

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 257—264

Aufsatzteil

1. Juni 1915

Die Gerbereichemie 1914.

Von Dr. W. FAHRIOU.

(Eingeg. 11./4. 1915.)

Die Gerberei ist eine der wenigen Industrien, für welche die Kriegszeit eine Zeit der Hochkonjunktur bildet. Nicht nur wird dem Lederfabrikanten jedes Quantum fertigen Sohl- und Oberleders zu guten Preisen abgenommen, die Regierung nimmt ihm auch noch die Sorge um das Rohmaterial, wenigstens teilweise, ab, indem sie das deutsche Gefälle an Häuten mit Beschlag belegt und nach Maßgabe der Militärlieferungen an die einzelnen Fabrikanten verteilt. Andererseits hat natürlich die Einfuhr von Häuten und Gerbstoffen nahezu aufgehört, die Eichenrinde ist wieder zu Ehren gekommen, und die deutschen Extraktfabrikanten erzeugen in Ermangelung von Quebrachholz Eichenholzextrakt.

Im letzten Jahresbericht wurde dargelegt, welcher wohlthätigen Einfluß die Gründung des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker auf die Entwicklung der Gerbereichemie ausgeübt hat. Seit Kriegsausbruch hat natürlich der Verkehr der einzelnen Sektionen aufgehört, die englische Sektion läßt seit Anfang dieses Jahres ein eigenes Organ erscheinen, und man darf gespannt sein, wie sich die Verhältnisse nach Beendigung des Krieges gestalten werden.

Die Deutsche Gerberschule in Freiberg (Sachsen) konnte im verflossenen Jahre ihr 25 jähriges Bestehen feiern.

Von neuen Büchern sind folgende zu nennen:

Procter, Stiasny und Brumwell, Taschenbuch für Gerbereichemiker und Lederfabrikanten. Deutsch von Josef Jettmar. Verlag Th. Steinkopff, Dresden¹⁾.

Georg Grasser, Handbuch für gerbereichemische Laboratorien. Verlag Schulze & Co., Leipzig²⁾.

Hermann Zeidler, Die moderne Lederfabrikation. Ein praktischer Wegweiser durch das Gesamtgebiet der Gerberei, Band 16 der Sammlung von Hilfs- und Lehrbüchern für das gesamte deutsche Handwerk und Gewerbe „Die Werkstatt“. Verlag B. Fr. Vogt, Leipzig.

J. T. Wood, Das Entkalken und Beizen der Häute und Felle. Deutsch von Josef Jettmar. Verlag Jul. Springer, Berlin³⁾.

Josef Jettmar, Kombinationsgerbungen der Loh-, Weiß- und Sämischerberei. Verlag Jul. Springer, Berlin⁴⁾.

I. Die tierische Haut.

Im letzten Bericht wurde auf die Kostspieligkeit der tierischen Haut als Rohmaterial der Lederfabrikation hingewiesen. Es leuchtet ein, daß es aus diesem Grunde nicht nur im Interesse der Gerber, sondern auch in demjenigen der allgemeinen Volkswirtschaft liegt, daß die Häute möglichst gesund und unbeschädigt in die Gerbereien gelangen. Dies ist aber häufig nicht der Fall, und Jahr für Jahr gehen durch Hautschäden große Summen verloren. Abgesehen von augenfälligen Beschädigungen durch Schnitte beim Abziehen, durch Brandzeichen u. dgl. hat die Rinderhaut auch eine Anzahl von Insekten zu Feinden. In Amerika wurde z. B. berechnet, daß eine bestimmte Zecke, *Ixodes ricinus*, bis heute an den Rinderhäuten einen Schaden von 800 Millionen M angerichtet hat. In den europäischen Staaten ist es hauptsächlich die *Dasselfliege*, *Hypoderma bovis*, welche die Rinderhäute schädigt. Ihre Biologie ist noch nicht vollständig erforscht, man glaubte

früher, daß sie ihre Eier direkt in die Haut der Tiere ablege, heute nimmt man an, daß diese Eier mit der Nahrung in den Verdauungskanal gelangen, und daß die ausgeschlüpften Larven innerhalb des Tierkörpers ihre Entwicklung durchmachen. Jedenfalls finden sich diese Larven, Engerlinge genannt, in einem bestimmten Stadium innerhalb der Haut und treten durch diese ans Tageslicht. Die dadurch erzeugten „Dasselbeulen“ verursachen ganz beträchtliche Hautschäden, die z. B. in England auf 5 Millionen M jährlich geschätzt werden. Es haben sich daher innerhalb der einzelnen Länder Ausschüsse zur Bekämpfung der Dasselfliege gebildet. In Deutschland (besonders in Oldenburg und Mecklenburg) hat man mit der mechanischen Entfernung der Larven (Abdasseln) gute Erfahrungen gemacht, die französische Kommission empfahl die Tötung der Larven, zuerst durch Einspritzen von Jodlösung, später durch eine erhitzte Stricknadel.

E. Andreis⁵⁾ wünscht eine internationale Kommission zur Verbesserung der Gewinnungsmethoden der Häute. Eine derartige Kommission besteht schon für die Konservierung und Desinfektion von Häuten und Fellen, sie hat im letzten Jahre ihren zweiten Bericht erstattet⁶⁾. Das Wesentliche über die Salzflecken- und die Milzbrandfrage wurde schon in dem Bericht für 1913 mitgeteilt. Die Arbeiten von G. Abt (Assistent am Pasteur-Institut) über diese beiden Fragen sind nunmehr auch in deutscher Übersetzung erschienen⁷⁾, die bakteriologischen Untersuchungen über die Salzflecken sind noch nicht abgeschlossen. Romana und Baldracco⁸⁾ konnten durch Versuche nachweisen, daß eine Hauptursache der Salzflecken Unreinigkeiten der Haut sind, und daß die Flecken daher zumeist nicht auftreten, wenn die Häute vor dem Salzen gründlich gewaschen werden. Sie untersuchen auch die Wirkung verschiedener Zusätze zum Salz, 1% Fluornatrium gab die besten Resultate. M. C. Lamb⁹⁾ analysierte eine salzige Erde, mit welcher gewisse indische Häute vor dem Versand zum Zweck der Konservierung bestrichen werden. Sie besteht in der Hauptsache aus Natriumsulfat, enthält aber auch viel Chlornatrium.

Beim Kochen mit Wasser geht die tierische Haut bekanntlich in Gelatine über. H. R. Procter¹⁰⁾ hat interessante Versuche über das Gleichgewicht zwischen Gelatine und verdünnter Salzsäure angestellt. Er kam zu dem Resultat, daß beide ein richtiges Salz zu bilden vermögen, daß die ganzen Verhältnisse durch die Ionisationshypothese vollständig zu erklären, und daß daher andere komplizierte Theorien überflüssig sind. Für das Molekulargewicht der Gelatine fand er den Wert 839. [Es mag hierzu erwähnt sein, daß ich seinerzeit bei Versuchen über die Chinongerbung für die tierische Haut Molekulargewichte von etwa 2100—2300 ermittelte. — D. Ref.]

Daß die tierische Haut außer zu Leder auch noch zu anderen Gegenständen verarbeitet wird, sehen die Gerber naturgemäß nicht gern. Ein Artikel belehrt über die Herstellung von Riemscheiben aus Rohhaut¹¹⁾.

II. Vorbereitende Operationen.

Über das Äschen und Enthaaen ist im letzten Jahre ziemlich viel veröffentlicht worden, an erster Stelle

⁵⁾ Collegium 1914, 178; nach The Leather Trades Review.

⁶⁾ Collegium 1914, 267.

⁷⁾ Collegium 1914, 65, 130, 277; Angew. Chem. **27**, II, 296, 736 [1914].

⁸⁾ Collegium 1914, 517.

⁹⁾ Collegium 1914, 357; Angew. Chem. **27**, II, 736 [1914].

¹⁰⁾ Collegium 1914, 457.

¹¹⁾ Collegium 1914, 62; nach: The Leather World.

¹⁾ Angew. Chem. **27**, III, 445 [1914].

²⁾ Angew. Chem. **27**, III, 751 [1914].

³⁾ Angew. Chem. **27**, III, 646 [1914].

