

jetzt 4 Öfen soviel liefern wie früher 7. Die Batterie der Huntington-Heberlein-Konverter für die Kalkröstung ist auf 22 gebracht. Bei Ausführung des Verfahrens befeuchtet man das Material mit 10% Wasser, wodurch die Bleiverluste sehr viel geringer werden sollen. Die Röstofen sind mit Gasfeuerung versehen worden.

Auch Rice<sup>47)</sup> berichtet von der Hütte der Peñoles Company in Mapimi, Mexiko, die Anwendung von 12 Huntington-Heberlein-Konvertern.

Während wir also die Anwendung dieses so vorteilhaften neuen Kalkröstverfahrens überall, sogar in Australien und Mexiko, sehen, hinkt die wissenschaftliche Erklärung für die bei dem Verfahren stattfindenden Umsetzungen noch nach. Schon im vorjährigen Berichte<sup>48)</sup> war eine Übersicht über die verschiedenen Ansichten gegeben. Später hat zwischen Weiller<sup>49)</sup>, Tandler<sup>50)</sup> und Richter<sup>51)</sup> in der Chemiker-Zeitung ein Meinungsaustausch stattgefunden. Weiller stellt eine Umsetzungsformeln auf:

1.  $\text{PbS} + 4\text{O} = \text{PbSO}_4$ ,
2.  $\text{PbS} + 3\text{O} = \text{PbO} + \text{SO}_2$ ,
3.  $\text{PbS} + \text{CaO} = \text{CaS} + \text{PbO}$ ,
4.  $\text{CaS} + \text{PbSO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{PbS}$ ,

die nach seiner Ansicht „eine zwanglose Erklärung für das Huntington-Heberlein-Verfahren geben“. Einerseits stehen die Gleichungen mit seiner eigenen Analyse des Konverter-Endproduktes im Widerspruch, andererseits hat Richter schon darauf hingewiesen, daß mit der Gewinnung von  $\text{CaSO}_4$  für den Prozeß noch gar nichts erreicht ist, denn dann entsteht erst die Frage: wie geht nun der Schwefel aus dem  $\text{CaSO}_4$  heraus. Auch Tandler „hält es für ein Bedürfnis, auch die Theorien der Metallurgen einer zeitgemäßen Behandlung zu unterziehen“. Er kommt zu den Formeln:

1.  $\text{PbS} + 4\text{O} = \text{PbSO}_4$ ,
2.  $\text{PbSO}_4 + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{PbO} + \text{CaSO}_4$ .

„Zur vollständigen Erklärung des Prozesses dient in bekannter Weise die Konstante der Reaktion

$$K = \frac{[\text{PbSO}_4][\text{CaO}]}{[\text{PbO}][\text{CaSO}_4]}$$

und deren Ableitung nach der Temperatur“. Die Praktiker sind jedenfalls sehr entzückt gewesen, diese „zwanglose Erklärung“ und die „zeitgemäße Behandlung“ zu vernehmen, genützt hat sie aber niemand etwas. Richter dagegen hat sehr deutlich von der wichtigen Rolle gesprochen, die die Kieselsäure für den ganzen Prozeß spielt. Falls nämlich Kieselsäure nicht in genügender Menge im Erz enthalten ist, muß solche in genügender Menge zugeschlagen werden, wobei man die Berechnung, ähnlich wie für den Hochofen, ungefähr auf Singulosilicat durchführt. Auf die Wichtigkeit der Kieselsäure zur Durchführung des Prozesses hatten schon früher Austen und Hutchins hingewiesen. Den experimentellen Beweis für die

Reaktion haben aber jetzt erst Hofman und Mostowitsch<sup>52)</sup> erbracht. Sie konnten zeigen, daß die Kieselsäure schon von 1000° ab Calciumsulfat zersetzt, eine Reaktion die bei 1250° vollständig wird. Auch Eisenoxyd wirkt schon von 1100° ab auf Gips zersetzend. Hilpert<sup>53)</sup> hat andererseits die Einwirkung der Kieselsäure auf Bleisulfat untersucht und verbreitet sich über die Bildung von Bleisilikaten und ihre Rolle bei den Kalkröstverfahren; weiter zeigt er, daß bei Einwirkung von Kieselsäure auf Bleioxyd<sup>54)</sup> bis 1000° nur geringe Mengen Bleioxyd sich verflüchtigen, wenn der Gehalt nicht über den der Verbindung  $2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$  steigt.

Die von Dwight und Lloyd angegebene (bei „Kupfer“ erwähnte) Röstmaschine ist natürlich für die Kalkröstung von Bleierzen ebensogut geeignet.

Über die Kosten des Bleierzbergbaues und der Bleierrhüttung haben Finlay<sup>55)</sup>, Ingalls<sup>56)</sup> und Ritter<sup>57)</sup> Untersuchungen angestellt, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Von elektrolytischen Bleigewinnungs- und Raffinationsverfahren ist praktisch nur das Bettssche Bleiraffinationsverfahren übrig geblieben. Becquerel versuchte schon 1854, silberhaltigen Bleiglanz durch Elektrolyse zu verarbeiten; Lyte wollte 1893 das Bleierz in Chlorblei überführen und dieses im Schmelzfluß elektrolysieren. Die Reduktion des Bleiglanzes durch kathodischen Wasserstoff nach Salom scheint auch noch nicht alle Schwierigkeiten überwinden zu haben. Jetzt haben Auerbach und Kern<sup>58)</sup> wieder die Idee gehabt, Bleiglanz in einem Bade von geschmolzenem Chlornatrium oder Chlorcalcium, event. auch Kryolith zu elektrolysieren. Eine ausführliche Beschreibung der Bettsschen Bleiraffinationsanlage in Trail mit Zeichnungen usw. hat Wolfl<sup>59)</sup> mitgeteilt.

(Schluß folgt.)

## Über die Vorgänge bei der Lederbildung.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 24/8. 1909.)

(Schluß von S. 2144.)

### D. Mineralgerbung.

Das mineralgare Leder habe ich seinerzeit definiert als eine salzartige Verbindung, in welcher die Haut vorwiegend als Säure fungiert, indem sie ein Sesquioxid aufnimmt. Gleichzeitig fungiert sie aber auch als Base, indem sie außer dem Oxyd auch eine gewisse Menge Säure, welche derjenigen des Oxyds nicht äquivalent zu sein braucht, auf sich niederschlägt. Beim Zweibadchromgerbverfahren wurde eine Oxydation der Hautfaser durch

<sup>47)</sup> Eng. Min. Journ. **86**, 373 (1908).

<sup>48)</sup> Diese Z. 1908, 1796.

<sup>49)</sup> Chem.-Ztg. 1908, 372.

<sup>50)</sup> Chem.-Ztg. 1908, 437.

<sup>51)</sup> Chem.-Ztg. 1908, 632.

<sup>52)</sup> Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1909, 51.

<sup>53)</sup> Metallurgie 1908, 535.

<sup>54)</sup> Metallurgie 1908, 539.

<sup>55)</sup> Eng. Min. Journ. **85**, 1279 (1908).

