

leiten die Verbrennung des Wasserstoffs eine vollständige; aber der verbliebene Gasrest enthielt dann häufig etwas Kohlendioxyd (Vers. 7, 10 u. 14).

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende bei Ausführung der Methode einzuhaltende Bedingungen:

1. Man verwende zur Untersuchung nicht mehr als 25 ccm des brennbaren Gasgemisches.

2. Der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff muß in Form von Luft zugesetzt werden. Nur in dem seltenen Falle, daß die brennbaren Gase sehr stark durch Stickstoff verdünnt sind, ist die Anwendung reinen Sauerstoffs zulässig.

3. Der Palladiumasbest darf durch das unter der Kapillare befindliche Flämmchen nur ganz schwach erhitzt werden.

4. Die Überführung des Gasgemisches hat so langsam zu erfolgen, daß der Asbestfaden nur an dem der Eintrittsstelle des Gases zugewendeten Ende in schwaches Glühen gerät.

Unter diesen Bedingungen ist die Verbrennung des Wasserstoffs eine vollständige, ohne daß die geringste Menge Methan mit verbrennt, selbst wenn die Menge des ersteren diesem gegenüber stark überwiegt. Doch ist es ratsam, den Gasrest nach der Verbrennung zur Kontrolle mit Kalilauge zu behandeln, um sich von der Abwesenheit von Kohlendioxyd zu überzeugen. Das Methan kann dann in derselben Portion nach Zusatz von reinem Sauerstoff in der Drehschmidtschen Kapillare verbrannt werden.

Vergleicht man die ermittelten Versuchsbedingungen mit den von Cl. Winkler für die Ausführung der Methode gegebenen Vorschriften, so zeigt sich, daß sich dieselben mit diesen vollständig decken. Richtig ausgeführt, was keineswegs besondere Erfahrung oder Übung erfordert, kommt diese Methode den übrigen, in der technischen Gasanalyse zur Bestimmung brennbarer Gase gebräuchlichen, an Genauigkeit vollständig gleich, übertrifft jedoch die meisten an Einfachheit hinsichtlich der Ausführung und Apparatur.

Um die Brauchbarkeit der Methode darzutun, seien noch die Ergebnisse je zweier Wasserstoffbestimmungen in praktischen Fällen mitgeteilt.

1. Bestimmung des Wasserstoffs in Leuchtgas.

Angewandt 100,0 ccm

Nicht absorbierbarer Gasrest 83,0 -

Hier von zur H-Bestimmung

verwendet 22,8—24,7 ccm

Wasserstoff gefunden . . . 13,94—15,14 ccm

Entsprechend 50,7—50,9 Vol.-Proz.

2. Bestimmung des Wasserstoffs in aus Natriumacetat und Ätznatron entwickeltem Methan.

Angewandt 100,0 ccm

Nicht absorbierbarer Gasrest 95,7 -

Hier von zur H-Bestimmung

verwendet 19,2—20,4 ccm

Wasserstoff gefunden . . . 2,20—2,34 ccm

Entsprechend 11,0—11,0 Vol.-Proz.

Die Übereinstimmung ist in beiden Fällen besser, als man mit Rücksicht darauf, daß die unvermeidlichen Versuchsfehler sich bei der Umrechnung erheblich vergrößern, überhaupt erwarten darf.

Die Versuche Charitschkows beweisen also nur, daß die Methode der fraktionierten Verbrennung von Wasserstoff und Methan nach Winkler in der von ihrem Urheber vorgeschriebenen Weise ausgeführt werden muß und daß es nicht statthaft ist, von dieser Vorschrift in wesentlichen Punkten willkürlich abzuweichen. Es muß aber entschieden dagegen Einspruch erhoben werden, wenn auf Grund weniger Versuche (es werden nur zwei mitgeteilt), die unter Außerachtlassung aller vorgeschriebenen Bedingungen ausgeführt wurden, über eine analytische Methode von bewährter Brauchbarkeit das Urteil gesprochen und dieselbe in den Augen der Fachgenossen in Mißkredit gebracht wird.

Zur Theorie der Lederbildung.

Von Dr. W. Fahrion.

[Schluß von S. 680.]

Die lange Dauer der Lohgerbung war von jeher ein Schmerzenskind der Lederindustrie und es ist schon eine Unzahl von Vorschlägen zu ihrer Abkürzung gemacht worden. Am meisten von sich reden machten im letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts die elektrische Gerbung⁷²⁾ und das Durio-Verfahren⁷³⁾. Bei der ersten wird durch die Gerbeflüssigkeit ein elektrischer Strom geleitet, welcher die Aufnahme des Gerbstoffs durch die Haut beschleunigen soll. Nach Procter⁷⁴⁾ bewirkt er eine Erhöhung der Diffusion und gleichzeitig eine Erwärmung der Gerbeflüssigkeit, wobei allerdings auch ein Teil des Gerbstoffs durch Zersetzung verloren geht. Jedenfalls spielt die Anwendung des früher nicht so allgemein benutzten rotierenden Fasses eine große Rolle bei dem Verfahren. Vom Standpunkt der neuen Gerbetheorie ist von besonderem Interesse ein von Worms und Balé⁷⁵⁾ vor-

⁷²⁾ Vergl. d. Z. 1891, S. 562; 1894, S. 67, 278, 402, 563.

⁷³⁾ D. R. P. 75 324.

⁷⁴⁾ Cantor lectures, S. 35.

⁷⁵⁾ D. R. P. 41 516.

geschriebener Zusatz von Terpentinöl zur Gerbebrühe. Da letzteres begierig Sauerstoff aufnimmt, so wird es voraussichtlich an Stelle der Hautmoleküle als Acceptor für etwa neugebildete Superoxyde dienen und daher mehr schädlich als nützlich wirken. In der Tat hat auch die elektrische Gerbung die hohen Erwartungen, welche eine Zeitlang auf sie gesetzt wurden, nicht erfüllt.