⁴⁾ Angew. Chem. **27**, III, 231 [1914].

sei ein Artikel von W. Eitner¹²⁾ erwähnt. Beim Sohlleder ist nur eine Haarlockerung, d. h. eine Entfernung der auf der Oberhaut sitzenden Schleimschicht notwendig, beim Oberleder dagegen auch eine Hautlockerung, d. h. die Entfernung der zwischen den Hautfasern eingelagerten Inter-cellularsubstanz. Beim Schwitzverfahren wird die Schleimschicht durch die Tätigkeit von Bakterien nur verflüssigt, durch Kalk und Schwefelalkalien wird sie gelöst. Die Anwendung des Schwitzverfahrens hat in Europa mehr und mehr abgenommen, dagegen kommt es neuerdings in Amerika wieder zu Ehren. Dabei wird die Luft nicht mehr abgehalten, und die Temperatur durch Wasserdampf und zerstäubtes Wasser genau geregelt. Polysulfide wirken weniger schwellend als Monosulfide, daher die Auflösung von Schwefelblumen in der Schwefelnatriumlösung (vgl. Griffith 1913). A. Rogers¹³⁾ bemängelt beim Schwitzverfahren, daß der Moment, in welchem die haarlockernde Wirkung der Bakterien beendet ist, und ihre fäulnis-erregende, den Narben schädigende Wirkung einsetzt, nicht immer genau zu erkennen ist. Die Behauptung, daß im Kalkächer auch ein großer Überschuß an Kalk wegen dessen geringer Wasserlöslichkeit unschädlich sei, hält Rogers nicht für richtig, es kann vielmehr dadurch eine Schädigung der Haut eintreten. Ferner bekämpft er die Meinung, daß man unbedingt zuerst einen alten, Fäulnisbakterien enthaltenden Äscher verwenden solle, vielmehr nimmt man am besten zunächst einen wenige Tage alten und dann einen ganz frischen Äscher. Letzterer löst allerdings mehr Hautsubstanz als ein gebrauchter, in welchem die gelöste Haut wie ein Schutzkolloid wirkt. Die Haut erreicht die maximale Gewichtszunahme am vierten, 80% davon schon am ersten Tage. Die Gewichtszunahme durch Wasser und diejenige durch Kalk stehen in keinem bestimmten Verhältnis zueinander, die Hauptmenge des Kalks wird erst nach dem zweiten Tage aufgenommen. Vom Hautfett gehen nur 75% in Kalkseife über, nach 24 Stunden hört die Verseifung überhaupt auf. Für kombinierte Äscher genügen 20% des Kalks an Schwefelnatrium, und zwar muß letzteres vor dem Ablösen des Kalks zugesetzt werden, weil es auf gekalktes Haar überhaupt nicht wirkt. Gut bewährt hat sich auch ein Gemisch von Schwefelnatrium mit $\frac{1}{4}$ Chlorcalcium (vgl. Giusiana 1913). M. F. Innes¹⁴⁾ gab Winke für die Anstellung der Kalk-Arsenikschwöde. Hier soll das Schwefelarsen erst nach völligem Ablösen des Kalks zugefügt werden, weil sonst SH-Ionen verloren gehen. Das Arsen selbst ist ganz wirkungslos. J. T. Wood¹⁵⁾ berichtet über die Fortschritte in der Äscherkontrolle (vgl. a. 1913). Hohen Wert legt er den neuen Arbeiten Procters (s. unter I.) über die Einwirkung der Salzsäure auf Gelatine bei, welche auch über die Ursachen der Schwellung neues Licht verbreiten. Demnach bildet die Haut mit Basen und Säuren ionisierbare Salze. Die Hationen haben das Bestreben, in die Außenflüssigkeit zu wandern, da sie aber wegen ihres festen Zustandes unbeweglich sind, so tritt umgekehrt Wasser in das System ein und übt einen Druck aus, der die Ursache der Schwellung ist. Ein Artikel von G. Powarnin¹⁶⁾ über die Blößenquellung in Gegenwart von Wasserstoffionen ist vorwiegend physikalischen, bzw. mathematischen Inhalts und läßt sich auszugsweise nicht wiedergeben.

Blockey und Mehd¹⁷⁾, sowie McCandlish und Wilson¹⁸⁾ polemisierten erneut (vgl. 1913) über die Bestimmung der Alkalisulfide in Äscherbrühen, die letzteren empfehlen zur Fällung anstatt Zinksulfat Kupfersulfat (+ Schwefelsäure), im Filtrat wird das überschüssige Kupfer durch Ammoniak colorimetrisch bestimmt.

H. R. Procter¹⁹⁾ äußerte sich über die rationelle Entkalkung der Häute. Jede Säure ist verwendbar,

wenn man einen Überschuß vermeidet. Andernfalls muß die schwellende Wirkung durch Zusatz eines Neutralsalzes verhindert werden. Zu empfehlen ist die kombinierte Einwirkung der Schwefelsäure und einer organischen Säure, als Desinficiens kann man etwas Carbonsäure, Borsäure oder Sublimat zusetzen. Der Säuregehalt der Lösung sollte ständig kontrolliert werden, ebenso der in Lösung gehende Kalk, weil er die schwellende Wirkung der Säure vermindert.

P. Schneider²⁰⁾ entkalkt und beizt mit einem sauren Salz, z. B. Kaliumbisulfat, in Kombination mit Kochsalz, Borsäure und Zucker. O. Röhm²¹⁾ erhielt ein Patent auf das Enthaaen und Reinmachen von Fellen durch Pankreastryptase. G. Eberle²²⁾ ersetzt den Hundekot durch Auszüge aus verschiedenen Organen: Galle, Leber, Milz usw., welche tryptische oder fettspaltende Fermente liefern, in Kombination mit organischen Aminosäuren, welche gleichzeitig Kalk, Fett und Kalkseifen zu lösen vermögen. E. d'Huart²³⁾ schlägt an Stelle von faulendem Harn die Salze der Glycerinphosphorsäure als Beizmittel vor.

Das Beizen mit Taubenmist ist nach Versuchen von H. G. Bennett²⁴⁾ ein leichter Fäulnisvorgang. Es findet zuerst eine rasch zunehmende saure, später eine alkalische Gärung statt. Gegen Phenolphthalein reagieren frische Brühen sauer, gebrauchte alkalisch, gegen Methylorange reagieren beide alkalisch. Säurebildung und Kalkdiffusion wirken einander entgegen. Die Brühen lassen sich kontrollieren durch Titrieren des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure unter Anwendung der beiden oben genannten Indikatoren.

III. Lohgerbung.

Auch M. Nierenstein²⁵⁾ gibt nunmehr zu, daß das Tanninmolekül Glucose enthält. Nach Demselben²⁶⁾ gibt es für die Entstehung der zumeist aus Ellagsäure bestehenden Blume (vgl. Päßler und Hoffmann, 1913) vier verschiedene Ursachen, nämlich 1. Oxydation des Kerns des Gerbsäuremoleküls. 2. Hydrolyse von Ellagsäureglucosiden. 3. Hydrolyse von der Ellagsäure ähnlichen Körpern zu Ellagsäure und Gallussäure. 4. Enzymwirkung auf den Kern der Luteosäure. Die letzte Bildungsweise trifft für die Knoppeln zu, deren Gerbsäure zunächst in Luteosäure und dann in Ellagsäure umgewandelt wird. Da aber das Ferment durch kochendes Wasser zerstört wird, so bildet sich die Blume nur in kalt bereiteten Knoppeln auszügen. E. Stiasny²⁷⁾ hat die Reaktionen zur Unterscheidung der verschiedenen pflanzlichen Gerbstoffe in ein übersichtliches System gebracht. Gemäß ihrem Verhalten bei der Formaldehydprobe werden die Gerbstoffe in 3 Hauptgruppen und gemäß ihrem weiteren Verhalten jede Hauptgruppe wieder in 2 Untergruppen eingeteilt. Stiasny meint, es sei heute in 90 von 100 Fällen möglich, einen Gerbextrakt zu identifizieren. Mit den Molybdänzahlen erhielt er keine so günstigen Resultate wie Lauffmann (1913), ein stark sulfittierter Quebrachoextrakt kann 20% Mangroveextrakt enthalten, ohne daß seine Molybdänzahl die zulässige Grenze überschreitet. Auch R. Lauffmann²⁸⁾ schrieb einen ausführlichen Artikel über die Fortschritte in der Untersuchung und Prüfung der Gerbstoffextrakte. Seine Einteilung ist eine etwas andere als diejenige Stiasnys. Er hofft, daß die Methoden bald so weit ausgebaut sein werden, daß die Fälschungen verschwinden. Van Gijn und van der Waerden (1913) haben in den verschiedenen pflanzlichen Gerbstoffen sehr verschiedene Gehalte an Pentosen und Methylpentosen gefunden. Zur Bestimmung wer-

²⁰⁾ D. R. P. 268 236, 268 994; Angew. Chem. **27**, II, 103, 216 [1914].

²¹⁾ D. R. P. 268 873; Angew. Chem. **27**, II, 103 [1914].

²²⁾ Franz. Pat. 405 597; Collegium 1914, 66, 174.

²³⁾ D. R. P. 271 984; Collegium 1914, 337.

²⁴⁾ Collegium 1914, 176; nach: The Leather Trades Review.

²⁵⁾ Ber. **47**, 891 [1914].

²⁶⁾ Collegium 1914, 464; nach: The Leather World.

²⁷⁾ Collegium 1914, 1, 76; Angew. Chem. **27**, II, 343 [1914].

²⁸⁾ Ledertechn. Rundschau **6**, 33 [1914]; Collegium 1914, 211, 455; Angew. Chem. **27**, II, 327 [1914]. Abzüge des Originalartikels sind zum Preise von 1 M vom Vf. zu beziehen.

¹²⁾ Collegium 1914, 254; nach: Der Gerber.

¹³⁾ Collegium 1914, 248, 671; Angew. Chem. **27**, II, 454 [1914].

¹⁴⁾ Collegium 1914, 628, 629; nach J. Soc. Chem. Ind.

¹⁵⁾ Collegium 1914, 305; vgl. a. The Leather Trades Year Book 1914, 154.

¹⁶⁾ Collegium 1914, 659.