<sup>56)</sup> Eng. Min. Journ. **86**, 315 (1908).

<sup>57)</sup> Eng. Min. Journ. **86**, 585 (1908).

<sup>58)</sup> L'Electricien **35**, 176 (1908).

<sup>59)</sup> Bull. Colorado School of Mines. Met. 1908, 68.

die Chromsäure, beim Einbadverfahren eine wenn auch ungenügende Oxydation durch das Chromoxyd angenommen und daher die Behauptung aufgestellt, daß das Zweibadleder qualitativ dem Einbadleder überlegen sei.

Diese Behauptung kann nicht aufrecht erhalten werden; sind doch gerade umgekehrt eine Reihe von Großbetrieben vom Zweibad- dauernd zum Einbadverfahren übergegangen. Auch der Einwand Stiasnys, daß die Chromoxydsalze beständiger sind, als die Chromoxydulsalze, und daß daher eine oxydierende Wirkung der ersteren nicht wahrscheinlich ist, muß als berechtigt anerkannt werden, wobei aber einschränkend zu bemerken ist, daß diejenigen Chromoxydsalze, welche für die Chromgerbung in Betracht kommen, in Gegenwart von Wasser keineswegs beständig sind.

Andererseits erblicke ich in dem Befund Stiasnys, daß die Chromgerbung durch Schutzkolloide nicht beeinflusst wird, wiederum ein Moment, das gegen die physikalische Auffassung des Prozesses spricht, während Stiasny allerdings den nächstliegenden Schluß, die Chromgerbung sei keine Kolloidfällung, wiederum nicht gezogen hat, sondern auch die betreffenden Chromsalze als „Kolloide mit osmotischem Vermögen“ anspricht.

Auch was Körner<sup>62)</sup> neuerdings zugunsten der physikalischen Auffassung der Chromgerbung vorgebracht hat, scheint mir wenig stichhaltig zu sein. Er hat gefunden, daß die Hautfaser auch kolloidal gelöstes Chromoxyd aufnimmt, ist aber den Beweis dafür schuldig geblieben, daß auf diesem Wege ein brauchbares Leder herstellbar ist. Dies dürfte kaum der Fall sein, wie es ja auch nicht gelungen ist, mit kolloidal gelösten Farbstoffen brauchbare Färbungen zu erzielen. Außerdem hat Kauschke<sup>63)</sup> nachgewiesen, daß zur Chromgerbung außer Chromoxyd eine gewisse Menge Säure unbedingt nötig ist, und daß eine Entgerbung des Chromleders eintritt, wenn man ihm die Säure vollständig entzieht.

Ich habe zunächst einige Versuche über das Zweibadverfahren, bzw. über das Verhalten der Haut gegen Chromsäure angestellt. Letztere ist bekanntlich auch ein Peroxyd, sie wirkt aber, wie das Wasserstoffsuperoxyd, für sich allein nicht gerbend. Wohl aber wird sie von der Haut aufgenommen, bekanntlich färben sich die im ersten Bad mit angesäuerter Bichromatlösung, d. h. mit Chromsäure, behandelten Häute in ihrer ganzen Masse tiefgelb, und diese Färbung ist durch Waschen mit Wasser nicht mehr zu beseitigen. Die Dauer der Einwirkung der Chromsäure ist verschieden, dürfte aber selten über 24 Stunden hinausgehen. Daß in dieser Zeit noch kein Leder gebildet wird, zeigt folgender Versuch. 1 g Hautpulver wurde mit 50 mg Chromsäure imprägniert und 24 Stunden lang liegen gelassen. Bei nunmehrigem, zehnstündigem Erhitzen mit Wasser ging es vollkommen in Lösung, welche auch nach dem Konzentrieren nicht gelatinierte. Läßt man die Chromsäure längere Zeit einwirken, so scheint eine gewisse Menge Leder gebildet zu werden. 2 g Hautpulver wurden mit einer wässrigen Lösung

von 0,6 g Chromsäure 24 Stunden stehen gelassen, dann abfiltriert, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und 5 Tage an die Luft gelegt. Die W. B. betrug 27,5. Jedenfalls war ein Teil der Chromsäure auf Kosten eines Teils der Hautsubstanz zu Chromoxyd reduziert worden — auch Gelatine reduziert Chromsäure<sup>64)</sup> —, welches dann einen anderen Teil der Haut gerbte, wahrscheinlich in Verbindung mit Chromsäure, so daß das Ganze auf eine Gerbung mit chromsaurem Chromoxyd hinauslaufen dürfte (vgl. Heinzerling<sup>1)</sup>).

Man kann wiederum vom Standpunkt der chemischen Gerbethorie ruhig zugeben, daß die Chromsäure von der Hautfaser zunächst adsorbiert wird. Aus den nachstehend beschriebenen Versuchen glaube ich aber den Schluß ziehen zu dürfen, daß die Adsorptionsverbindung allmählich in eine chemische Verbindung, in ein Salz übergeht, indem die Chromsäure sich vermöge ihrer sauren Funktion an eine basische Gruppe des Hautmoleküls anlagert. Erst nach Bildung dieses Salzes beginnt alsdann der aktive Sauerstoff der Chromsäure, seine oxydierende Wirkung auszuüben, wie denn auch Manchot<sup>65)</sup> angibt, daß jeder Oxydation mit Chromsäure eine Anlagerung der beiden reagierenden Körper vorausgeht, und wie auch bei der Sämschgerbung gezeigt wurde, daß die saure Reaktion des Gerbemittels notwendig und daher wahrscheinlich die erste Phase der Gerbung eine Salzbildung ist,

Zunächst wurde je 1 g Filtrierpapier (durch Schütteln mit Wasser in feine Flocken aufgelöst), kleingeschnittenes Baumwoll-, Seiden- und Wollgarn, sowie Hautpulver mit 25 ccm Wasser gleichmäßig gemischt, alsdann 10 ccm einer etwa 1/2%igen Chromsäurelösung zugefügt, tüchtig geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde filtriert und so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ablief. Filtrierpapier und Baumwolle waren vollständig farblos, die Seide war schwach, die Wolle und das Hautpulver waren stark gelb gefärbt. Der Gehalt an Chromsäure wurde in 10 ccm der ursprünglichen Lösung, sowie in den 5 Filtraten in bekannter Weise jodometrisch ermittelt. Es ergab sich, daß folgende Mengen von Chromsäure verschwunden waren:

Filtrierpapier . . . . .	1,5 mg
Baumwolle . . . . .	2,2 „
Seide . . . . .	14,2 „
Wolle . . . . .	33,0 „
Hautpulver . . . . .	33,3 „

Die beiden ersten Zahlen dürften in das Gebiet der Versuchsfehler fallen, sie zeigen in Verbindung mit der Farblosigkeit, daß die stickstofffreie Cellulose so gut wie gar keine Chromsäure aufnimmt. Aus den übrigen Zahlen folgt, daß Hautpulver und Wolle annähernd gleich viel und mehr als das doppelte Quantum Chromsäure aufgenommen haben wie die Seide. Daß die letztere schwächer basisch ist, haben ja auch schon frühere Versuche ergeben.