Unter Mißachtung der „goldenene Grundregel“ (s. o.) verwendet das Durio-Verfahren von Anfang an sehr starke Brühen und ebenfalls das Walkfaß. Man sollte denken, daß hierbei in erster Linie die Gefahr des „Totgerbens“ vorliegt. Hierunter versteht man bekanntlich einen Mißstand, welcher bei zu rascher Angerbung eintritt. Die äußeren Schichten der Haut nehmen so viel Gerbstoff auf, daß sich die Poren verstopfen und die inneren Schichten ungar bleiben, weil der Gerbstoff nicht mehr zu ihnen gelangen kann. Andererseits sind derartige starke Brühen naturgemäß nur mit Hülfe von Extraktten herstellbar und daher sehr reich an Phlobaphenen. Durch Anwendung reduzierter Extrakte müßte sich dieser Übelstand beseitigen lassen. Jedenfalls wird behauptet, daß nach dem Durio-Verfahren ein einwandsfreies Leder zu erzielen sei.

Weniger bekannt als die beiden vorstehenden, aber vom Standpunkt der neuen Gerbetheorie aus von hohem Interesse ist die Schnellgerbemethode von H. Schmidt¹⁶⁾. In der Einleitung zur Patentschrift wird gesagt, daß man schon vor längerer Zeit vermutete, der Luftsauerstoff spiele bei der Lohgerbung irgend eine Rolle. Man versuchte daher die Gerbung in der Weise zu beschleunigen, daß man die Häute abwechselungsweise der Einwirkung der Gerbstoffflüssigkeit und derjenigen der Luft aussetzte. Dabei zeigte sich aber der Übelstand, daß sich während der Gerbung vorne zwischen den Hautfasern eine bräunliche Kruste bildete, welche das weitere Eindringen des Gerbstoffs verhinderte und die inneren Hautschichten ungar ließ. Schmidt faßte diese Kruste als ein schwer lösliches Oxyanhydrid des Gerbstoffes auf und in der Tat zeigten ja die Phlobaphene, mit denen man es hier ohne Zweifel zu tun hat, große Neigung zur Wasserabspaltung (s. o.). Weniger richtig dürften die weiteren Anschauungen Schmidts sein, wenn sie auch zum Teil Anklänge an die neue Gerbetheorie zeigen. Er schreibt nämlich dem Oxyanhydrid die Hauptrolle bei der Gerbung und die Eigenschaft zu, ganz allmählich, bei monatelanger Berührung mit Wasser, wie z. B. bei der

Grubengerbung, wieder Wasser aufzunehmen und in ganz verdünnter Lösung in die Blöße einzutreten. Ferner soll das Oxyanhydrid die Fähigkeit haben, auch in ungelöstem Zustand in die Blöße einzudringen, sobald der Gerbsäure erst im Moment ihres Eintretens zwischen die Hautfasern Gelegenheit gegeben wird, je nach dem Grad der vorhandenen Blößenschwellung jene Oxyanhydride zu bilden. Schmidt suchte seine Theorie folgendermaßen zu realisieren. Eine drehbare und luftdicht verschließbare Trommel wird zum Teil mit der Gerbebrühe gefüllt und in letztere die Häute gebracht. Der übrige Raum enthält Sauerstoff, ozonisierte oder schließlich auch gewöhnliche Luft. In dem Maße, als die Gerbung fortschreitet und die Schwellung der Häute in Folge der adstringierenden Wirkung der stetig konzentrierter werdenden Brühen durch Nachfüllung aus einem höher liegenden, mit der Trommel in fester Verbindung stehenden Reservoir abnimmt, wird auch das Oxydationsmittel infolge der vorangegangenen Oxydbildung verbraucht und deshalb kontinuierlich schwächer werden. Ob das Verfahren noch ausgeübt wird und mit welchem Erfolg, entzieht sich meiner Kenntnis.

Der Satz von Knapp, daß die Gerbstoffe in chemischer Beziehung außerordentlich verschieden seien, wird durch die seitherigen Ausführungen schon ganz wesentlich eingeschränkt. Sowohl bei der animalischen als bei der vegetabilischen Gerbung sind die Gerbstoffe ungesättigte Säuren bez. Superoxyde dieser Säuren, welche beide mit der als Base fungierenden Haut zu dem als Salz aufzufassenden Leder zusammentreten.

Die vorstehend entwickelte neue Theorie der Lohgerbung bietet auch für die Medizin ein gewisses Interesse. Es ist schon lange bekannt, daß unter den Arbeitern der Lohgerbereien die Tuberkulose auffallend selten ist, ohne daß man bis jetzt triftige Gründe für diese Erscheinung hätte angeben können. Da nun die Gerbmaterialien und wahrscheinlich bis zu einem gewissen Grade auch noch das fertige Leder Sauerstoff absorbieren, so ist vermutlich die Luft innerhalb der Lohgerbereien reicher an Stickstoff als die normale. Die Nutzanwendung hiervon wäre nicht einmal ein Novum, denn meines Wissens sind schon vor längerer Zeit Versuche gemacht worden, die Tuberkelbazillen durch Inhalationen von Luft zu bekämpfen, deren Sauerstoffgehalt mit Hülfe von Eisenvitriol vermindert wurde.