¹⁷⁾ Collegium 1914, 73; Angew. Chem. **27**, II, 327 [1914].

¹⁸⁾ Collegium 1914, 559; nach J. Am. Leath. Chem. Assoc.

¹⁹⁾ Collegium 1914, 59; nach J. Am. Leath. Chem. Assoc.

den die betreffenden Extrakte mit 12%iger Salzsäure destilliert, wobei die Pentosen Furfurol, die Methylpentosen Methylfurfurol liefern. Beide werden im Destillat durch Phloroglucin gefällt, der Niederschlag ist im ersten Falle schwarz und in warmem 96%igem Alkohol löslich, im zweiten rot und in Alkohol unlöslich. Aus seinem Gewicht kann auf den Gehalt an Pentosen und Methylpentosen rückwärts geschlossen werden. In Quebrachoextrakten wurden keine Pentosen und nur Spuren von Methylpentosen, dagegen in den Mangroveextrakten beträchtliche Mengen von Methylpentosen gefunden. G. A. Kerr²⁹⁾ schlug dieselbe Methode, ohne Wägung des Niederschlags, zur qualitativen Unterscheidung der Gerbstoffe vor. Er gibt an, daß das Destillat auf Zusatz von Phloroglucin bei Mangrove eine tiefgelbe, dann orange Färbung und schließlich einen braunen Niederschlag, bei Quebracho, Kastanie und Hemlock eine gelbe, dann grüne, dann bläuliche Färbung und einen schwarzen Niederschlag gebe, und daß 5% Mangrove noch erkennbar seien. Reed und Schubert³⁰⁾ fanden die Methode von van Gijn-van der Waerden (s. oben) nicht zuverlässig. Das Resultat hänge sehr von der Art und Weise der Auslaugung ab, die Verbindungen, welche Methylfurfurol liefern, seien anscheinend leichter auszulaugen als diejenigen, welche Furfurol liefern. Ferner können unter Druck die Methylpentosen in Pentosen übergehen. Auch W. Möller³¹⁾ spricht sich abfällig über die Methode von van Gijn aus. Er glaubt, daß schon beim Extrahieren der Gerbmaterien und noch mehr bei der chemischen Behandlung der Extrakte die Pentosen und Methylpentosen Furfurol bzw. Methylfurfurol liefern, und daß die letzteren sich dann beim Eindicken der Auszüge verflüchtigen, das Furfurol wegen seines um 20° niedrigeren Siedepunktes zuerst. Aber eine sichere Unterscheidung von Quebracho- und Mangroveextrakt sei auf diesem Wege nicht möglich. Indessen weisen van Gijn und van der Waerden³²⁾ alle Einwände gegen ihre Methode zurück, nachdem sie bei einer Nachprüfung ihre früheren Resultate bestätigt fanden. Mangroverinde, unter verschiedenen Drucken extrahiert, gab niemals Furfurol, und auch sulfitierte Quebrachoextrakte gaben kein Methylfurfurol. 10% Mangrove sind immer nachzuweisen. Andererseits wird zugegeben, daß die Gehalte der Rinden und der Extrakte verschieden, weil die Furfurol liefernden Substanzen schwerer löslich sind.

Die Löslichkeitsprobe mittels Amylalkohol kann nach Turnbull³³⁾ dazu dienen, einen Kastanienholzextrakt als rein zu erweisen, dagegen nicht zum Nachweis, ob und welche Verfälschungen der Extrakt enthält.

Appelius und Schmidt³⁴⁾ haben das Verhalten der Pflanzengerbstoffe gegen Cinchoninsulfat studiert. Reine Pyrogallolgerbstoffe und der größte Teil der Brenzcatechingerbstoffe geben überhaupt keinen Niederschlag, der Rest gibt in der Kälte einen solchen, der sich aber beim Erwärmen wieder auflöst. Nur bei sulfitierten Quebrachoextrakten kann der Fall eintreten, daß ein Teil des Niederschlags auch beim Erwärmen ungelöst bleibt. Wenn man aber derartige Extrakte mit Salzsäure erwärmt und das Filtrat prüft, so löst sich auch hier der Niederschlag beim Erwärmen wieder auf. Nach der Prüfung ergeben die Pyrogallolgerbstoffe eine hell goldgelbe, die Brenzcatechingerbstoffe eine dunkel rotbraune Lösung.

V. Kubelka³⁵⁾ hat erneut die refraktometrischen Äquivalente der verschiedenen Gerbstoffe ermittelt und geringere Differenzen gefunden als frühere Autoren. Die Extraktionstemperatur war im allgemeinen ohne Einfluß, ebenso langes Stehen der Lösungen an der Luft.

(Forts. folgt.)

Gerichtliche und patentamtliche Entscheidungen, Gesetze, Verordnungen, Bekanntmachungen, Verträge, Statistiken usw. auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes im Jahre 1913.

Zusammengestellt von

HANS TH. BUCHERER.

(Schluß v. S. 255.)

13. Entscheidung der Beschwerdeabteilung II vom 29./1. 1913.

Es handelte sich darum, ob für die deutsche Anmeldung einer Erfindung, die nicht in der provisional specification, sondern erst in der complete specification der britischen Anmeldung enthalten war, die Unionspriorität beansprucht werden kann. Die Anmeldung war eingegangen beim Patentamt am 20./3. 1912, und es wurde die Priorität der complete specification der englischen Anmeldung vom 14./7. 1911 beansprucht. Zu bemerken ist, daß die am 16./1. 1911 eingereichte provisional specification eben jenes englischen Patent den fraglichen Erfindungsgedanken nicht enthalten hat. Die Anmeldeabteilung IV lehnte die Anerkennung der Priorität vom 14./7. 1911 ab, weil nach britischem Rechte nur die provisional specification als vorschriftsmäßige Anmeldung im Sinne des Artikels IV des Pariser Unionsvertrages anzusehen sei. Die Anmelderin machte geltend, die Frage der vorschriftsmäßigen Hinterlegung sei nach ausländischem Rechte zu beurteilen, und es komme demnach für die vorliegende Anmeldung nur die Priorität der complete specification vom 14./7. 1911 in Betracht. Die Anmeldeabteilung wies die Anmeldung zurück mit der Begründung, für die Gewährung der Unionspriorität sei nur die erste Anmeldung in einem Vertragsstaat maßgebend. Mithin sei die provisional specification vom 16./1. 1911 maßgebend, in der jedoch das angemeldete Verfahren nicht beschrieben sei. Nach Ansicht der Beschwerdeabteilung kann aber gerade aus diesem Grunde die provisional specification nicht als erste Hinterlegung der Erfindung im Unionsgebiete aufgefaßt werden. Es fragt sich nun, ob die Einreichung einer complete specification als vorschriftsmäßige Hinterlegung der Erfindung angesehen werden kann, und zwar nach britischem Rechte, wobei aber selbstverständlich die Unabhängigkeit der deutschen Behörde von der Rechtsauffassung der ausländischen Behörde zu betonen ist. Nach britischem Rechte gilt als Hinterlegung der Anmeldung die provisional specification nur dann, wenn sie inhaltlich mit der complete specification übereinstimmt. Das deutsche Patentamt hat sich bei Nichtübereinstimmung des Erfindungsinhaltes zwischen provisional specification und complete specification nicht immer gleichmäßig verhalten. Das Patentamt ist neuerdings der Auffassung Lutters beigetreten, wonach die Einreichung einer von der provisional specification inhaltlich abweichenden complete specification für die in letzterer enthaltenen und beanspruchten Erfindungen die Unionspriorität begründet, ohne Rücksicht auf die Maßnahmen des Comptrollers, indem eben nach britischem Rechte die Einreichung der complete specification als vorschriftsmäßige Hinterlegung der in ihr neu hinzugebrachten Erfindungen zu erachten ist. Demnach war im vorliegenden Falle für die Priorität der in Deutschland angemeldeten Erfindung das Datum der Einreichung der complete specification anzuerkennen, und die provisional specification verlor dadurch gegenüber der vorliegenden deutschen Anmeldung die Neuheitschädlichkeit. (S. 36—38.)

14. Entscheidung des österreichischen Patentamtes vom 22./1. 1913, wonach das Prioritätsrecht auf Grund des Artikels IV des Unionsvertrages nur durch die erste Anmeldung der Erfindung in einem Unionsstaate erworben wird. Wie aus den Akten hervorging und auch von der Anmelderin zugestanden wurde, war die französische Patentanmeldung vom 9./8. 1911, deren Priorität in Anspruch genommen wurde, nicht die erste Anmeldung der Erfindung in einem Unionsstaate, sondern es war der französischen die Priorität einer früheren deutschen Anmeldung zuerkannt worden. Da die Prioritätsbestimmung des Artikels IV des Unionsvertrages eine Aus-

²⁹⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 9, 25 [1914]; Collegium 1914, 253; Angew. Chem. 27, II, 327 [1914].

³⁰⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 9, 131 [1914]; Collegium 1914, 253; Angew. Chem. 27, III, 691 [1914].

³¹⁾ Collegium 1914, 485.

³²⁾ Collegium 1914, 711.

³³⁾ Collegium 1914, 1.

³⁴⁾ Collegium 1914, 597, 706; Angew. Chem. 27, II, 691 [1914].