Als die obigen Versuche mit neutralem Kaliumchromat wiederholt wurden, zeigte sich, daß dieses

<sup>62)</sup> Collegium 1905, 209.

<sup>63)</sup> Collegium 1907, 363.

<sup>64)</sup> Vgl. Lumière und Seyewetz, Collegium 1905, 377.

<sup>65)</sup> Berl. Berichte 39, 1352 (1906).

allen Faserstoffen durch heißes Wasser quantitativ wieder entzogen werden kann. Auch Stiasny<sup>66)</sup> hat gefunden, daß das Hautpulver nur eine minimale Menge Kaliumchromat und von Kaliumbichromat um so mehr aufnimmt, je mehr Salzsäure zugesetzt wurde. Was aber hier aufgenommen wurde, war doch wohl im wesentlichen freie Chromsäure. Auch aus einer nicht angesäuerten Kaliumbichromatlösung nimmt die Haut m. E. in der Hauptsache freie Chromsäure auf, was auch Stiasny bestätigt, wenn er konstatiert, daß die betreffende Lösung nachher auch neutrales Kaliumchromat enthält. Jedenfalls folgt aus den obigen Versuchen, daß zur bleibenden Gelbfärbung bei den Faserstoffen stickstoffhaltige Gruppen, bei der Chromsäure die saure Funktion notwendig ist, beides Momente, die für eine Salzbildung sprechen. Allerdings ist dieses Salz nicht sehr beständig, nimmt man die chromierten Faserstoffe vom Filter und behandelt sie mit großen Wassermengen, so geht wiederum Chromsäure in Lösung. Eine vollständige Entfärbung ist aber auf diesem Wege nicht zu erzielen, und es darf wohl darauf hingewiesen werden, daß auch andere Verbindungen mit zweifelloser Salznatur, z. B. das Antimonchlorid, durch Wasser zersetzt werden.

Weitere Versuche ergaben, daß bald nach der Salzbildung auch die Oxydation der Hautfaser einsetzt. Zunächst wurde konstatiert, daß sich die Chromsäure in wässriger Lösung mit Phenolphthalein als Indicator scharf titrieren läßt. 10 ccm einer Lösung ließen beim Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge 45,4 mg, jodometrisch 45,7 mg  $\text{CrO}_3$  finden. Des weiteren zeigten Versuche mit aufgeschlammtem Filtrierpapier, daß beide Arten der Titration durch indifferente feste Körper nicht beeinflusst werden. Die eigentlichen Versuche wurden alsdann in der Weise angestellt, daß je 1 g Hautpulver mit 25 ccm Wasser und 10 ccm der obigen Chromsäurelösung versetzt und unter zeitweiligem Umschütteln eine bestimmte Zeit stehen gelassen wurde. Als dann wurde ohne Filtration einerseits das Zurückgehen der Säurefunktion, andererseits dasjenige der Peroxydfunktion ermittelt, anfangs in zwei Parallelversuchen, später zeigte sich, daß beide Titrationen kombiniert werden können, indem zuerst Phenolphthalein zugesetzt und auf Rot titriert, alsdann Salzsäure, Jodkalium und Stärkelösung zugefügt und auf Farblos titriert wird. Bei der ersteren Titration war eine geringe Alkalinität zu berücksichtigen, welche das Hautpulver für sich allein der wässrigen Lösung erteilte. Das Titrieren ist in beiden Fällen schwierig, indem nach einiger Zeit die Rotfärbung wieder verschwindet, bzw. die Blaufärbung wieder eintritt. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde die Reaktion dann als beendet angesehen, wenn die Rotfärbung, bzw. die Farblosigkeit genau 1 Minute standhielt. Auf große Genauigkeit war natürlich nicht zu rechnen, immerhin wurden regelmäßig für den verschwundenen aktiven Sauerstoff relativ niedrigere Werte erhalten als für die verschwundene Acidität. Ferner zeigten die Versuche, daß die Reaktion zwischen Chromsäure und Hautfaser durch das Licht ganz wesentlich beschleunigt wird.

Dauer des Versuchs	Verschwundene $\text{CrO}_3$	
	als Säure	als Peroxyd
9 Stunden	3,2 mg	2,7 mg
15 „	9,2 „	8,4 „
15 „	( teilweise im direkten Sonnenlicht )	16,4 „
30 „		13,4 „
3 Tage	13,2 „	10,6 „
5 „	22,4 „	14,3 „
5 „	29,1 „	21,0 „

Nach den Arbeiten Bambergers kann es kaum zweifelhaft sein, daß auch der aktive Sauerstoff der Chromsäure mit einer stickstoffhaltigen Gruppe des Hautmoleküls in Reaktion tritt. Ein sehr instruktives Beispiel liefert das Anilin in seinem Verhalten gegen Chromsäure. Mischt man berechnete Mengen beider Substanzen in Eisessiglösung, so scheidet sich chromsaures Anilin in gelben Kryställchen ab. Das Salz ist aber sehr unbeständig, schon während der Isolierung und noch mehr beim Lagern färbt es sich grünlichschwarz. Behandelt man es nunmehr mit Wasser, so geht der größere Teil mit gelber Farbe in Lösung, im Rückstand bleibt ein schwarzes, amorphes Pulver. Das zuerst vollkommen klare, gelbe Filtrat trübt sich bald unter weiterer Abscheidung von Anilinschwarz. Da in diesem Falle nur eine Aminogruppe vorhanden ist, so darf man wohl per Analogie schließen, daß auch eine und dieselbe basische Gruppe des Hautmoleküls durch die Chromsäure zuerst neutralisiert und dann oxydiert wird. Jedenfalls ist aus den oben beschriebenen Versuchen zu folgern, daß eine salzartige Verbindung zwischen Haut und Chromsäure möglich ist, daß ihre Bildung aber Zeit erfordert, und daß eine Oxydation der Hautfaser ihr unmittelbar folgt. In der Praxis des Zweibadverfahrens kommt allerdings die Reaktion zwischen Haut und Chromsäure über das Anfangsstadium nicht hinaus, ihre Fortsetzung wird dadurch unterbunden, daß das salzsäurehaltige Reduzierbad etwa schon gebildetes Salz zersetzt und den aktiven Sauerstoff der Chromsäure zerstört. Man benutzt also beim Zweibadverfahren lediglich die beträchtliche osmotische Kraft der Chromsäure, um den Gerbstoff in anderer Form mit der Haut in allgemeine, unmittelbare Berührung zu bringen. Erst durch das Reduzierbad entsteht als eigentlicher Gerbstoff das Chromchlorid. Allerdings entstehen bei der Reduktion auch Nebenprodukte, welche gewisse Komplikationen veranlassen können, im großen und ganzen ist aber der Gerbeprozess beim Zwei- und Einbadverfahren derselbe, und es genügt daher, das letztere etwas näher zu betrachten.

