, entwickelte sich Anilin und es hinterblieb ein dunkelbraunes Harz, welches sich nicht in Wasser, dagegen in Weingeist und Aether löste, aus welcher Lösung beim Verdunsten gelbe Krystalle anschoffen (Zinin's Azorybenzid). In wenig Weingeist gelöst und ein Stück Natrium zugesetzt, entstand ebenfalls eine dunkelbraune Masse.

Mit einigen Tropfen Salzsäure, einigen feinen Eisenfeilspänen und Wasser in einer Proberöhre erwärmt, entstand Chloreisen und salzsaures Anilin; auf nunmehrigen Zusatz von Natrium wurde das Anilin frei, welches in Aether aufgenommen, beim Verdunsten des Aethers ölig zurückblieb und auf Zusatz von Salzsäure und chlorsaurem Kali eine schöne blaue Farbe annahm. Diese Farbe ging allmählig in hellgrün über und verschwand dann ganz.

Da das Nitrobenzol ein narkotisches Gift ist, welches durch Lähmung tödtet, und auch die Einathmung seines Dampfes Gefahr bringt, so verbietet sich schon deßhalb seine Anwendung zum Parfümiren der Seife. Um wie viel mehr muß es als Zusatz zu Getränken verworfen werden.

Zwei Nitroverbindungen ist man bereits in geistigen Getränken begegnet, dem Trinitrophenol (der Pikrinsäure) im Biere, und dem Nitrobenzol im Branntwein. Was wird nun folgen? Das Nitroglycerin? (Aus American Journ. of Pharm., durch Zeitschr. d. allgem. österr. Apotheker-Vereins. 1877. S. 531.)

M i s c e l l e.

Ueber eine einfache Mehlsprüfung auf die Beimengung mineralischer Stoffe.

Das zu untersuchende Mehl wird in einen Probircylinder geschüttet, mit Spiritus übergossen und durcheinander geschüttelt; hierauf setzt man einige Tropfen Jodtinktur (die käufliche der Apotheken) hinzu, in Folge dessen sich die Mischung mehr oder weniger intensiv gelb färbt. Wird diese Mischung mit Wasser verdünnt, so färbt sie sich dunkelviolett. Man tröpfelt nunmehr eine Lösung von Natrium hinzu, bis sich die Flüssigkeit entfärbt hat. Jetzt gewahrt man das Mehl in kleineren Flocken in der Flüssigkeit suspendirt und es würden sich, wenn man letztere der Ruhe überließe, an den Boden des Cylinders die mineralischen Beimengungen, darüber das Mehl und obenauf die Flüssigkeitssäule dem Auge darstellen. Da aber das Mehl von den mineralischen Stoffen, weil von gleicher Farbe, schwer zu unterscheiden ist, so füge ich, nachdem die Flüssigkeit durch Natrium entfärbt, so lange Schwefelsäure hinzu, bis die ursprüngliche dunkelviolette Farbe wieder vorhanden ist. Nunmehr der Ruhe überlassen lagern sich am Boden die weißen mineralischen Stoffe, darüber das violett gefärbte Mehl, über dem sich die nahezu entfärbte Flüssigkeitssäule erhebt.

Diese Methode ist äußerst einfach; sie erfordert keine complicirten Apparate und ist von einem Jeden ausführbar. Von dem Untersuchenden werden keine chemischen Kenntnisse erfordert, er hat lediglich nur auf die auftretenden Farbenercheinungen zu achten; alles Messen und Wägen ist gleichfalls ausgeschlossen. Die zur Untersuchung erforderlichen Chemikalien: Spiritus, Jodtinktur, Natrium und Schwefelsäure sind in jeder Droguenhandlung resp. Apotheke zu haben und werden in solchen Mengen gebraucht, daß von einem Kostenaufwande kaum die Rede sein kann. (Jede Untersuchung kostet nur einige Pfennige).

Es ist nunmehr ein Jeder im Stande, in sehr kurzer Zeit und ohne nennenswerthen Kostenaufwand Mehl auf die Beimengung mineralischer Bestandtheile zu untersuchen. Findet er derartige Beimischungen, so ist es Pflicht, dem Staatsanwalt Anzeige zu machen.

(Deutsche Landw. Zeitung.)