³⁵⁾ Collegium 1914, 150.

Auch die Konstitutionsaufklärung und Synthese von Kephalin, Cuorin und anderen Phosphatiden, sowie von den phosphorfreien Lipoiden, z. B. Cerebron, ist in naher Zukunft zu erwarten.

Des Physiologen harret die interessante Aufgabe, zu untersuchen, wie weit die quantitative und qualitative Verschiedenheit der Lipoiden in einer Zelle, einem Gewebe oder Organ seinen physikalischen Charakter, seine Empfindlichkeit gegen lipoidlösliche Stoffe, wie Anästhetica und freie Alkaloide, gegen Hämolysegifte u. a. beeinflußt. Vergleichende physiologische Untersuchungen bei verschiedenen Tierarten — welche Fülle interessanter Probleme bietet überhaupt noch die vergleichende Physiologie! — könnten beispielsweise die verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Tierarten gegen Nerven- und Blutgifte erklären. Es würde zu weit führen, die zahllosen Einzelprobleme zu erörtern, deren Lösung wir von dem nächsten Vierteljahrhundert biochemischer Forschung noch erwarten dürfen.

Je kleiner das Molekül des unbekannten Stoffes, je größer die für Untersuchungen zur Verfügung stehenden Mengen, desto bestimmter die Hoffnung auf baldige Aufklärung seiner Konstitution.

Da sich die Drüsensekretionsprodukte als ziemlich einfach erwiesen haben, ist nicht unwahrscheinlich, daß auch aus Schilddrüse, Ovarien und Hoden die Isolierung der spezifischen, bald Herzschlag und Hirnfunktion beeinflussenden, bald Verbrennungsintensität und Fettansatz regulierenden, bald das Wachstum bestimmter Organe spezifisch anregenden Stoffe und ihre Konstitutionsaufklärung gelingen wird.

Werden die Moleküle größer, lassen uns unsere Methoden noch vielfach im Stich. Ausbildung neuer Methoden muß hier den Fortschritt bringen. Als solche könnten Synthesen durch Fermente unter möglichstem Wasserausschluß, Modifikation des fermentativen Abbaues durch Festlegung von Gruppen, die sonst dem Fermente Angriffspunkte bieten, Bildung gesättigter Ringsysteme aus aliphatischen Verbindungen u. dgl. in Betracht kommen.

Als Lohn solcher Vorarbeiten locken tiefere Einblicke in den Aufbau des Eiweißes, in den Gang seiner Synthese bei Pflanzen und Tieren, in den stofflichen Charakter von Fermenten und Toxinen, in den Mechanismus der Antitoxinbildung, des Wachstums der Geschwülste, der Zuckerverbrennung und Harnsäurebildung und damit in die Ursachen von Immunität und Anaphylaxieerkrankungen, von Krebs, Diabetes und Gicht.

Gewiß wird das nächste Vierteljahrhundert nur einen Teil dieser allerschwierigsten und allerwichtigsten biologischen Probleme lösen. An diesen Gegenständen, besonders durch Schaffung exakter chemischer Grundlagen mitzuarbeiten, muß als eine der würdigsten Aufgaben der Chemiker und Physiologen, die sich der Forschertätigkeit widmen können, gelten.

[A. 32.]

Die Gerbereichemie 1914.

VON DR. W. FARRION.

(Forts. von S. 259.)

Für die Farbbewertung der Gerbstoffe empfiehlt H. C. Reed³⁶⁾ die erwärmte Lösung mit Hautpulver zu schütteln und rasch abzukühlen; der Farbstoff wird quantitativ aufgenommen, und der Farbton des getrockneten Hautpulvers kann zur Beurteilung dienen.

Der Gerbstoff der Weidenrinde ist nach der Untersuchung von Votocek und Köhler³⁷⁾ ein Brenzcatechingerbstoff und ein Glucosid. W. Eitner³⁸⁾ bespricht den Gerbstoff „Guara“, der als braunes Mehl in den Handel kommt. Er ähnelt dem Dividivi und stammt von den Früchten eines Baumes oder Strauches, Paullinia sorbilis, der in Brasilien und Columbien vorkommt. Ferner beschreibt C. Oettinger³⁹⁾ ein in Sibirien schon lange verwendetes und neuerdings auch ausgeführtes Gerbmateri-

rial, die Bodanwurzel, bestehend aus den Wurzelstöcken einer ausdauernden Pflanze. Schließlich berichtete R. Lauffmann⁴⁰⁾ über eine ganze Anzahl wenig untersuchter bzw. neuer Gerbmittel.

Bei der quantitativen Gerbstoffbestimmung macht die verschiedene Qualität des Hautpulvers immer wieder Schwierigkeiten, so fand Turnbull⁴¹⁾ für einen und denselben Extrakt verschiedene Gerbstoffgehalte, je nachdem er Freiburger oder amerikanisches Hautpulver benutzte. Nach Stiasny⁴²⁾ soll von zwei verschiedenen Hautpulvern, welche beide an Wasser nichts abgeben und eine völlig gerbstofffreie Nichtgerbstofflösung liefern, dasjenige als das bessere betrachtet werden, welches den höheren Gehalt an Nichtgerbstoff ergibt. Empfindlicher als die übliche Gerbstoffreaktion ist die folgende: 3 ccm der Gerbstofflösung, 1 ccm gesättigte Kochsalzlösung, 2 Tropfen 1%ige Metaphosphorsäurelösung, 2 Tropfen einer Lösung von 5% Kochsalz und 5% Gelatine. Auf Grund des Vorstehenden beschloß die englische Sektion⁴³⁾, daß alle ihre Mitglieder dasselbe, und zwar bis auf weiteres das Freiburger Hautpulver verwenden sollen, eine besondere Kommission soll jede neue Sendung prüfen.

Oberfell und Richeson⁴⁴⁾ extrahierten vegetabilische Gerbstoffe einmal in kupfernen, ein andermal in gläsernen Apparaten und fanden keinerlei Unterschied. F. H. Small⁴⁵⁾ empfiehlt für denselben Zweck einen Apparat aus Alundum. E. Giusiana⁴⁶⁾ vermißt die Bewegung des Extraktionsgutes und schlägt einen walkfaßähnlichen Apparat vor. Carter⁴⁷⁾ fand in Extrakten 4,6—8,2% Unlösliches je nach der Temperatur beim Filtrieren. Dazu bemerkt Turnbull⁴⁸⁾, daß 17,5° vorgeschrieben sind, und daß ein auf der Filterkerze sich bildender Belag auch Lösliches zurückhalten kann. Payne⁴⁹⁾ weist auf die gerbenden Eigenschaften des Unlöslichen hin (vgl. Moeller 1913).

E. Kohn-Abrecht⁴⁷⁾ will aktiviertes Aluminium zur quantitativen Gerbstoffbestimmung verwenden, d. h. Aluminiumblech, welches in eine Sublimatlösung getaucht und dadurch mit einem dünnen Quecksilberüberzug versehen wurde. 100 ccm einer 0,5—1%igen Gerbstofflösung werden durch 1 g aktiviertes Aluminium in 4—5 Stunden ausgefällt, wenn geschüttelt wird, schon in 1 Stunde. R. Kober⁴⁸⁾ hat gezeigt, daß die Gerbstoffe sich auch auf biologischem Wege bestimmen lassen. Sowohl dem Serum, als auch einer Aufschwemmung von Blutkörperchen kommt die Fähigkeit zu, Gerbstoffe aus physiologischer Kochsalzlösung quantitativ zu fällen. Der Prozeß ist eine richtige Agglutination, die Grenze liegt für Tannin bei einer Konzentration von 1 : 25 000. Da Gallussäure usw. nicht agglutinierend wirken, so läßt sich z. B. in Galläpfeln das Tannin bestimmen, indem man sie mit physiologischer Kochsalzlösung auszieht und in diesem Auszug die Grenze der Fällbarkeit bestimmt, ist sie z. B. 1 : 11 000, so beträgt der Tanningehalt 44%. Für die Eichenrindengerbsäure, mit Alkohol ausgezogen, wurde die Verdünnungsgrenze 1 : 20 000 gefunden, Kober glaubt, daß sich dieses Verhältnis bei der reinen, farblosen Gerbsäure auf 1 : 25 000 erniedrigen würde, und hofft, daß das Agglutinationsverfahren sich bei sämtlichen gerbsäurehaltigen Drogen, Tinkturen und Extrakten zum qualitativen Nachweis und, sobald reine Gerbsäuren vorliegen, auch zur quantitativen Bestimmung eignen werde. W. Appellius⁴⁹⁾ hat die v. Schrödersche Spindelmethode auf die Bewertung der Birkenrinde übertragen.

⁴⁰⁾ Ledertechn. Rundschau 6, 321 [1914].

⁴¹⁾ Collegium 1914, 2.

⁴²⁾ Collegium 1914, 559.

⁴³⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 9, 28 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 327 [1914].

⁴⁴⁾ Collegium 1914, 175; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

⁴⁵⁾ Collegium 1914, 186; nach: Le Cuir.

⁴⁶⁾ Collegium 1914, 2.

⁴⁷⁾ J. Am. Chem. Leath. Chem. Assoc. 9, 260 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 333 [1914].