Als Gerbstoff fungiert fast ausschließlich Chromisulfat, meist in Form von Chromalaun. Der wässrigen Lösung wird noch Soda zugefügt, wodurch die Gerbung beschleunigt wird, ich habe schon früher gezeigt, daß Hautpulver aus einer mit Soda versetzten Chromalaunlösung in derselben Zeit mehr Substanz aufnimmt, als aus rein wässriger. Wie bei der Lohgerbung ist die Mitwirkung des Wassers notwendig, Stiasny hat gezeigt, daß eine alkoholische Lösung von Chromchlorid nicht gerbt. Aber auch die bloße Gegenwart des Wassers genügt nicht, Stiasny hat

<sup>66)</sup> Collegium 1908, 343.

weiter gezeigt, daß das Hexaharnstoffchromchlorid,  $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}_3$ , auch in wässriger Lösung nicht gerbt. Es ist vielmehr, wiederum wie bei der Lohgerbung, eine chemische Einwirkung des Wassers auf das Gerbmittel notwendig: während die wässrige Lösung des Hexaharnstoffchromchlorids neutral reagiert, reagiert diejenige des Chromisulfats stark sauer. Die Ursache ist bekanntermaßen eine hydrolytische Spaltung des neutralen Salzes in freie Schwefelsäure und basisches Salz. Durch den Zusatz von Soda wird ein Teil der abgespaltenen Säure neutralisiert und daher die weitere Spaltung begünstigt. Stiasny erklärt dies wiederum im physikalischen Sinne: durch die Hydrolyse wird das gelöste Chromsalz kolloidaler und daher leichter auf die Hautfaser niedergeschlagen. Man kann aber a priori die obigen Tatsachen auch vom rein chemischen Standpunkt aus erklären, wenn man berücksichtigt, daß bei der Hydrolyse der Chromsalze freie Hydroxylgruppen entstehen, und wenn man annimmt, daß diese Hydroxylgruppen für den Gerbprozeß notwendig sind. Für diese Annahme dürften auch die nachstehend beschriebenen Versuche sprechen, zu denen ein als „Chromiumsulfuricum“ von Merck bezogenes Salz benutzt wurde. Es bestand aus dünnen, glänzenden, grünen Blättchen und war in Wasser mit tiefgrüner Farbe vollkommen löslich.

Je 1 g Baumwolle, Seide, Wolle (alle drei kleingeschnitten und mit Wasser ausgekocht), sowie Hautpulver wurden mit 50 ccm einer Lösung des obigen Chromisulfates — 50 g im Liter — übergossen und unter zeitweiligem Schütteln 6 Tage lang stehen gelassen. Hierauf wurde durch Leinwand filtriert, abgepreßt, der Rückstand noch zweimal mit überschüssigem, kaltem Wasser geschüttelt und wiederum filtriert und abgepreßt. In der lufttrockenen Substanz wurden Wasser und Asche bestimmt und der Aschegehalt auf die Trockensubstanz umgerechnet. Folgende Werte wurden gefunden:

	Vor der Gerbung	Nach der Gerbung
Baumwolle . . . . .	0,38%	0,62%
Seide . . . . .	Spur	1,11%
Wolle . . . . .	0,40%	0,77%
Hautpulver . . . . .	0,23%	7,75%

Die Mehraufnahme seitens der Haut ist eine ganz auffallende, sie wurde aber durch einen Kontrollversuch bestätigt, welcher 7,55% Asche ergab. Wie ist diese Mehraufnahme vom physikalischen Standpunkte aus zu erklären? Die Oberflächenwirkung ist bei den anderen Faserstoffen eine ebenso große oder wahrscheinlich noch größere als beim Hautpulver, und wenn der Stickstoffgehalt des letzteren die Adsorption katalytisch beschleunigt, warum tut dies derjenige der Wolle nicht?

Wie die Haut unter den Faserstoffen, nimmt auch das Chromoxyd unter den Sesquioxiden eine Ausnahmestellung ein. Dies zeigen die folgenden Versuche, welche viel später und mit einem anderen Hautpulver ausgeführt wurden als die oben beschriebenen.

In 100 ccm Wasser wurden 5 g Chromisulfat, bzw. die äquivalenten Mengen Ferrisulfat und Aluminiumsulfat gelöst und mit diesen Lösungen je

2 g Hautpulver unter zeitweiligem Umschütteln 6 Tage lang behandelt. Hierauf wurde wie oben durch Leinwand filtriert, abgepreßt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die Trockensubstanz ergab 9,23 bzw. 2,71 bzw. 1,02% Asche. Der Unterschied im Verhalten des Chromi- und des Ferrisalzes dürfte direkt gegen die Annahme einer Kolloidfällung sprechen, denn Stiasny gibt selbst an, daß das Ferrisalz in wässriger Lösung vollkommen hydrolysiert und somit viel kolloidaler ist als das Chromisalz, trotzdem wird von letzterem mehr aufgenommen. Andererseits gibt allerdings Stiasny auch an, daß das Ferrisalz viel weniger osmotische Kraft besitzt als das Chromisalz, und man kann sich von der Richtigkeit dieser Angabe leicht überzeugen, wenn man vergleichende Gerbeversuche mit Hautstücken und mit wässrigen Lösungen von Ferri- bzw. Chromisulfat ausführt. Vorgenommene Querschnitte zeigen augenscheinlich, daß die blaue bzw. grüne Chromlösung die Haut schon vollständig durchdrungen hat, wenn die gelbe Eisenlösung noch kaum unter die Oberfläche gelangt ist<sup>67)</sup>. Beim Hautpulver fällt aber dieser Umstand sicher nicht so stark ins Gewicht, daß er die große Differenz erklären könnte.

Jedenfalls muß aus den obigen Versuchen geschlossen werden, daß bei der Chromgerbung sowohl eine spezifische Eigenschaft der Haut, als auch eine solche der Chromsalze beteiligt ist. Für die Haut kann nur ihr Vermögen der katalytischen Wasserabspaltung in Betracht kommen, und wenn man fragt, durch welche Eigenschaft sich die Chromsalze von den Ferri- und Aluminiumsalzen auszeichnen, so wird die Antwort lauten: durch eine große Neigung zur Komplexbildung. Es ist nachgewiesen, daß das Chromisulfat beim Übergang der violetten in die grüne Modifikation sein Molekulargewicht erhöht. Stiasny vermutet, daß diese Erhöhung auf Polymerisationsvorgängen beruht, angesichts der freien Hydroxylgruppen erscheint mir die Annahme einer Kondensation näher zu liegen. Auch mit der Tatsache, daß die grüne Lösung bei längerem Stehen in der Kälte wieder violett wird, dürfte die letztere Annahme besser im Einklang stehen.