C. Mineralgerbung.

Ein grundlegender Unterschied zwischen der animalischen und vegetabilischen Gerbung

¹⁶⁾ D. R. P. 115049.

einerseits und der Mineralgerbung andererseits ist der, daß bei der letzteren die Gerbstoffe nicht Säuren, sondern zunächst Salze, in letzter Linie Basen, hauptsächlich Tonerde und Chromoxyd, sind. Wenn daher das mineralgare Leder ebenfalls ein Salz ist, so muß in diesem Salz die tierische Haut die Rolle der Säure spielen. Sie dürfte hierzu auch befähigt sein, denn während in den eigentlichen Eiweißkörpern das Vorhandensein von Carboxylgruppen noch zweifelhaft ist, hat Paal¹³⁾ im Glutinpepton wenigstens eine solche einwandsfrei nachgewiesen und wir dürfen daher wohl annehmen, daß auch die ionisierte Haut zum mindesten eine Carboxylgruppe enthält. Ferner habe ich¹⁴⁾ bei der Behandlung von Hautpulver mit alkoholischer Natronlauge gefunden, daß das Einwirkungsprodukt ganz verschiedene Mengen Natrium enthalten kann, und auch diese Eigenschaft wird man auf die Haut selber übertragen können, sodaß z. B. das Chromleder eine chemische Verbindung sein kann, trotzdem sein Chromgehalt starke Schwankungen zeigt.

Von den verschiedenen Mineralgerbverfahren ist die Alaun- oder Weißgerberei schon seit Jahrhunderten bekannt. Sie verwendet als Gerbmittel hauptsächlich Alaun und Kochsalz. Es gelingt zwar — z. B. bei der Pelzgerberei — mit diesen beiden Substanzen allein ein sehr weiches und zügiges Leder zu erzeugen, indessen hat es den Nachteil, durch längere Einwirkung von Wasser wieder entgerbt zu werden. Infolgedessen enthält bei der Glacé- und Kidgerberei die sog. „Nahrung“ außer Alaun und Salz als weitere Gerbstoffe noch Mehl und Eigelb.

Während schon Berzelius die Ansicht ausgesprochen hatte, daß bei der Weißgerberei ein basisches Tonerdesalz von der Haut absorbiert werde, nahm Knapp¹⁷⁾ an, daß der Alaun als solcher von der Haut aufgenommen und daß diese Aufnahme durch die Gegenwart des Kochsalzes beschleunigt werde. Eine Umsetzung zwischen beiden Salzen, d. h. eine Bildung von Chloraluminium und Natriumsulfat, finde nicht statt. Die garmachenden Bestandteile der Nahrung seien der Kleber des Mehls in Verbindung mit Tonerde¹⁸⁾, sowie das Fett des Eigelbs. Diese bewirken das Aufgehen und die zarte Beschaffenheit der Haut.

Nach Reimer¹⁹⁾ ist die Wirkung des

¹⁷⁾ Dingl. pol. J. 181, S. 311.

¹⁸⁾ Knapp hatte gezeigt, daß die tierische Haut nicht nur gelöste Substanzen, sondern auch fein verteilte Niederschläge aufnehmen kann.

¹⁹⁾ Dingl. pol. J. 205, S. 253; 358, S. 457.

Alauns eine mehrfache; er wirkt einmal als Säure, zweitens als Gerbstoff und drittens durch seine adstringierenden und fäulniswidrigen Eigenschaften. Er erleidet bei der Gerbung stets eine Spaltung in schwefelsaures Kali, welches in der Flüssigkeit verbleibt, und schwefelsaure Tonerde, welche in verschiedener Form sich mit der Hautfaser verbindet. Bei vollständiger Abwesenheit von Kalk und mäßigem Überschuß an Kochsalz wird neutrales Aluminiumsulfat auf der Haut niedergeschlagen. Mit steigendem Kalkgehalt der Haut und steigendem Kochsalzüberschuß wird das fixierte Salz immer basischer. Das Kochsalz befördert die Endosmose und daher die Ausscheidung der am Gerbprozeß nicht teilnehmenden Verbindungen: Kaliumsulfat und Schwefelsäure, deren schwelende Wirkung es gleichzeitig aufhebt. Diese Ansicht über die Wirkung des Kochsalzes ist nach Körner²⁰⁾ heute nicht mehr aufrecht zu erhalten. Er glaubt, daß es einfach wasserentziehend wirkt und dadurch die Gerbung beschleunigt.

Etner²¹⁾ äußerte die Ansicht, daß ein basisches Salz $3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ausgewaschen werde, während die Haut ein saures Salz absorbiere. Dagegen wandte sich Philip²²⁾. Er behandelte Hautpulver mit einer zweiprozentigen Aluminiumsulfatlösung und fand für das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$ vorher 7,12 : 100, nachher 5 : 100. Trotzdem somit die Gerbflüssigkeit stark sauer war — denn für neutrales Aluminiumsulfat berechnet sich obiges Verhältnis zu 42,5 : 100 — war ein basisches Salz absorbiert worden.

Bei der großen Ähnlichkeit des Eisenoxyds mit der Tonerde lag es nahe, auch ersteres als Gerbmittel zu versuchen, und in der Tat wurde in England schon im Jahre 1794 ein Patent auf ein Eisengerbverfahren erteilt. Die größte Mühe mit der Eisengerbung hat sich indessen Knapp gegeben. Zuerst²³⁾ verwendete er Eisenseifen, die er entweder direkt in die Haut einwirkte oder auf der Hautfaser selbst durch doppelte Umsetzung erzeugte. Später²⁴⁾ benutzte er als Gerbmittel basisch schwefelsaures Eisenoxyd, das er in der Folge²⁵⁾ noch mit Eiweißkörpern und anderen organischen Substanzen kombinierte²⁶⁾. Das Knappsche Eisenleder soll im Aussehen dem lohgaren nahe ge-

²⁰⁾ Beiträge etc. II, S. 20.

²¹⁾ Der Gerber 1896, S. 14; 1900, S. 71.

²²⁾ D. Z. 1897, S. 680.

²³⁾ Engl. Pat. No. 2716.

²⁴⁾ D. R. P. 444.

²⁵⁾ D. R. P. 10518.

²⁶⁾ U. a. dachte er auch an eine industrielle Verwertung des Harns aus öffentlichen Bedürfnisanstalten.

kommen sein, konnte sich aber auf die Dauer nicht einbürgern.