⁴⁸⁾ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24, 470 [1914].

⁴⁹⁾ Ledertechn. Rundschau 6, 113 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 559 [1914].

³⁶⁾ Collegium 1914, 467; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

³⁷⁾ Collegium 1914, 549; nach: Chem. Listy.

³⁸⁾ Collegium 1914, 459; nach: Der Gerber.

³⁹⁾ Neuere Gerbmateriale, Verlag von Franz Deuticke, Berlin und Wien.

R. Lauffmann⁶⁰⁾ konnte nachweisen, daß die v. Schrödersche Methode zur Bestimmung der zuckerartigen Stoffe in Gerbmitteln bei genauer Einhaltung der Vorschrift gute Resultate liefert.

A. Turnbull⁶¹⁾ empfiehlt einen neuen Probenehmer für Gerbextrakte. Zur Extraktion des französischen Eichenholzes ist nach U. J. Thua⁶²⁾ 85° die günstigste Temperatur. Extraktion unter Druck ist nicht zu empfehlen, weil dabei ein Teil des Gerbstoffs zersetzt wird. Die Extrakte enthalten viel Glucose und Glucoside, die Gärung läßt sich durch Zusatz von 0,3% Fluor-natrium verhindern. Ein neues Klärmittel für Extrakte (s. 1913) stellt E. Damm⁶³⁾ aus Sojabohnen her. Sie werden gereinigt, wiederholt gemahlen und das Fett auf mechanischem Wege entfernt, wobei die Protein-substanz in Wasser löslich wird. L. Pollak⁶⁴⁾ hat mit dem neuen Klärmittel (Edamin) Versuche angestellt und empfiehlt, die wässerige Lösung 24–36 Stunden stehen zu lassen, wobei sie eine Zersetzung durch Schimmelpilze erleidet und dadurch wirksamer wird. Bei französischen Kastanienextrakten gab das Edamin bessere Resultate als Tierblut, dabei ist die Arbeit reinlicher. L. Pollak⁶⁵⁾ hat auch interessante Untersuchungen über die Nichtgerbstoffe der Kastanienholzextrakte angestellt, indem er in vier verschiedenen Sorten von Kastanienholz vor und nach der Extraktion den Gehalt an Cellulose, Lignin, Pentosanen bzw. Pentosen und Xylan (Holzgummi) ermittelte. Alle diese Körper sind von Einfluß auf die Eigenschaften der Extrakte. Das Lignin scheint im Holz in zwei verschiedenen Formen vorzukommen, von denen die eine fest gebunden, die andere leicht abspaltbar ist. Bei sulfitierten Quebrachoextrakten wird, wie L. Dufour⁶⁶⁾ mitteilt, der gesamte organisch gebundene Schwefel mit gefällt, wenn man den Gerbstoff durch Kochen mit Formaldehyd und Salzsäure abscheidet. Es empfiehlt sich, den Niederschlag mit Soda und Salpeter zu versachen und in der Asche den Schwefel als Schwefelsäure zu bestimmen, weil er bei der bekannten Methode von Balland-Maljean im Leder als freie Schwefelsäure mit bestimmt wird. Thua⁶⁷⁾ und Madru⁶⁸⁾ untersuchen die sulfitierten Quebrachoextrakte in folgender Weise: In einer Portion wird in üblicher Weise die Schwefelsäure bestimmt. Eine zweite Portion wird mit Soda und Salpeter eingedampft und in der Asche die Gesamtschwefelsäure bestimmt, der Mehrbefund gegenüber der ersten Bestimmung rührt von der schwefligen Säure her. In einer dritten Portion wird schließlich die freie schweflige Säure durch Destillation der wässerigen Lösung ermittelt. Es zeigte sich, daß die unter Druck hergestellten Extrakte gar keine freie schweflige Säure enthielten, und daß beim Mischen von Kastanienholz- mit sulfitiertem Quebrachoextrakt schweflige Säure frei wird. E. O. Sommerhoff⁶⁹⁾ hält die Verwendung der leichtlöslichen Quebrachoextrakte für unrationell. Er glaubt, daß die Phlobaphene des Quebrachogerbstoffs stärke- oder celluloseartige Körper sind, welche bei der Sulfitierung zu Dextringlucose hydrolysiert werden, welche letztere alsdann den schwerlöslichen Gerbstoff in leichtlösliche Glucoside überführe. Tatsächlich konnte er einen festen Quebrachoextrakt auch durch Behandlung mit Rohrzucker leichter löslich machen. Aber der größte Teil genannter Dextringlucose gehe verloren und wirke außerdem „verschleimend“ auf die Haut, ähnlich, wie sie die Gelatinierfähigkeit von Leim-lösungen herabsetze. Des weiteren werde der Quebrachogerbstoff schwerlöslich, wenn man ihn direkt mit überschüssigem, heißem Wasser behandle, man müsse ihn zu-

erst mit wenig Wasser „anteigen“. Ferner spiele bei der Verkleisterung des Gerbstoffs der Luftsauerstoff eine große Rolle, wenn man schwerlöslichen Quebrachogerbstoff zusammen mit Häuten und schwefliger Säure im Walkfaß rotieren läßt, so wird der Schwefel zu schwefliger Säure oxydiert, vermutlich unter intermediärer Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Sommerhoff glaubt daher, daß der schwerlösliche Quebrachogerbstoff auch an die Haut Sauerstoff abgebe, und daß es Aufgabe des Gerbstoffs in der Pflanze sei, den in der Nacht eingeatmeten Sauerstoff zu binden und bei Licht wieder abzugeben. (Die Vermutung, daß der Gerbstoff in der Pflanze als eine Art von Sauerstoff-reservoir fungiere, habe ich schon früher ausgesprochen. D. Ref.) Weil Willstätter im Molekül des Chlorophylls Magnesium gefunden hat, glaubt Sommerhoff, daß auch bei den Gerbstoffextrakten der Aschengehalt eine wichtige Rolle spiele, und weil Overton fand, daß äther-lösliche Körper besonders leicht in das Innere der Zellen eintreten können, soll auch beim Gambir nicht die wasserlösliche Catechingersäure, sondern das wasserunlösliche, aber ätherlösliche Catechin die hauptsächliche Gerbwirkung ausüben. R. H. Wisdom⁶⁹⁾ weist auf die gerbenden Eigenschaften des Blauholzextraktes hin und empfiehlt, bei Herstellung schwarzer Leder den übrigen Gerbextrakten Blauholzextrakt beizumischen. Angesichts der heutigen Gerbstoffknappheit empfiehlt R. Rieder⁶⁰⁾ die Herstellung von Gerbextrakten aus Tannen-reisig.

Zum Studium der Sulfitcelluloseextrakt-frage war in Amerika eine Kommission eingesetzt worden. In ihrem Bericht⁶¹⁾ spricht sie sich für die Zuverlässigkeit der Reaktion Procter-Hirst (1913) aus, über die Grenzen der Nachweisbarkeit schwanken die Angaben zwischen 5 und 2%. Nur ein Mitglied erhielt mit einem Hemlock- und einem Valoneaextrakt leichte Trübungen, mit zwei sulfitierten Quebrachoextrakten nach einiger Zeit deutliche Niederschläge. Das Anilin braucht nicht frisch destilliert zu sein. Die Reaktionen von Hayes (mit Gelatine und Eisessig, siehe 1913) und von Levi-Orthmann (siehe 1913) erwiesen sich als nicht zuverlässig. Auf der anderen Seite behauptet Hodes⁶²⁾, der Niederschlag bei der Reaktion Procter-Hirst könne unter Umständen frei von Lignin sein, indem lediglich durch die Salzsäure Gerbstoff ausgefällt werde. Ferner fand H. Becker⁶³⁾, daß ein wässriger Auszug von kernfaulem Quebrachoholz eine positive Procter-Hirstsche Reaktion gibt, er ließ es daher bei Untersuchung eines Quebrachoextraktes — mit 10,5% Nichtgerbstoffen, 2,48% Asche und 0,28% SO₃ — unentschieden, ob er mit Lignin verfälscht sei. Dazu bemerkte J. Groß⁶⁴⁾, daß eine Ladung Quebrachoholz höchstens 2% kernfaules, und daß ein reiner Quebrachoextrakt höchstens 6% Nichtgerbstoffe enthalte, daß daher der fragliche Extrakt sicher verfälscht gewesen sei. Im übrigen ging in Deutschland die Polemik über den Wert oder Unwert der Sulfitcelluloseextrakte — da derartige Extrakte keine Cellulose, sondern als wesentlichen Bestandteil Lignin enthalten, so würde man sie besser Ligninextrakte nennen — weiter, für den vorliegenden Bericht kommen naturgemäß nur etwaige wissenschaftliche Ergebnisse dieser Polemik in Betracht. W. Möller⁶⁵⁾ findet, daß die Haut infolge einer Art „Gerbeinstinkt“ aus gemischten Brühen zuerst die eigentlichen vegetabilischen Gerbstoffe und dann erst das Lignin aufnehme, so daß sich letzteres in gebrauchten Brühen sehr stark anreichern könne. Andererseits werde bei der Angerbung mit Lignin letzteres von der Haut so fest gebunden, daß ein wässriger Auszug des betreffenden — sehr minderwertigen — Leders die Reaktion Procter-

⁶⁰⁾ Ledertechn. Rundschau 6, 193 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 648 [1914].