Eine nachträgliche Analyse des grünen Chromisulfats ergab, daß schon dieses ein komplexes Salz ist. Ob die wässrige Lösung zuerst mit Ammoniak und dann mit Chlorbarium (+ Salzsäure) gefällt wurde, oder umgekehrt, machte nur wenig aus, es wurde im Mittel aus mehreren Bestimmungen gefunden:

Gewichtsverlust bei 110° . . . . .	15,5%
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	31,3%
$\text{SO}_3$ . . . . .	33,9%
	80,7%
berechnet für $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4 \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ . .	15,5%
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ . .	32,8%
$\text{SO}_3$ . .	51,7%
	100,0

Das Manko kann nur Schwefeleure sein, wenn der Ammoniakniederschlag nicht gegläht, sondern

<sup>67)</sup> An diesem Mißstand dürfte die von Knapp mit so vieler Mühe propagierte Eisengerbung in letzter Linie gescheitert sein.

nur bei 110° getrocknet wurde, betrug seine Menge 49,0% des Salzes. Somit ist infolge Komplexbildung etwa  $\frac{1}{3}$  der gesamten Schwefelsäure durch Chlorbarium nicht mehr fällbar. Noch wichtiger für die Theorie der Chromgerbung ist die Tatsache, daß das bei 110° getrocknete Chromisulfat in kaltem Wasser vollkommen unlöslich ist und erst nach mehrstündigem Kochen mit Wasser in Lösung geht, während beim Ferri- und Aluminiumsulfat die Wasserlöslichkeit durch das Trocknen bei 110° kaum geändert wird. Das bei 110° verdunstende Wasser vermag aber die Haut schon bei gewöhnlicher Temperatur abzuspalten, und es dürfte somit dasselbe wasserfreie und schwerlösliche Salz sein, welches das Hautpulver aus der grünen Lösung auf sich niederschlägt.

Um den Verhältnissen der Praxis näher zu kommen, wurden weitere Gerbeversuche mit einer Lösung von 10 g Chromalaun und 1 g Soda in 150 ccm Wasser ausgeführt. Es ist viel über die Natur des Salzes gestritten worden, welches beim Einbadverfahren die eigentliche Gerbung zu Wege bringt. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, daß die Versuchsbedingungen von Einfluß sind, und Stiasny hat gezeigt, daß je nach der Gerbedauer ein saures, neutrales oder basisches Salz aufgenommen werden kann, indem die Haut zuerst relativ mehr Säure, später relativ mehr Chromoxyd bindet. Stiasny hat weiter gezeigt, daß die Konzentration der Gerbflüssigkeit eine Rolle spielt. Während die Haut aus verdünnten Lösungen von neutralem und basischem Chromisulfat nach Erreichung eines gewissen Gleichgewichtszustandes ein Salz von der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ , bzw. von der Basizität  $\text{Cr} : \text{SO}_4 = 52 : 96$  aufnimmt, wird aus einer konzentrierteren Lösung von neutralem Chromisulfat auch ein annähernd neutrales Salz aufgenommen. In Übereinstimmung mit dieser Angabe habe ich gefunden, daß sogar aus der oben erwähnten Gerbflüssigkeit mit der Basizität  $\text{Cr} : \text{SO}_4 = 52 : 99$  neutrales Chromisulfat aufgenommen wird.

5 g Hautpulver wurden unter zeitweiligem Umschütteln 6 Tage lang in 150 ccm der Gerbflüssigkeit belassen, dann durch Leinwand filtriert, abgepreßt und zweimal mit einem Überschuß kalten Wassers gewaschen. Das lufttrocken gewordene Pulver wurde bei 105° getrocknet, dann mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad bis zur völligen Vertreibung des Alkohols erwärmt, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, filtriert und das erste Filtrat mit Ammoniak, das zweite mit Chlorbarium gefällt. Die Trockensubstanz enthielt 4,17%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 6,63%  $\text{SO}_3$ , die Basizität des gefällten Salzes war also  $\text{Cr} : \text{SO}_4 = 52 : 146$ , d. h. es war annähernd neutrales Chromisulfat,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , gefällt worden.

Aber die Heißwasserprobe zeigte, daß durch die bloße Fällung dieses Salzes noch kein richtiges Leder entsteht, sie ergab nur die W. B. 2,4. Nun ist bekannt, daß in der Praxis des Einbadverfahrens die Entsäuerung des primär entstandenen Chromleders unentbehrlich ist. Es wurde daher auch der Rest des chromierten Hautpulvers, etwa 2 g, einer Entsäuerung in der Weise unterzogen, daß es mit einer Lösung von 0,25 g Borax in 30 ccm Wasser über Nacht stehen gelassen und dann mit

Wasser gründlich gewaschen wurde. Das entsäuerte Pulver ergab die hohe W. B. 93,3 und enthielt in der Trockensubstanz 4,30%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 2,75%  $\text{SO}_3$ . Die Basizität des auf der Haut zurückgebliebenen Chromsalzes war somit  $\text{Cr} : \text{SO}_4 = 52 : 58$ , also noch wesentlich niedriger als bei dem Salz  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ . Ob zufällig bei dem obigen Versuch das Optimum getroffen wurde, mag dahingestellt bleiben, wahrscheinlich kann auch bei dem Maximum an W. B. die Basizität des Chromsalzes innerhalb gewisser Grenzen variieren. Jedenfalls ist durch die Heißwasserprobe bestätigt, daß neutrales Chromisulfat nicht gerbt, daß vielmehr zur Chromgerbung ein stark basisches Salz, oder mit anderen Worten freie Hydroxylgruppen nötig sind.

Daß die Hydroxylgruppen der basischen Chromsalze sehr reaktionsfähig sind, scheint mir die große Neigung der letzteren zur Komplexbildung zu beweisen, ferner spricht die Existenz des Hexaharnstoffchlorids dafür, daß an jener Komplexbildung sich auch amphotere stickstoffhaltige Substanzen beteiligen können. Zu dieser Klasse von Substanzen gehört aber auch die tierische Haut. Daß sie mit dem gefällten basischen Chromisulfat in chemische Reaktion tritt, wird auch durch die Notwendigkeit der Entsäuerung wahrscheinlich gemacht. Durch die letztere wird Schwefelsäure entfernt, welche durch Wasser allein nicht zu beseitigen ist, also mit basischen Gruppen der Haut chemisch verbunden war. Diese basischen Gruppen werden durch die Entsäuerung frei, daß sie aber frei bleiben, ist angesichts der hohen W. B. des entsäuerten Chromleders sehr unwahrscheinlich, viel mehr dürften sie, wie bei den übrigen Gerbearten chemisch verändert bzw. fixiert werden. Eine Oxydation durch aktiven Sauerstoff, wie sie bei der Sämisch- und Chinongerbung stattfindet, ist ausgeschlossen, nicht ausgeschlossen ist dagegen eine Kondensation wie bei der Aldehydgerbung. Aus der Formel des Hexaharnstoffchromchlorids,  $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3$ , ist allerdings eine stattgehabte Kondensation nicht ersichtlich, immerhin haben Werner und Kalkmann<sup>68)</sup> die Vermutung ausgesprochen, daß bei der Entstehung des Hexaharnstoffchromchlorids auch Sauerstoffatome mitgewirkt haben. Allerdings dachten sie dabei an dasjenige des Harnstoffs, da aber die obige Komplexverbindung aus einer wässrigen, also hydrolysierten Lösung des Chromchlorids dargestellt wird, so ist auch eine Mitwirkung von an Chrom gebundenen Sauerstoffatomen, welche in Form von Wasser austreten, zum mindesten nicht ausgeschlossen.