Ich habe nach einer, dem Einbadchromgerbeverfahren nachgebildeten Methode eisengares Leder hergestellt. Es war vollkommen satt durchgegerbt und zeigte durchweg eine schöne gelbe Farbe. Solange es noch stark wasserhaltig war, zeigte es auch Weichheit und Geschmeidigkeit, besonders, nachdem ihm die überschüssige Säure durch Boraxlösung entzogen worden war. Beim Trocknen an der Luft wurde es indessen brettartig hart und entsprach also nicht der Bedingung, daß die Fasern beim Trocknen nicht zusammenkleben dürfen, während Chromleder, auch wenn man es ohne jede Zurichtung aufträgt, immer bis zu einem gewissen Grade weich bleibt. Körner⁸⁷⁾ deutet an, daß der Unterschied zwischen dem Chrom- und dem Eisenleder vielleicht darauf beruhe, daß das Chromoxyd mehr Wasser zu binden vermag als das Eisenoxyd. In der Tat ist ja a priori anzunehmen, daß ein gewisser Minimalgehalt von hygroskopisch gebundenem Wasser nötig ist, um dem Leder seine Weichheit und Geschmeidigkeit zu erhalten. Beim lohgaren Leder liegt nach den Untersuchungen v. Schröders⁸⁸⁾ jenes Minimum bei etwa 14 Proz. Beim eisengaren Leder scheint es viel höher zu liegen, denn das obenerwähnte hart gewordene Eisenleder enthielt noch 16,8 Proz. Feuchtigkeit. Auch ein Mangel an Gerbstoff lag nicht vor; der Aschengehalt des (gut entkalkten) Leders betrug 5,3 Proz., sodaß der Gerbstoffgehalt über dem von Procter⁸⁹⁾ für Chromleder angegebenen Minimalgehalt von 3 Proz. Cr lag. Es müssen also noch andere Gründe für die Mangelhaftigkeit des eisengaren Leders existieren, wenn man nicht einfach sagen will: Die Salze der tierischen Haut haben eben, wie auch diejenigen anderer Säuren, verschiedene Eigenschaften⁹⁰⁾.

Salze des Chroms wurden zuerst von Cavalin im Jahre 1853 zum Gerben verwendet, und zwar saure Chromate in Verbindung mit Tonerde- und reduzierend wirkenden Eisenoxydulsalzen. Knapp scheint zu Gunsten der Eisen- die Chromgerbung vernachlässigt zu haben, trotzdem sich das obenerwähnte englische Patent auch auf die Gerbung mit Chromsalzen erstreckte. Wenn er des weiteren (im Jahre 1858!) schrieb:

⁸⁷⁾ Beiträge etc. I, S. 39.

⁸⁸⁾ Vergl. d. Z. 1895, S. 246.

⁸⁹⁾ Wiss. techn. Beil. des Ledermarkt 1901, S. 11.

⁹⁰⁾ Ein gleichzeitig mit dem obigen Eisenleder dargestelltes Einbad-Chromleder enthielt 19,7 Proz. Wasser und 6,4 Proz. Asche.

„Die saure Reaktion der Eisensalze und Chromsalze bedingt selbst bei dünnen Häuten ein allzu steifes, besonders dem Narbenbruch unterworfenes Leder. Versetzt man aber die salzsaure Lösung des Eisen- oder Chromoxyds mit soviel Soda oder Natron, als sie verträgt, ohne einen bleibenden Niederschlag zu bilden, so wird die Verbindung des Oxyds auf diese Art leichter und reichlicher auf die Haut niedergeschlagen“, so hat er dadurch das Prinzip des heutigen Einbadchromgerbeverfahrens restlos ausgesprochen, und es ist nur zu bedauern, daß er — wahrscheinlich wegen des billigeren Preises der Eisensalze — sich in erster Linie die Erzeugung eines brauchbaren Eisenleders zum Ziel setzte.

Nach Knapp war es hauptsächlich Heinzerling⁹¹⁾, welcher die Chromgerbung propagierte. Er benutzte sowohl Bichromate als Chromoxydsalze und kombinierte dieselben mit einer ganzen Anzahl anderer Chemikalien: Alaun, schwefelsaure Tonerde, Kochsalz, metallisches Zink, Ferro- und Ferricyankalium (zum Zweck des Schwärzens), Chlorbaryum, Bleiessig, Seifen, Stearin, Paraffin etc. Bei gleichzeitiger Anwendung von Chromsäure und Paraffin soll nach Ansicht Heinzerlings⁹²⁾ letzteres zu einer säureartigen Verbindung oxydiert werden, welche mit dem gebildeten Chromoxyd eine wasserunlösliche Verbindung eingeht, die fest auf der Faser niedergeschlagen wird. Als Beweis für diese Behauptung führt er an, daß die anfangs gelbe Schnittfläche des betreffenden Chromleders, besonders unter dem Einfluß des Lichts, nach und nach immer heller und zuletzt beinahe weißlichgrün wird. Bei der bekannten chemischen Indifferenz des Paraffins wird man annehmen müssen, daß die Reduktion der Chromsäure durch andere Körper bewirkt wurde. Andererseits kann man wiederum nur bedauern, daß Heinzerling der Reduktion der Chromsäure auf der Hautfaser nicht mehr Aufmerksamkeit schenkte, weil dadurch die Erfindung des Zweibadchromgerbeverfahrens den Amerikanern vorbehalten blieb. Während das Heinzerlingsche Chromleder es nicht vermochte, dem lohgaren Leder eine irgendwie ernstliche Konkurrenz zu machen, wurde dies mit einem Schlage anders, nachdem — im Jahre 1884 — das Verfahren von Schultz⁹³⁾ bekannt geworden war. Das Prinzip dieses Verfahrens ist sehr einfach: die Häute werden mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat getränkt und die Chromsäure

⁹¹⁾ D. R. P. 5298, 10665, 14769.