⁶¹⁾ Collegium 1914, 99.

⁶²⁾ Collegium 1914, 97, 184; nach: Le Cuir.

⁶³⁾ D. R. P. 274 974; Angew. Chem. 27, II, 455 [1914].

⁶⁴⁾ Collegium 1914, 129.

⁶⁵⁾ Collegium 1914, 688, 715.

⁶⁶⁾ Collegium 1914, 613.

⁶⁷⁾ Collegium 1914, 527.

⁶⁸⁾ Collegium 1914, 3, 85; Sommerhoff und Apostolo Collegium 1914, 504.

⁵⁹⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 8, 27 [1913]; Angew. Chem. 27, II, 104 [1914].

⁶⁰⁾ Ledertechn. Rundschau 6, 345 [1914].

⁶¹⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 9, 36 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 455 [1914].

⁶²⁾ Collegium 1914, 384.

⁶³⁾ Collegium 1914, 762; nach: Ledertechn. Rundschau.

⁶⁴⁾ Collegium 1914, 765; nach: Ledertechn. Rundschau.

⁶⁵⁾ Collegium 1914, 152, 382, 488; Angew. Chem. 27, II, 560, 606 [1914].

Hirst nicht mehr gebe. Nur, wenn das Lignin zum Ausgerben bzw. Beschweren verwendet wurde, geht es in den wässrigen Auszug über. Da das Lignin (bzw. die Ligninsulfosäure) in Alkohol unlöslich ist, so läßt sich die vorgenannte Reaktion in der Weise verschärfen, daß man 50 g des betreffenden Extraktes in 50 ccm Wasser löst und diese Lösung mit 300 g absoluten Alkohols mischt. Das Lignin fällt als gelber Niederschlag aus und setzt sich nach einiger Zeit als rötlich fluoreszierendes Öl zu Boden. Es wird durch Auflösen in 20 g Wasser und Fällen mit 100 g Alkohol noch weiter gereinigt und gibt alsdann in wässriger Lösung die Reaktion Procter-Hirst sehr stark. Reine Quebrachoextrakte geben die Reaktion manchmal, aber so schwach, daß sie vernachlässigt werden kann. Im Leder kann man das Lignin nachweisen, indem man es mit 2%iger Natronlauge auszieht. Im Gegensatz zu Möller findet A. Gansser⁶⁶⁾, daß sich in wässrigen Lederausziügen das Lignin noch nachweisen läßt, auch wenn mit einem Quebrachoextrakt gegerbt wurde, der nur 2–3% Ligninextrakt enthielt. Auch R. Lauffmann⁶⁷⁾ erhielt andere Resultate als Möller. Aus gemischten Lösungen wird das Lignin nicht zuletzt, sondern gleichzeitig mit den anderen Gerbstoffen aufgenommen. Auch beim Angerben mit Lignin besteht die Möglichkeit seines Nachweises im wässrigen Lederauszug. Dagegen wird er um so schwieriger, je länger das Leder gelagert hat. Ausziehen des Leders mit Lauge ist nicht zu empfehlen, weil dieselbe schon in der Kälte auch Hautsubstanz löst, die sich beim späteren Neutralisieren der alkalischen Lösung mit dem Lignin verbinden und unlöslich abscheiden kann, so daß das Ausbleiben der Reaktion noch nicht die Abwesenheit von Lignin beweist. Nach Appellius und Schmidt³⁴⁾ läßt sich das Lignin von den Gerbstoffen durch sein Verhalten gegen Cinchoninsulfat unterscheiden, es gibt damit einen Niederschlag, der sich beim Erhitzen nicht wieder auflöst (siehe früher), sondern eine klumpige, schwarze Masse bildet. Manche Ligninextrakte geben die Fällung allerdings nicht, doch tritt sie sofort ein auf Zusatz von etwas Gerbstoff.

Auch zum Nachweis des Neradols ist die Cinchoninreaktion geeignet. Es gibt ebenfalls einen in der Hitze unlöslichen Niederschlag, der sich vom Ligninniederschlag schon durch sein Aussehen unterscheidet, er ähnelt einem Chlorsilberniederschlag. Eine weitere Unterscheidung ist möglich durch p-Diazonitranilin. Man versetzt 50 ccm Auszug (Analysenstärke) mit etwa 15 ccm Diazolösung (5 g Paranitranilin in 25 ccm Wasser, 6 ccm konz. Schwefelsäure in 100 ccm Wasser, 3 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser, das Ganze zu 500 ccm aufgefüllt), filtriert und fügt zum Filtrat Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, worauf bei Gegenwart von Neradol eine blutrote Färbung eintritt. Sehr verdünnte Lösungen, z. B. Lederauszüge, gießt man nach Zusatz der Diazolösung auf Filtrierpapier, läßt verdunsten und betupft den Rückstand mit Natronlauge, wobei ein roter oder wenigstens rot geränderter Fleck entsteht. Auch R. Kobert⁴⁸⁾ gibt einige Farbreaktionen zum Nachweis von Neradol an. Konz. Schwefelsäure färbt selbst Spuren prachtvoll kirschrot, bei größeren Mengen tritt ein kirschroter Niederschlag ein. Eine mindestens 5%ige Neradollösung wird auf Zusatz eines Körnchens Ferri- oder Ferrocyankalium grasgrün, auf weiteren Zusatz eines Tropfens Natronlauge schlägt die Farbe in Kirschrot um. Die letztere Färbung tritt sogar noch bei 0,2% Neradol ein.

In seinem biologischen Verhalten zeigt das Neradol wesentliche Unterschiede gegenüber den Gerbstoffen und erweist sich als schwächer gerbend. Es wirkt zwar auch agglutinierend und verliert dabei die Fähigkeit, Leim zu fällen — Tannin geht bei der Agglutination in Gallussäure über —, aber es lassen sich bei der Wirkung verschiedene Grade unterscheiden. Bei kleinen Dosen tritt zunächst klare Hämolyse ohne Niederschlagsbildung und ohne Verfärbung ein, während kein einziger pflanzlicher Gerbstoff hämolytisch wirkt. Ferner ist, im Unterschied zum Tannin, die Wirkung des Neradols gegenüber verschiedenen Blutkörper-

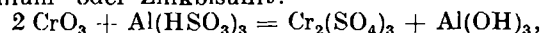
chen verschieden. Bei Menschen- und Hammelblutkörperchen ist die untere Grenze der hämolytischen Wirksamkeit eine Konzentration 1 : 12 500, wodurch sich das Neradol den Saponinen und Sapogeninen an die Seite stellt. Die untere Grenze der agglutinierenden Wirkung, welche für die Beurteilung der Gerbekraft allein in Betracht kommt, liegt bei 1 : 3300, bezogen auf die reine Gerbstoffsubstanz, bei 1 : 2000, bezogen auf die Trockensubstanz. Vorstehende Zahlen beziehen sich auf das Neradol in saurer Lösung, in neutraler Lösung wird es den Saponinen noch ähnlicher, und die untere Grenze der hämolytischen Wirkung liegt bei 1 : 30 300 bzw. 1 : 20 000. Auch die eiweißfällende Kraft (gegenüber Serum) ist beim Neradol wesentlich schwächer als beim Tannin. Neue, dem Neradol ähnliche Gerbstoffe stellt die Badische Anilin- und Sodafabrik⁶⁸⁾ aus Naphtholsulfosäure u. dgl. her.

Auf die Gerbung im Vakuum hat C. W. Nance⁶⁹⁾ ein amerikanisches Patent erhalten. Bezüglich der elektrischen Gerbung (1913) bemerkt M. Nierenstein²⁶⁾, daß Wechselstrom den Gerbprozeß nicht beschleunigt, Gleichstrom ihn zwar beschleunigt, aber gleichzeitig den Gerbstoff zersetzt. G. Durio⁷⁰⁾ will eine Schnellgerbung durch sehr konzentrierte Extrakte ohne jede Bewegung der Häute dadurch erreichen, daß er die letzteren vor der Gerbung völlig neutral macht, und zwar durch Behandlung mit viel Wasser, eventuell unter Druck. Ein neues Prinzip der Schnellgerbung teilt M. C. Lamb⁷¹⁾ mit. Aus Pflanzensamen läßt sich durch Wasser ein kolloidaler Körper, das Fragasol, ausziehen. Versetzt man die wässrige Lösung mit einer Gerbstofflösung, z. B. Quebracho, so entsteht ein Niederschlag, der beide Körper in annähernd molekularen Mengen enthält. Dieser Niederschlag ist zwar in viel Wasser unlöslich, er läßt sich aber mit kleineren Mengen mischen, und beim Erhitzen einer solchen Mischung entsteht eine durchsichtige, dicke Flüssigkeit, in welche man trotz der hohen Gerbstoffkonzentration entkalkte Haut direkt einlegen kann, ohne daß sie „totgerbt“ wird, und der Narben leidet. Durch dieses Verfahren soll die Gerbedauer von Sohlleder auf 30 Stunden reduziert werden können.