Ein genau wie oben dargestelltes chromgares Hautpulver wurde in derselben Weise wie sämischgares (s. früher) auf sein Verhalten gegen Chinon geprüft, mit folgenden Resultaten:

	Verbrauch an Thiosulfat, ccm	Verschwundener O, mg
Blinder Versuch . . .	17,93	—
Hautpulver . . . . .	11,26	5,1
Chromgares Hautpulver	18,10	—
Dasselbe, entsäuert . .	3,90	10,5

Daß das nicht entsäuerte Produkt sogar die Zersetzung des Chinons etwas verzögert, während das entsäuerte mehr als doppelt soviel Chinon

<sup>68)</sup> Chem. Zentralbl. 1902, II, 426.

zersetzt als unbehandeltes Hautpulver, ist zweifellos auf unwesentliche, saure bzw. basische Bestandteile zurückzuführen. Das entsäuerte Hautpulver, dessen W. B. 85,0 betrug, wurde in derselben Weise wie das sämischgare, mit Salzsäure behandelt. Die W. B. war dadurch auf 93,0 gestiegen — vermutlich war diesmal die Entsäuerung mit Borax zu weit gegangen — und die Chinonreaktion wesentlich vermindert:

	Verbrauch an Thiosulfat, ccm	Verschwundener O, mg
Blinder Versuch . . . .	17,4	—
Hautpulver . . . . .	12,4	3,8
Chromgares Hautpulver, entsäuert und mit HCl behandelt . . . . .	16,7	0,5

Daß die tierische Haut auch in der Form von Leder noch die Eigenschaft der katalytischen Wasserabspaltung besitzt, wurde schon früher erwähnt, und es ist daher nicht zu verwundern, daß chromgares Leder fähig ist, auch noch andere Anhydroderivate auf sich niederzuschlagen. Nach J. F. Wood<sup>69)</sup> nimmt stark chromierte Gelatine noch ebensoviel Tannin auf als unchromierte, nach Wood und Holmes<sup>70)</sup> dagegen ist das Maximum der Tanninaufnahme bei chromiertem Hautpulver geringer als bei unchromiertem. In Übereinstimmung mit der letzteren Angabe habe ich gefunden, daß die Fähigkeit der Haut zur katalytischen Wasserabspaltung durch jede Art von Gerbung immerhin geschwächt wird. Ich habe die Versuche in umgekehrter Richtung angestellt wie Wood, indem neben Hautpulver verschiedene Ledersorten mit dem schon früher erwähnten grünen Chromisulfat behandelt wurden. Sämisch- und aldehydgares Hautpulver wurden in bekannter Weise dargestellt, eine weitere Portion Hautpulver wurde mit demselben Gewicht Tannin in wässriger Lösung 6 Tage lang behandelt, und schließlich wurde noch ein Stück lohbares Vacheleder feingeraspelt. Um etwaige wasserlösliche Substanzen zu entfernen, wurden alle 4 Proben zunächst 6 Tage lang in reines Wasser gelegt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Hierauf wurde je 1 g in der schon früher beschriebenen Weise mit 50 ccm Chromisulfatlösung behandelt. Die erhaltenen Resultate folgen nachstehend.

	W. B. des unchromierten Hautpulvers	Farbe des chromierten Hautpulvers	Aschen- gehalt der Trocken- substanz
Hautpulver	—	tief grünblau	7,70%
Sämischgares			
Hautpulver	89,6	schmutzig gelb	6,89%
Aldehydgares			
Hautpulver	62,0	hell grünblau	7,14%
Tanningares			
Hautpulver	48,8	schmutzig grünblau	3,09%
Lohgares Leder	57,9	„ grüngrau	3,14%

Beim sämisch- und aldehydgaren Leder kann der geringe Gerbstoffgehalt vernachlässigt werden, beim tannin- und lohgaaren Leder ist dagegen zu berücksichtigen, daß die Trockensubstanz nur zu etwa 60% aus Haut besteht. Aber auch, wenn man dies in Betracht zieht, ist die Aufnahmefähigkeit für das Chromsalz in allen Fällen vermindert worden.

Auf Grund der seitherigen Ausführungen wird sich über die Einbadchromgerbung folgendes sagen lassen. Die Mitwirkung des Wassers ist unentbehrlich. Die Fällung des Chromsalzes ist kein chemischer Prozeß, sie ist aber auch keine Kolloidfällung. Vielmehr kommt sie in der Weise zustande, daß die Haut aus dem in Lösung befindlichen basischen Chromsalz katalytisch Wasser abspaltet und das so entstandene, in Wasser schwer lösliche Anhydrid auf sich niederschlägt. Außerdem nimmt sie auch freie Säure auf, welche sie wahrscheinlich schon beim Lagern wieder teilweise abspaltet, doch ist es vorteilhaft, jene Säure zum größeren Teil durch schwache Alkalien zu beseitigen. Der Entsäuerung folgt alsdann eine chemische Reaktion zwischen einem Teil des gefällten Anhydrids und Hautmolekülen. Die Reaktion ist aufzufassen als eine durch Kondensationsprozesse veranlaßte Komplexbildung.

Die Verhältnisse der praktischen Alaungerbung lassen sich durch Hautpulversuche schwer nachahmen, weil in der Regel die nassen Häute direkt mit festem Alaun und Kochsalz eingegeben werden. Es ist bekannt, daß das frisch bereitete, alaungare Leder durch überschüssiges Wasser so gut wie vollständig entgerbt wird. Dasselbe ist aber, wie oben gezeigt wurde, auch bei frischem Chromleder nicht ausgeschlossen, solange das gefällte Chromisulfat neutral ist. Es ist weiter bekannt, daß das alaungare Leder beim Lagern, wenn auch nur sehr langsam, wasserbeständiger wird. Reimer<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß die Haut aus einer Alaunlösung nur neutrales oder basisches Aluminiumsulfat aufnimmt, das Kaliumsulfat aber zurückläßt. Schließlich meint Körner<sup>1)</sup>, daß das Kochsalz lediglich durch seine wasserentziehende Kraft die Gerbung beschleunigt. Alle diese Momente stehen im Einklang mit der Annahme, daß die Alaungerbung ein völliges Analogon der Chromgerbung ist, und daß die weniger günstigen Resultate der ersteren lediglich auf die geringere Neigung der Aluminiumsalze zur Hydrolyse und Komplexbildung zurückzuführen sind.

#### Zusammenfassung.

Wie immer bei derartigen Untersuchungen haben sich auch im Verlaufe der vorliegenden stets neue, der Aufklärung bedürftige Gesichtspunkte ergeben. Auch am Schlusse derselben sind noch viele Fragen offen, und die Erforschung der Gerbevorgänge vom chemischen Standpunkt aus steckt noch in den Anfängen. Auf Grund des bis jetzt vorliegenden experimentellen Materials habe ich mir die folgende Anschauung gebildet.