⁹²⁾ Vergl. Heinzerling, Grundzüge der Lederbereitung, S. 48; Hegel, Chromgerbung S. 28.

⁹³⁾ Am. Pat. No. 291784 u. 291785.

auf der Hautfaser durch ein Bad von Natriumthiosulfat reduziert. Zu diesem, dem sog. Zweibadverfahren, kam dann im Jahre 1893, ebenfalls als amerikanische Erfindung, deren Prinzip aber, wie oben erwähnt wurde, schon viel früher von Knapp angegeben worden war, das Einbadverfahren von Dennis⁹⁴⁾). Von Amerika kam die Chromgerbung nach Europa zurück, und heute werden nach den beiden obigen Verfahren, hauptsächlich nach dem ersteren, allenthalben enorme Mengen von Chromleder erzeugt.

Als eine Kombination von Ein- und Zweibadverfahren läßt sich ein von Heinzerling⁹⁵⁾ noch nachträglich vorgeschlagenes Verfahren ansehen, bei welchem als Gerbemittel chromsaures Chromoxyd und ähnliche Verbindungen mit oder ohne Reduktionsmittel verwendet werden sollen. Irgendwelche Vorteile dürfte dieses Verfahren kaum bieten.

Auf Grund des bei der Weißgerberei Gesagten war im voraus anzunehmen, daß die Haut auch beim Einbad-Chromgerbeverfahren ein basisches Chromoxydsalz absorbiert. Diese Annahme fanden indessen Krutwig und Dalimier⁹⁶⁾ nicht bestätigt. Sie hängten Hautstücke in eine Lösung von neutralem schwefelsauren Chromoxyd, in welcher sie vor- und nachher das Verhältnis $\text{SO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$ bestimmten. Dieses Verhältnis wurde durch die Gerbung nicht geändert, woraus sie schlossen, daß das Chromsulfat als solches von der Haut absorbiert werde.

Zu einem anderen Resultat kamen Procter und Griffith⁹⁷⁾. Sie konstatierten zunächst, daß entgegen der Angabe Knapps (s. o.) bei gleichzeitiger Anwendung von Chromsulfat und Kochsalz ein Gleichgewichtszustand eintritt, an welchem alle Basen und Säuren teilnehmen, und daß dieser Umstand auch bei der Analyse des Chromleders zu berücksichtigen ist. Ihre Versuche wurden mit Chromalaun, der durch Zusatz von Soda basisch gemacht worden war, ausgeführt. Sowohl mit als ohne Kochsalz, welch letzteres die Gerbung nicht beschleunigt, sondern verzögert, war das von der Haut absorbierte Salz etwas basischer als das in der Flüssigkeit zurückbleibende. Der Unterschied zwischen diesem Resultat und demjenigen von Krutwig und Dalimier wurde darauf zurückgeführt, daß die letzteren ein neutrales Chromsalz angewendet hatten, mit

welchem sich — wenigstens ohne Kochsalz — ein verkäufliches Leder nicht erzielen läßt. Ferner wurde die Aufnahme eines basischen Salzes, bez. von Chromoxyd, dadurch motiviert, daß das basische Salz in der Gerbflüssigkeit das Bestreben zeige, in neutrales Salz überzugehen. Gegenüber dieser Erklärung zitierte Krutwig⁹⁸⁾ eine Angabe von Körner⁹⁹⁾, laut welcher die bekannte Tatsache, daß Lösungen basischer Chromsalze oft während der Gerbung einen Niederschlag von Chromoxyd abscheiden, folgendermaßen zu erklären ist. Die betreffenden Salze lassen sich betrachten als Verbindungen von Chromoxyd mit neutralen Chromsalzen. Da nun die letzteren, weil nicht kolloidal, rascher in die Haut eindringen als das Chromoxyd, so wird sich die Lösung mit Chromoxyd anreichern und daher ein Teil des letzteren herausfallen. Da auch Säuren sehr leicht in die Haut einziehen, so zog Krutwig aus der Körnerschen Angabe mit vollem Recht den weiteren Schluß, daß von der Haut eher ein saures als ein basisches Salz absorbiert werde. Bei Versuchen mit einem basischen Salz von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{aq}$ fand er jenen Schluß einmal, wenn auch nur in geringem Maße, bestätigt; im großen ganzen kam er auch diesmal wieder zu dem Resultat, daß das Gerbesalz unzersetzt von der Haut aufgenommen werde und daß daher auch die Chromgerbung ein Adsorptionsprozeß sei.

Nach meinem Dafürhalten haben bei diesem Streit beide Teile Recht und röhren die abweichenden Resultate nur von der verschiedenen Ausführung der Versuche her. Schon die Vorbereitung der Hautstücke für den Gerbeprozeß war durchaus verschieden. Diejenigen von Krutwig u. Dalimier wurden „durch Kalken enthaart, durch Walken reingemacht und sorgfältig gewaschen.“ Nun dürfte aber ohne Anwendung von Säure eine vollständige Entfernung des Kalkes kaum gelingen, weil sich ein Teil desselben mit der Haut chemisch verbunden hat, so daß auch nach der obigen Behandlung ein Teil der Hautmoleküle in Form der Kalksalze vorhanden war. Bei den späteren Versuchen Krutwigs mit basischem Chromsulfat wurden die Hautstücke „durch Schwitzen enthaart und sehr sorgfältig gewaschen.“ Aber beim Schwitzen bildet sich bekanntlich Ammoniak, so daß in diesem Falle trotz des Waschens ein Teil der Hautmoleküle in Form der Ammoniaksalze zugegen war. Procter und Griffith

⁹⁴⁾ Am. Pat. No. 495028.

⁹⁵⁾ Am. Pat. No. 528162.

⁹⁶⁾ Wiss. techn. Beil. d. Ledermarkt 1899, S. 33.