IV. Mineralgerbung.

Ein Ungenannter⁷²⁾ beschreibt die Alaungerbung von Schlangen-, Krokodil- und Eidechsenhäuten, ein anderer⁷³⁾ die Dongolagerbung, d. h. eine kombinierte Gerbung mit schwefelsaurer Tonerde, Kochsalz und Gambir.

Auf Artikel über die Chromgerbung von Kalbleder⁷⁴⁾, sowie von Riemen- und Geschirrlleder⁷⁵⁾ sei verwiesen. Bei der Zweibadchromgerbung reduziert F. Hirsch⁷⁶⁾ die Chromsäure ohne Salzsäure durch Aluminium- oder Zinkbisulfit:



oder er verwendet ein stöchiometrisches Gemenge von einfach- oder doppeltschwefligsaurem Natron mit einem Aluminiumsalz. Die Anhydatt-Lederwerke⁷⁷⁾ wollen die Färbung des Chromleders dadurch ersparen, daß sie das fertig gegerbte Leder durch Alkohol oder Aceton entwässern.

Angesichts der Knappheit in vegetabilischen Gerbstoffen wird die Eisengerbung (s. 1913) zur allgemeinen Einführung empfohlen⁷⁸⁾. Das Gerbmateriale ist Eisenalaun, in dessen wässrige Lösung Luft eingeblasen wird, daher der Name Ferroxygerbung. Das Ferrisulfat wird im status nascens von der Haut aufgenommen, die Gerbkosten betragen nur 10 M für 100 kg Blöße, was gegenüber der Lohgerbung eine Ersparnis von 15–20 M bedeutet. Dabei soll das Eisenleder dem lohgerben Leder sehr ähnlich sein.

⁶⁸⁾ D. R. P. 280 233; Angew. Chem. **27**, II, 736 [1914].

⁶⁹⁾ Collegium 1914, 99.

⁷⁰⁾ D. R. P. 275 454; Angew. Chem. **27**, II, 456 [1914].

⁷¹⁾ The Leather Trades Year Book 1914, 127.

⁷²⁾ Collegium 1914, 64; nach: Le Cuir.

⁷³⁾ Collegium 1914, 471; nach: Le Cuir.

⁷⁴⁾ Collegium 1914, 604.

⁷⁵⁾ Collegium 1914, 770.

⁷⁶⁾ D. R. P. 271 585, 274 549; Angew. Chem. **27**, II, 296, 392 [1914].

⁷⁷⁾ D. R. P. 274 418; Angew. Chem. **27**, II, 392 [1914].

⁷⁸⁾ Ledertechn. Rundschau **9**, 381 [1914].

⁶⁶⁾ Collegium 1914, 324.

⁶⁷⁾ Ledertechn. Rundschau **6**, 369 [1914].

V. Sämischgerbung usw.

K. Evler⁷⁹⁾ kombiniert die Fettgerbung mit der Aldehydgerbung, außerdem soll noch Magnesiumsilicat verwendet werden.

Die Anhydrit-Lederwerke⁸⁰⁾ wollen die Haut mit Alkohol entwässern und dann durch ein Gemisch von geschmolzenem Asphalt, Paraffin, Ceresin, unter eventueller Zuhilfenahme von Lösungsmitteln, gerben. Bei einem ähnlichen Verfahren von Smith und Larkin⁸¹⁾ spielt der Elaterit, d. h. ein kautschukartiges Erdpech, die Hauptrolle.

Ein Ungenannter⁷²⁾ zeigt, wie sich die Gerbung mit Glycerin (+ Salicyl-, Bor- oder Pikrinsäure), wie sie z. B. bei den Trommelfellen angewendet wird, auf Schlangen-, Krokodil- und Eidechsenhäute übertragen läßt.

VI. Theorie der Lederbildung.

K. Gebhard⁸²⁾ — leider gleich zu Anfang des Kriegs gefallen — schrieb im vergangenen Jahre wörtlich: „In der Färberei liegt noch manche Möglichkeit, welche der Technik erschlossen werden kann, und sie befähigt, immer rationeller zu arbeiten. Die Theorie der Färberei ist daher keine rein akademische Frage, sondern für den Färbereichemiker unerlässlich.“

Ähnliches gilt auch für die Gerbung, wie ja nicht zu bezweifeln ist, daß die Färberei und die Gerberei viele Berührungspunkte aufweisen. Andererseits zeigen sie allerdings auch grundlegende Unterschiede. Die Objekte der Färbung sind verschieden: Wolle, Seide, Baumwolle, entweder als Garn oder als Gewebe. Die Gerbung hat nur ein Objekt: die tierische Haut. Von den Objekten der Färbung kommen ihr physikalisch und chemisch am nächsten die wollenen Gewebe, von denen sie sich aber durch eine ungleich größere Dichtigkeit unterscheidet, so daß sie für Gerbstofflösungen viel schwerer zu durchdringen ist als jene Gewebe für Farbstofflösungen. Man darf annehmen, daß die Schwierigkeit der Durchdringung im allgemeinen mit dem Molekulargewicht des Gerbstoffs wächst, niedermolekulare Körper, wie Chromsäure und Pikrinsäure, durchdringen die Haut verhältnismäßig rasch, um sie aber mit hochmolekularen Körpern, wie z. B. Eichurindengerbsäure, vollkommen zu tränken, waren früher viele Monate notwendig. Heute ist diese Zeit wesentlich abgekürzt, dafür gibt es aber auch heute noch Leute, und zwar sowohl unter den Gerbern, als unter den Lederverbrauchern, welche behaupten, die genannte Abkürzung sei nur auf Kosten der Qualität des erzeugten Leders möglich.

Aus den oben angeführten Gründen ist eine neue Theorie des Färbeprozesses, aufgestellt von G. v. Georgievics⁸³⁾ und „Sorptionstheorie“ genannt, auch für die Gerbung von hohem Interesse. Versuche mit Wolle und Säuren ergaben, daß die Aufnahme der letzteren aus sehr verdünnten Lösungen ein richtiger Lösungsvorgang ist, entsprechend der Formel

$$\frac{\sqrt{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = K$$

Erst bei Erhöhung der Konzentration findet Adsorption statt, gemäß der Formel

$$\frac{\sqrt[3]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = K.$$

Bei weiterer Steigerung der Konzentration kann es auch zu chemischen Prozessen kommen, es zeigte sich, daß der Wert x der Säurestärke proportional, also durch die chemische Affinität der Säure zur Faser bedingt ist. Man sieht, daß v. Georgievics, der früher chemische Vorgänge bei der Färbung bestritt, sich immerhin der chemischen Färbetheorie genähert hat.

Ref. hat seit Jahren die Auffassung vertreten, daß die eigentliche Gerbung ein chemischer Prozeß, daß aber dieser

chemische Prozeß ohne vorausgegangene physikalische Prozesse gar nicht möglich ist. Bekanntlich ist ja die chemische Affinität nur auf unendlich kleine Entfernungen, d. h. bei unmittelbarer Berührung der reagierenden Moleküle wirksam. Zu Anfang des Gerbeprozesses sind aber die Hautmoleküle in weit überwiegender Anzahl nicht mit Gerbstoffmolekülen in Berührung, und es ist daher die Aufgabe der einleitenden physikalischen Prozesse, die notwendige allgemeine Berührung zwischen Haut- und Gerbstoffmolekülen herbeizuführen. Von diesem chemischen Standpunkt aus ist es ziemlich nebensächlich, wie jene physikalischen Prozesse verlaufen, und wie sie genannt werden.

B. Kohnstein⁸⁴⁾ hat versucht, die neue Sorptionstheorie auf die Gerbung zu übertragen, nach Ansicht des Ref. war er aber bei diesen Versuchen nicht durchweg glücklich. Er definiert allgemein die Gerbung als eine „Sorption bzw. Adsorption“ von kolloidalen organischen oder anorganischen Verbindungen, die durch chemische Affinität an kolloidale, eiweißartige Körper, die durch Quellung in den Solzustand übergeführt werden, gebunden werden. Diese Definition dürfte doch zu vielsagend sein, sogar die vegetabilischen Gerbstoffe sind keine echten Kolloide, und vor allen Dingen sind diejenigen Hautteile, die einmal in den „Solzustand“ übergegangen sind, für die Gerbung rettungslos verloren. Bei der Fettgerbung soll das oxydierte Fett vom Wasser kolloidal gelöst und von der Haut „sorbiert“ werden, ein großer Teil bleibe allerdings „adsorbiert und durch chemische Affinität an die eiweißartigen Körper gebunden“. Demnach würde hier das Wasser eine wichtige Rolle spielen. In Wirklichkeit behindert es aber die Sämischgerbung, und sie geht ohne Wasser wesentlich rascher vor sich. Bei der „Scheingerbung“, zu der auch die Alkoholgerbung gehöre, finde nur ein Koagulieren oder Aussalzen der eiweißartigen Stoffe statt. Dagegen nahm man seither allgemein an, daß durch die Alkoholgerbung lediglich das Wasser aus der Haut entfernt wird.