#### Physikalische Eigenschaften der tierischen Haut.

Wie alle Körper mit großer Oberfläche vermag auch die Haut Kolloide zu adsorbieren, ohne daß deren chemische Natur irgendwie verändert würde. Außerdem zeichnet sich aber die Haut vor allen anderen Faserstoffen durch ihr Vermögen der katalytischen Wasserabspaltung aus, sie ist fähig, gewisse sauerstoffhaltige Körper, auch gelöste, in Anhydroderivate überzuführen. Im letzteren Falle sind die Anhydroderivate häufig in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich, oder unlöslich,

<sup>69)</sup> Collegium 1908, 269.

<sup>70)</sup> Collegium 1906, 303.

so daß sie sich unmittelbar nach ihrer Entstehung auf die Hautfaser niederschlagen.

#### Chemische Eigenschaften der tierischen Haut.

Die Haut ist ein hochmolekularer, amphoterer Körper, sie enthält stickstoffhaltige, basische Gruppen und saure Hydroxylgruppen. Die ersteren sind die reaktionsfähigeren, so daß die Haut vorwiegend alkalisch reagiert. Ihre Alkalinität ist — auf gleiche Gewichtsmengen bezogen — ungefähr ebenso stark wie diejenige der Wolle und mehr als doppelt so stark wie diejenige der Seide. Die basischen Gruppen sind die Ursache für die Unbeständigkeit der tierischen Haut, sie bilden die Angriffspunkte für die Fäulnisbakterien bei Gegenwart von kaltem Wasser und für das heiße Wasser bei der Leimbildung. Auf Grund der basischen Atomgruppen vermag die Haut mit Säuren Salze zu bilden und mit sauerstoffhaltigen Substanzen ähnliche Oxydations- und Kondensationsprozesse einzugehen wie die übrigen Aminoskörper. Auch die sauren Atomgruppen können mit sauerstoffhaltigen Substanzen, wie Säureanhydriden, Lactonen usw. unter Wasseraustritt in Reaktion treten.

#### Gerbmaterial und Gerbstoff.

Man hat zu unterscheiden zwischen dem Gerbmaterial, dem primären und dem sekundären oder eigentlichen Gerbstoff. Das Gerbmaterial enthält neben dem primären Gerbstoff noch andere Substanzen, welche entweder lediglich als Ballast aufzufassen sind oder den Gerbprozeß in irgendeiner Richtung beeinflussen können, ohne für denselben von wesentlicher Bedeutung zu sein. Der primäre Gerbstoff kann auch der eigentliche sein, in verschiedenen Fällen wird er aber zunächst, entweder durch den Luftsauerstoff oder durch das als Lösungsmittel dienende Wasser in den eigentlichen (sekundären) Gerbstoff umgewandelt, und erst dieser reagiert mit der Haut.

#### Physikalische Eigenschaften der Gerbstoffe.

Der eigentliche Gerbstoff darf kein Kolloid sein, weil er sonst nicht ins Innere der Haut eindringen, sondern dieselbe höchstens oberflächlich angerben kann. Formaldehyd und Chinon sind Krystalloide und trotzdem hervorragende Gerbstoffe. Was aber die (oxydierte) Haut aus ihren Lösungen aufnimmt, ist nicht mehr Formaldehyd oder Chinon, sondern im ersteren Fall die Methylen-Gruppe, im letzteren Falle aufgespaltenes Chinon. Die Behauptung K n a p p s, daß jeder Gerbstoff „in der Form, in welcher er von der Haut aufgenommen wird“, amorph sein müsse, kann man daher auch heute noch gelten lassen.

#### Chemische Eigenschaften der Gerbstoffe.

Wenn auch die eigentlichen Gerbstoffe in ihrer chemischen Natur sehr verschieden sind, so zeigen sie doch ein gemeinsames Merkmal: sie enthalten sämtlich reaktionsfähigen Sauerstoff, d. h. Sauerstoffatome, welche gern mit Wasserstoffatomen anderer Verbindungen Wasser bilden. In einigen Fällen sind die betreffenden Sauerstoffatome aktiv, und daher die Gerbstoffe richtige Oxydationsmittel.

#### Definition des Leders.

Leder ist tierische Haut, welche beim Einlegen in Wasser und nachherigen Auftrocknen nicht hart und bleichig wird, sondern weich und geschmeidig bleibt, welche bei Gegenwart von kaltem Wasser nicht fault und beim Kochen mit Wasser keinen Leim liefert.

#### Wesen der Gerbung.

Die echte Gerbung ist in der Hauptsache ein chemischer Prozeß. Auf rein physikalischem Wege, z. B. durch Adsorption eines Kolloids, geht die Haut niemals in Leder über. Andererseits sind aber einleitende physikalische Prozesse, wie Capillarattraktion, Diffusion, Adsorption unentbehrlich, weil die Poren der Haut sehr eng. und daher die inneren Hautmoleküle zunächst mit dem Gerbstoff, auch mit dem gelösten, gar nicht in Berührung sind und daher auch nicht mit ihm chemisch reagieren können. Aus demselben Grunde erfordert der Gerbprozeß Zeit, und spielen sich die physikalischen und chemischen Vorgänge nebeneinander ab; die äußeren Hautpartien können schon den physikalischen und chemischen Teil der Gerbung hinter sich haben, während die inneren noch vollkommen intakt sind. Die Gerbung wird immer schwieriger, je mehr sie sich ihrem Ende nähert, deshalb ist sie in der Praxis wohl auch niemals eine vollständige, auch ein technisch einwandfreies Leder kann noch eine gewisse Menge ungegerbte Hautteilchen enthalten. Der chemische Teil der Gerbung besteht in einer durch Kondensationsprozesse veranlaßten Komplexbildung. Zu dem austretenden Wasser liefert die Haut den Wasserstoff, der Gerbstoff den Sauerstoff.

#### Pseudogerbung.

Außer den echten existiert auch eine Pseudogerbung. Sie ist zwar auch kein rein physikalischer Vorgang, aber die chemische Natur der Haut wird dabei nicht verändert. Vielmehr wirkt letztere nur katalytisch, als wasserentziehendes Mittel, indem sie den Pseudogerbstoff in amorphe Anhydroderivate umwandelt und letztere auf sich niederschlägt. Erfolgt der Niederschlag aus wässriger Lösung, wie bei der Tannin- und Phlobaphengerbung, so ist der Prozeß umkehrbar, indem bei intensiver Einwirkung von reinem Wasser der auf der Haut abgelagerte sekundäre Pseudogerbstoff in den primären zurückverwandelt wird und wieder in Lösung geht. Dabei bleibt unveränderte, in Leim überführbare Haut zurück, so daß derartiges Pseudoleder der oben gegebenen Definition nicht entspricht. Erfolgt die Pseudogerbung aus alkoholischer Lösung oder ohne Lösungsmittel, wie bei der die Sämischerbung begleitenden Lactongerbung, so kann der Niederschlag in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich sein und so fest auf der Hautfaser haften, daß er beim Kochen mit Wasser die Geschwindigkeit der Leimbildung beeinträchtigt. Aber auch derartiges Pseudoleder wird der obigen Definition nicht gerecht, indem es nach dem Einlegen in Wasser und nachherigem Auftrocknen hart und bleichig erscheint. Infolge einer nachträglichen chemischen Reaktion zwischen der Haut und dem gefällten Pseudogerbstoff kann die Pseudogerbung ganz oder

teilweise in eine echte Gerbung übergehen, wie beim Chromleder.