⁹⁷⁾ Wiss. techn. Beil. d. Ledermarkt 1899, S. 50.

⁹⁸⁾ Collegium 1902, S. 161.

⁹⁹⁾ Beiträge etc. II, S. 21.

dagegen behandelten ihre Hautstücke mit einer Lösung von Borsäure und Phenol, wodurch ohne Zweifel nicht nur der Kalk vollkommen entfernt, sondern auch noch Säure chemisch gebunden wurde. Die Hautstücke der englischen Chemiker waren somit zweifellos beträchtlich saurer als diejenigen der belgischen, und es ist vollkommen verständlich, daß die ersteren mehr geneigt waren, basische Salze aufzunehmen, als die letzteren. Aber auch die Anordnung der Gerbeversuche war durchaus verschieden. Krutwig u. Dalimier hängten Hautstücke von 4 g Gewicht in eine Flüssigkeit, deren Volum 600 ccm betrug. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde vor und nach dem Versuch analysiert. Das erhaltene Leder wurde zwar ausgewaschen, aber das Waschwasser garnicht berücksichtigt. Es wird zwar angegeben, daß dasselbe nur anfangs ein wenig Chrom enthalten habe, indessen ist es ziemlich wahrscheinlich, daß es freie Säure enthielt, daß also das ausgewaschene Leder, welches nicht analysiert wurde, schließlich doch ein basisches Salz aufgenommen hatte. Procter u. Griffith dagegen vereinigten die Waschwässer mit der Gerbeflüssigkeit, analysierten, wasentschieden richtiger ist, das ausgewaschene Leder und konstatierten, zweifellos mit vollem Recht, die Aufnahme eines basischen Salzes, bez. die Abspaltung eines Teils der Säure aus dem Gerbesalz. Trotzdem halte ich es auch bei ihren Versuchen für wahrscheinlich, daß das in der Gerbeflüssigkeit enthaltene Salz zunächst in seiner Gesamtheit aufgenommen wird, aber nicht unzersetzt, wie Krutwig vermutet, sondern unter Spaltung in einen basischen und einen sauren Anteil, von denen der erstere an Carboxylgruppen, der letztere zunächst an basische Stickstoffatome des Hautmoleküls und im weiteren Verlauf der Gerbung wieder teilweise in die Flüssigkeit tritt. Daß Eiweißkörper sich mit Neutralsalzen chemisch verbinden können, haben Hofmann und Pauli¹⁰⁰) gezeigt. Paal¹⁰¹) hat eine Verbindung des Albuminpeptons mit Bleisulfat dargestellt und der Umstand, daß diese Verbindung in Wasser löslich ist, beweist die stattgehabte Spaltung des Bleisulfats. Beim chromgaren Leder geht die Spaltung des Gerbesalzes daraus hervor, daß ersteres an Boraxlösung die Säure abgibt, während es das Chromoxyd zurückhält. Ich halte es sogar für möglich, daß eine Haut, welche noch ziemlich viel Kalk oder andere Basen enthält, aus einer Gerbeflüssigkeit ein saures Salz aufnimmt (s. o.

Eitner), weil eben ein Teil der Säure zur Neutralisation jener Basen verwendet wird. Unter diesem Gesichtspunkt läßt sich auch die von Körner erwähnte Ausscheidung von Chromoxyd (s. o.) rein chemisch erklären: die Haut entzieht der Gerbeflüssigkeit einen Teil der Säure, welche nötig ist, um das Chromoxyd in Lösung zu halten.

Von Interesse für die Theorie des Einbadverfahrens ist die bekannte Tatsache, daß das krystallisierte violette schwefelsaure Chromoxyd beim Kochen seiner Lösung in eine amorphe grüne Modifikation übergeht. Da nach Knapp (s. o.) ein gutes Gerbmittel amorph sein muß, so müßte sich das grüne Salz für die Gerbung besser eignen. Dies scheint nun in der Tat der Fall zu sein, wenigstens deutet der nachfolgend beschriebene Versuch darauf hin. 1 g Hautpulver wurde 24 Stunden lang in eine Lösung von 5 g Chromalaun in 100 ccm kalten Wassers gelegt. Hierauf wurde durch Leinwand filtriert, das chromierte Hautpulver abgepreßt und 24 Stunden lang in 100 ccm reinen Wassers gelegt. Nach abermaligem Abpressen und Trocknen bei 105° ergab das Hautpulver nur 0,44 Proz. Asche. Als derselbe Versuch mit einer vorher gekochten Chromalaunlösung wiederholt wurde, betrug der Aschengehalt 1,28 Proz. und als außer 5 g Chromalaun noch 0,5 g Soda unter Erwärmung aufgelöst wurden, 2,52 Proz.

Was das Zweibadverfahren betrifft, so haben Heal und Procter¹⁰²) gezeigt, daß unzersetztes Kaliumbichromat von der Haut so gut wie gar nicht aufgenommen wird, dagegen die durch Salzsäure aus demselben freigemachte Chromsäure rasch und vollständig. Procter und Hamer¹⁰³) fanden, daß durch Kochsalz die geringe Menge des von der Haut absorbierten Bichromats etwas erhöht wird. Ferner wirkt ein Überschuß von unzersetztem Bichromat in der angesäuerten Lösung vorteilhaft, so daß man dem Chromirbad zweckmäßig weniger als die berechnete Menge Salzsäure zusetzt. Nach Wünsch¹⁰⁴) dagegen setzt man in der Praxis meist mehr als die berechnete Menge Säure zu, so daß die Flüssigkeit außer Chromsäure, welche auffallenderweise nicht schwelend wirkt, auch freie Salzsäure enthält. Dagegen setzt man dem Reduzierbad nur einen Teil der theoretischen Säuremenge zu. Die Reduktion erfolgt trotzdem vollständig, indem die nach der Gleichung

¹⁰²) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, S. 248.

¹⁰³) Wiss. techn. Beil. des Ledermarkt 1901, S. 6.

¹⁰⁴) Zur Chromgerbung, s. Broschüre: Normalchrom.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{SO}_2$, gebildete schweflige Säure direkt an die Chromsäure tritt, unter Bildung von neutralem Chromsulfat:



Das neutrale Salz wird von der Haut gespalten in Chromoxyd und freie Schwefelsäure. Eine geringe Menge der letzteren bildet sich auch aus schwefliger Säure und dem Sauerstoff der Luft. Die schweflige Säure wirkt zersetzend auf eine neue Menge Thiosulfat und auf unverändertes Bichromat und gleichzeitig schwelend auf die Haut. Durch die Zersetzung des Bichromats entsteht Kaliumsulfat. Als eigentliches Gerbemittel hat man somit wie beim Einbadverfahren Chromsulfat und Kaliumsulfat oder Chromalaun. Die Gerbung besteht in beiden Fällen darin, daß das schwefelsaure Chromoxyd gespalten wird in einen basischen Anteil, der die Haut gerbt, und in einen sauren Anteil, der sie schwelt. Übrigens gibt Wunsch zu, daß die Prozesse im Reduzierbad praktisch nicht so einfach verlaufen, daß sich vielmehr auch Thioschwefelsäuren etc. bilden. Gegen seine obige Theorie läßt sich vor allen Dingen einwenden, daß, wenn dem Chromirbad ein Überschuß von Salzsäure zugesetzt wird, kein Bichromat mehr vorhanden ist, und wenn es vorhanden wäre, würde es von der Haut nicht aufgenommen (s. o.).

Auch Eitner¹⁰⁵⁾ sprach sich für einen Säureüberschuß im Chromirbad aus. Nach seiner Ansicht wirkt das Thiosulfat nicht nur reduzierend, sondern es verwandelt auch, nach dem Verschwinden der freien Säure aus dem Reduzierbad, die zunächst entstandenen neutralen in basische Salze. Auch dem abgeschiedenen Schwefel soll eine Rolle bei der Gerbung zukommen, indem er das Leder weich macht. Die obigen Ansichten wurden durch Stiasny¹⁰⁶⁾ noch weiter ausgeführt. Er fand in Zweibadledern, trotzdem beide Bäder freie Salzsäure enthielten, nur ganz wenig Chlor, woraus er schließt, daß auch beim Zweibadverfahren basisch schwefelsaures Chromoxyd, vielleicht entstanden nach folgender Gleichung

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{HCl} + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Cr}_2(\text{OH})_3\text{SO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{NaCl} + \text{S}$, das eigentliche gerbende Prinzip ist. Auch zum Einbadverfahren eignet sich basisches Chromsulfat besser als basisches Chromchlorid, was auch damit im Einklang steht, daß die basischen Sulfate in Wasser schwerer löslich sind, sich also leichter auf die Haut niederschlagen.

¹⁰⁵⁾ Der Gerber 1900, S. 295.

¹⁰⁶⁾ Der Gerber 1902, S. 121.

Wie sieht es nun bei der Mineralgerbung mit der Sauerstoffaufnahme seitens der Haut aus? Die Salze des Eisenoxyds und Chromoxyds sind fähig, an energische Reduktionsmittel Sauerstoff abzugeben. Dafür, daß dies bei der Gerbung auch gegenüber der Haut, wenn auch nur in geringem, wahrscheinlich ungenügendem Maße, der Fall ist, spricht, daß die Salze des Eisenoxyduls und Chromoxyduls nicht gerbend wirken. Eine niedrigere Reduktionsstufe des Aluminiums als die Tonerde existiert allerdings nicht, die Haut kann daher bei der Weißgerberei unter keinen Umständen Sauerstoff aufnehmen. Sollte aber nicht hiermit die Tatsache im Zusammenhang stehen, daß das weißgare Leder schon durch kaltes Wasser entgerbt wird, während das chromgare sogar Kochen mit Wasser ohne Zersetzung aushält? Noch größer als beim Einbad- ist die Wahrscheinlichkeit einer stattgehabten Sauerstoffaufnahme beim Zweibadverfahren. Daß die Haut aus Chromsäure Sauerstoff aufnimmt, wurde schon früher gezeigt. Immerhin wird die Reaktion eine gewisse Zeit erfordern. In der Tat kommen aber auch die Häute vom Chromier nicht direkt ins Reduzierbad, sondern sie bleiben dazwischen eine gewisse Anzahl von Stunden auf dem Bock hängen. Man wird somit behaupten dürfen, daß auch die Mineralgerbung sich in die neue Gerbetheorie einfügt: um ein gutes, wasserbeständiges Leder zu liefern, muß die Haut auch in diesem Falle eine gewisse, wenn auch geringe Menge Sauerstoff aufnehmen. Auch das mineralgare Leder ist eine salzartige Verbindung, bei welcher aber die Haut vorwiegend die Rolle der Säure spielt, indem sie sich mit einem Oxyd der allgemeinen Formel M_2O_3 chemisch verbindet. Gleichzeitig fungiert sie aber auch als Base, indem sie außer dem Oxyd eine gewisse Menge Säure, welche der Menge des Oxyds nicht äquivalent zu sein braucht, aufnimmt.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit nochmals kurz zusammenfassend, kommen wir zu folgenden Schlüssen. Die Gerbung ist ein chemischer Prozeß. Das Leder ist ein Salz, in welchem die Haut sowohl als Base, wie als Säure fungieren kann. Jede richtige Gerbung muß von einer Oxydation der Hautfaser begleitet sein, findet eine solche nicht statt, so resultiert ein mangelhaftes, vor allen Dingen nicht wasserbeständiges Leder.