#### Die einzelnen Gerbearten.

Das Gerbmateriale für die Sämischgerbung ist ein saurer Dorschlebertran, der primäre Gerbstoff eine stark ungesättigte Fettsäure, der sekundäre ein Peroxyd dieser Fettsäure. Die Mitwirkung der Luft ist notwendig, das Licht wirkt beschleunigend. Neben der eigentlichen findet in geringerem oder größerem Maßstab eine Pseudogerbung statt, die aber auf das fertige Produkt ohne wesentlichen Einfluß ist. Der primäre Pseudogerbstoff besteht aus Oxysäuren, entstanden durch Umlagerung überschüssiger Peroxyde, der sekundäre aus Lactonen.

Bei der Aldehydgerbung fungiert der Formaldehyd gleichzeitig als primärer und als eigentlicher Gerbstoff. Als Lösungsmittel dient in der Praxis Wasser, doch sind auch andere Lösungsmittel verwendbar. Luft und Licht scheinen ohne wesentlichen Einfluß zu sein, eine Pseudogerbung findet nicht statt.

Bei der vegetabilischen Gerbung dienen als Gerbmateriale Rinden, Hölzer, Blätter usw. Die Zahl der Ballaststoffe wird durch die Anwendung des Wassers als Lösungsmittel eingeschränkt, neben den Gerbstoffen gehen Kohlenhydrate und Körper unbekannter Natur in Lösung. Der Gerbeprozess setzt sich aus einer echten und aus einer Pseudogerbung zusammen, die letztere wiegt vor. Der primäre Gerbstoff besteht aus o- oder p-Polyphenolen, der sekundäre aus Chinonen, der primäre Pseudogerbstoff aus Phlobaphenen. Für beide Gerbearten ist die Mitwirkung des Wassers notwendig, Luft und Licht begünstigen die echte Gerbung beträchtlich.

Die Mineralgerbung ist in ihrem ersten Stadium eine Pseudogerbung. Als primäre Gerbstoffe fungieren neutrale, als sekundäre basische Salze von Sesquioxiden, die Mitwirkung des Wassers ist daher unerlässlich, wogegen Luft und Licht ohne Einfluß sind. Kochsalz und Kaliumsulfat sind wahrscheinlich nicht lediglich als Ballaststoffe aufzufassen, sie dürften vielmehr die Wasserabspaltung aus dem hydrolytisch gespaltenen Salz beschleunigen. Die Pseudogerbung geht allmählich in eine echte Gerbung über, bei der Chromgerbung ungleich rascher als bei der Alaungerbung. [A. 159.]

In dem Aufsatz von W. Fahrion ist zu lesen: S. 2084 linke Spalte Zeile 28 v. u. Jakagimura statt Jakagimra, S. 2092 rechte Spalte Zeile 31 v. u. fetten statt Fetten, ferner sind auf S. 2094 rechte Spalte Zeile 17 u. 18 v. o. die Formeln zu vertauschen.

## Die Abfassung der Patentschriften<sup>1)</sup>.

Von J. ROSENBERG.

Eingeg. 17./7. 1909.

Ist es dem Erfinder gelungen, den nachgesuchten Patentschutz zu erlangen, so tritt dies der Öffentlichkeit gegenüber durch die Bekanntmachung über die Erteilung des Patentbeschlusses und Ausgabe der

Patentschrift in die Erscheinung. Der Inhalt der Patentschrift kennzeichnet die Grenzen des Gebietes, welches dem Erfinder zur ausschließlichen Benutzung überlassen bleibt.

Die Patentschrift besteht nun bekanntlich aus drei Teilen: der Bezeichnung des Patentbeschlusses, der Beschreibung und dem Patentanspruch. Auf die Bedeutung von Titel und Anspruch des Patentbeschlusses soll hier nicht eingegangen werden; die folgenden Erörterungen sollen sich vielmehr nur mit der Beschreibung selbst beschäftigen.

Nach den Bestimmungen des § 20 des Patentgesetzes muß gleichzeitig mit dem Antrag auf Erteilung des Patentbeschlusses eine Anlage eingereicht werden, in welcher die Erfindung dergestalt beschrieben ist, daß danach ihre Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint. Diese Beschreibung liegt im Falle der Erteilung des nachgesuchten Patentbeschlusses der späteren Patentschrift zugrunde. An die durch diese Vorschrift bedingte knappe Form hält man sich aber nicht, und dies mit Recht; denn die Beschreibung besitzt für die Beurteilung der Grenzen der geschützten Erfindung eine sehr erhebliche Bedeutung.

Der Beschreibung fällt nicht nur die Aufgabe zu, zu beweisen, daß eine neue Erfindung vorliegt, sondern sie soll auch die Mittel an die Hand geben, ihre Grenzen leicht festlegen zu können. Aus ersterer Aufgabe ergibt sich, daß man in den meisten Fällen, bevor man zur Darlegung der eigentlichen Erfindung übergeht, die Verhältnisse auf dem einschlägigen Gebiete, wie sie vor der Erfindung lagen, kurz zu schildern pflegt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, das Neue gegenüber dem Alten abzuheben und in den Vordergrund treten zu lassen. Zur Erfüllung der zweiten Aufgabe ist es in erster Reihe erforderlich, daß in der Beschreibung die Mittel gekennzeichnet werden, welche zur Erreichung des gesteckten Zieles notwendig sind. Unter allen Umständen wird man von der Beschreibung verlangen, daß sie die Ausführung der Erfindung durch andere Sachverständige ohne eigene erfinderische Tätigkeit ermöglicht; oder mit anderen Worten: daß die Beschreibung vollständig und klar ist. Um ein Recht aus einem Patente herzuleiten, ist die wahrheitsgetreue Darlegung der beanspruchten Erfindung unbedingte Voraussetzung. Das wichtige öffentliche Interesse an einer wahren und erschöpfenden Beschreibung macht es den patenterteilenden Behörden zur dringendsten Aufgabe, die Patentbeschreibung nach dieser Richtung hin aufs sorgfältigste zu prüfen. Trotz der gekennzeichneten Bedingungen, die an die Abfassung der Patentbeschreibung zu stellen sind, wird man aber immerhin darauf dringen müssen, daß die Beschreibung nicht zu weitläufig, sondern bestimmt und knapp sei und namentlich alles überflüssige, nicht streng zur Erfindung gehörige Material vermeide. In der einschlägigen Literatur finden sich vielfach Vorschläge für die Abfassung von Patentschriften; es ist aber klar, daß sich hierfür allgemein geltende Bestimmungen überhaupt nicht aufstellen lassen.

In neuerer Zeit dürfte sich nun vielfach in Fachkreisen die Erkenntnis herausgebildet haben, daß die Patentschriften, namentlich soweit Erfindungen auf chemischem Gebiete in Betracht

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten auf der XXII. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Frankfurt a. M.