Ich komme zum Schlusse und es liegt mir ferne, bestreiten zu wollen, daß meine vorstehenden Ausführungen viel Hypothetisches,

noch näher zu Begründendes enthalten, ferner verschiedene offene Fragen und vielleicht auch manches, was einer eingehenden Forschung nicht standhält. Was diese weitere For-

schung betrifft, so wird man es begreiflich finden, wenn ich auch von der rein chemischen, durchweg durch das Experiment gestützten Anschaungsweise, Erfolge erhoffe.

Patentbericht.

Klasse 6: Bier, Branntwein, Wein, Essig, Hefe.

Verbesserung des Maisch- und Gärverfahrens in Brauereien und Brennereibetrieben aller Art mittels Eisensalze. (No. 143 073. Vom 6. Mai 1902 ab. Dr. Reinhold Kusserow in Berlin.)

Durch Zusätze nicht zu großer Mengen von Eisensalzen zum Maischwasser (etwa 1 bis 10 g pro hl Wasser) nach vorliegendem Verfahren gelingt es, das Maischen insofern zu verbessern, als nicht nur eine schneller gärende, eine erhöhte Alkoholausbente liefernde, sondern auch eine dünnflüssigere Maische erzielt wird, aus welcher sich die Treber als eine locker liegende Masse gut absondern, so daß das Läutern in Brauereien oder Würzehefefabriken ebenfalls beschleunigt werden kann. Besonders vorteilhaft ist der Zusatz von Eisenoxydulverbindungen zu Maischwässern, welche Salpetersäure und salpetrige Säure enthalten, deren nachteilige Wirkung auf den Maisch- und Gärprozeß bekannt ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Verbesserung des Maisch- und Gärverfahrens in Brauereien und Brennereibetrieben aller Art, dadurch gekennzeichnet, daß das Maischwasser einen Zusatz von Eisensalzen erhält.

Gewinnung wasserfreien Alkohols aus Spiritus mittels fraktionierter Destillation und ohne wasserentziehende Chemikalien. (No. 142 502. Vom 17. Oktober 1901 ab. Sydus Young in Clifton b. Bristol, Engl.)

Es ist bisher nicht möglich gewesen, dem gewöhnlichen Spiritus durch Destillation in Kolonnenapparaten den letzten Rest Wasser zu entziehen. Das vorliegende Verfahren, durch welches dies erreicht wird, beruht auf der Beobachtung, daß 1. z. B. eine Mischung von Wasser, Alkohol und Benzol in konstantem Verhältnis übergeht und bei niedrigerer Temperatur siedet, als jeder der drei Komponenten für sich, 2. eine Mischung von Alkohol mit Benzol ebenfalls in konstantem Verhältnis übergeht und bei niedrigerer Temperatur siedet, als jeder der beiden Körper für sich, aber bei höherer Temperatur als die Mischung dieser Körper mit Wasser. Wird also eine Mischung der drei Stoffe, z. B. 90 bis 94-proz. Alkohol mit Benzol, der Destillation unterworfen, so geht zuerst bei der niedrigsten Temperatur das unter 1. genannte Gemisch über, bis sämtliches Wasser in dem Destillat enthalten ist; wird die Destillation fortgesetzt, so folgt das unter 2. erwähnte Gemisch, bis auch alles Benzol übergegangen ist. In dem Destilliergefäß befindet sich nunmehr lediglich reiner Al-

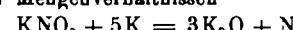
kohol, frei von Wasser und Benzol, welcher nun noch überdestilliert wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von wasserfreiem Alkohol aus Spiritus ohne Anwendung wasserentziehender Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man den wasserhaltigen Spiritus mit einer geeigneten organischen flüssigen Verbindung von nicht zu hohem Siedepunkt (Kohlenwasserstoffe der fetten oder aromatischen Reihe, Halogenverbindungen bez. Derivate der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Bromäthyl, sowie Schwefelkohlenstoff, ferner Ester organischer Säuren [wie Essigäther], Ketone, endlich Mischungen dieser Körper) versetzt und das Gemisch der fraktionierten Destillation unterwirft, wobei zuerst alles Wasser, gemischt mit wenig Alkohol und der zugesetzten chemischen Verbindung, dann nur wasserfreier Alkohol und die genannte Verbindung und endlich ausschließlich wasserfreier Alkohol übergeht, welcher indessen auch ohne weitere Destillation aus dem Apparat abgezogen werden kann.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Kaliumoxyd. (No. 143 216. Vom 4. Oktober 1902 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Rationelle Methoden zur Darstellung von Kaliumoxyd sind bisher nicht bekannt geworden. Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches es gestattet, aus Kaliumnitrat — und ebenso aus Kaliumnitrit — und metallischem Kalium reines Kaliumoxyd darzustellen. Dieses Verfahren gründet sich auf die überraschenden Beobachtungen, daß Kaliumoxyd, entgegen dem Natriumoxyd, bei Gegenwart von Sauerstoff nicht beständig ist, sich vielmehr an der Luft sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als noch leichter beim Erwärmen freiwillig zu Kaliumsuperoxyd oxydiert, und ferner, daß es, wiederum im Gegensatz zum Natriumoxyd, durch oxydierende Mittel, z. B. Salpeter, schon bei einer so niedrigen Temperatur in Kaliumsuperoxyd übergeführt wird, bei welcher der Salpeter noch keinen freien Sauerstoff entbindet. Erhitzt man aber Kaliumnitrat und Kalium in den der nachstehenden Gleichung entsprechenden stöchiometrischen Mengenverhältnissen



unter möglichst vollkommenem Ausschluß von Luft, so gelingt es, Kaliumoxyd darzustellen. Nur empfiehlt es sich, zur Darstellung von superoxydfreiem Kaliumoxyd einen kleinen Überschuß von Metall anzuwenden, da sich das Arbeiten unter völligem Luftabschluß technisch nur schwer ausführen läßt.