E. O. Sommerhoff⁸⁵⁾ hat seine Spekulationen über die Vorgänge beim Gerbeprozess fortgesetzt. Seine Ausführungen bieten viel Interessantes, sind aber nicht immer so klar, daß man mit Leichtigkeit ein Leitmotiv herausfindet, außerdem scheint dieses Leitmotiv auch öfters zu wechseln (siehe im Abschnitt III). Sommerhoff beschäftigt sich zunächst mit der Alkoholgerbung (s. oben). Er glaubt nicht, daß der Alkohol lediglich wasserentziehend wirkt, denn sonst müßte auch das Aceton ähnlich wirken, was nicht der Fall ist. Dagegen gelang bei Zutritt von Licht und Luft die Gerbung im Schüttelapparat sogar schon mit 10%igem Alkohol. Sommerhoff vermutet daher eine Bildung von Aldehyd und betrachtet die Alkoholgerbung als eine Art „animalischer Verharzung“, bei welcher die Haut oxydiert wird. Noch besser als 10%iger Alkohol wirkt italienischer Rotwein. Sommerhoff nimmt an, daß bei dieser Rotweingerbung der kolloidale Gerbstoff des Weins als Sauerstoffüberträger und die Albumine der Haut als „Pseudobakterien“ wirken. Bei der Chinongerbung dagegen soll das Chinon als „Wasserstoffacceptor“ wirken, indem die zuerst violette Färbung des Chinonleders eine Reduktion des Chinons beweise. Unter der Einwirkung von Licht und Luft werden die Wasserstoffatome des Wassers aktiviert und vom Chinon addiert. Die spätere Braunfärbung des Chinonleders beweise die sekundäre Bildung eines Oxychinons. Der Gerbstoff werde somit bei der Chinongerbung in der Weise verändert, daß er die Elemente des Wassers aufspalte und in zwei getrennten Phasen Wasserstoff und Sauerstoff an verschiedenen Stellen anlagere. Bei der Gerbung mit Pikrinsäure werde der Gerbstoff zwar anscheinend nicht verändert, vielleicht finde aber beim Trocknen des Leders unter dem Einfluß des Lichtes doch ein ähnlicher Prozeß statt wie beim Chinon. Pikrylchlorid gerbt besser als Pikrinsäure, es zieht im Schüttelapparat farblos auf die Haut auf, an der Luft färbt sich aber letztere rasch gelb. Beim Pikrylchlorid wirke die Nitrogruppe als Wasserstoffacceptor, die

⁷⁹⁾ D. R. P. 272 678; Angew. Chem. 27, II, 328 [1914].

⁸⁰⁾ D. R. P. 273 652; Angew. Chem. 27, II, 392 [1914].

⁸¹⁾ D. R. P. 273 854; Angew. Chem. 27, II, 391 [1914].

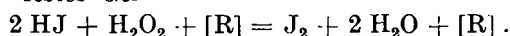
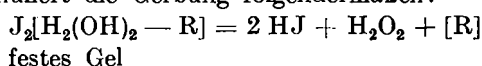
⁸²⁾ Angew. Chem. 27, I, 509 [1914].

⁸³⁾ Chem.-Ztg. 38, 445 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 528 [1914].

⁸⁴⁾ Chem.-Ztg. 38, 516 [1914].

⁸⁵⁾ Collegium 1914, 5, 225, 325, 369, 499; Angew. Chem. 27, II, 559 [1914].

Gerbung beruhe auf einer photochemischen Wasserzersetzung: $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, durch welche dem Hautalbumin chemisch gebundenes Hydratwasser entzogen werde. Derselbe Vorgang finde auch bei der Lohgerbung statt. Für gewöhnlich vermögen allerdings nur die ultravioletten Strahlen diese Wasserzersetzung zu bewirken, aber bei der Faßgerbung sei die Haut durch die vorausgegangene Schwellung „aktiviert“ und verhalte sich daher ähnlich wie die lebenden Zellen, welche auch bei Lichtabschluß eine enorme Reaktionsfähigkeit zeigen. Bei der Grubengerbung werden die chemisch wirksamen Strahlen durch Bakterien ersetzt. Auch bei der Gerbung mit Jod schreibt Sommerhoff dem chemisch an die kolloidale Haut gebundenen Wasser die Hauptrolle zu und formuliert die Gerbung folgendermaßen:



Wasserstoffsuperoxyd allein gerbt nicht, die Ionisation des Wassers spiele nur eine geringe Rolle. (Warum wurden hier keine Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd + Jodwasserstoffsäure gemacht? D. Ref.) Die Chromgerbung faßt Sommerhoff zwar als einen chemischen Prozeß auf, es finde aber dabei keine Oxydation, sondern wiederum eine Dehydratation des Hautalbumins statt (s. oben). Aus dem Chromsulfat werde nicht, wie Stiasny annimmt, direkt freie Schwefelsäure abgespalten, sondern es entstehe zunächst die saure, kristalloide, komplexe Chromschwefelsäure, vielleicht $\text{H}_2[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]$ und erst beim Verdünnen der neutralen oder schwach basischen Lösung freie Schwefelsäure. Sekundär diffundieren alsdann die semikolloiden basischen Chromsalze im Solzustand in die Haut hinein, und beim Waschen gehen sie unter Abgabe von Schwefelsäure in den Gelzustand über. Das Konstitutionswasser des Hautalbumins wird wiederum in Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd zerlegt, beide wirken einerseits reduzierend, andererseits oxydierend auf das Chromoxyd, es bilden sich intermediär eine unbeständige Chromverbindung Cr_2O und eine hypothetische und sehr unbeständige Verbindung CrO_2 oder $\text{Cr}(\text{OH})_4$. Auf die Analogien, die Sommerhoff zwischen der Gerbung und der Färbung einerseits und zwischen der Gerbung und der Seidenbeschwerung andererseits findet, soll hier nicht eingegangen, es soll nur noch ein Versuch angeführt werden, der wohl auch einfacher zu erklären ist, als dies Sommerhoff tut. Gerbt man das blaue Kupferphosphatgel in wässriger Suspension im Schüttelapparat auf eine Haut auf, so erscheint letztere schön blau gefärbt. Dehnt man die Haut, so verschwindet die blaue Farbe. Wirft man die stark gedehnte Haut in kochendes Wasser, so erscheint die ganze Haut gleichmäßig grün. (Schluß folgt.)

Verwertung der bei der Leinöloxydation auftretenden Ameisen- und Essigsäure.

Von Dipl.-Ing. FELIX FRITZ in Triest.

(Eingeg. 19./2. 1915.)

Beim Trockenprozeß trocknender Öle wird nicht nur Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, sondern es werden dabei verschiedene Stoffe, als da sind Wasserdampf, Kohlendioxyd, Ameisensäure, Essigsäure usw. entbunden, deren Menge bis auf 15% vom Ölgewicht steigen kann. Im größten Maßstabe wird das Leinöl von den Linoleumfabriken in das feste Linoxyn umgewandelt. Zur Durchführung der Oxydation spannt man in geräumigen, heizbaren Häusern¹⁾ lange Baumwolltücher senkrecht in geringem Abstände voneinander immer eins hinter dem anderen aus und begießt sie täglich zweimal mit Bleifirnis, in den man das Leinöl des leichteren Trocknens wegen vorher überführte. Bei einer Wärme von etwa 40° setzen sich täglich an jedem Tuche dünne Schichten von Linoxyn an, die nach Ablauf von 4 Monaten meistens bis zu einer Stärke von 2 cm anwachsen. Als dann wird das Haus, welches dabei gewöhn-

¹⁾ Chem. Revue 18, 247—249 (1911) und Kunststoffe 1, 47—51 (1911).

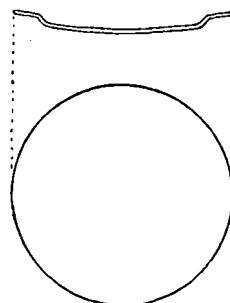
lich einen Ertrag von 90—100 000 kg liefert, entleert und wieder mit neuen Tüchern beschickt, worauf der Arbeitsvorgang von neuem beginnt. Während der Oxydation des Leinöles entweichen nun die obenerwähnten Gase und darunter also die Ameisen- und die Essigsäure, welche von der angeführten Gesamtgasmenge etwa den dritten Teil, d. h. 5% ausmachen. Sie gehen gegenwärtig in die Luft und machen sich an den zur Oxydation dienenden Gebäuden durch Zerfressen der Dachrinnen bemerklich und lösen ferner an den Stellen, wo sie oben zwischen Dach und Mauerwerk durchdringen können, im Verein mit dem dagegen schlagenden Regen den Kalk aus den Fugen, weshalb die Mauer dort häufig ihren festen Verband verliert. Ebenso werden kupferne Telephon- und Telegraphenleitungen zernagt und anderes mehr. Auf eine Nutzbarmachung dieser sauren Ausdünstungen ist bisher noch niemand verfallen, weshalb ich mir das Ziel gesteckt habe, die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf diesen Punkt zu richten, da nämlich die Mengen, um die es sich hier handelt, nicht unbedeutliche sind. Eine einzige große deutsche Linoleumfabrik verarbeitet im Zeitraume eines Jahres allein schon 4 Mill. Kilo Leinöl, die während der Oxydation etwa 200 000 kg an Ameisen- und Essigsäure zusammen liefern, welche man ohne Schwierigkeiten auffangen könnte, indem man sie aus den Häusern absaugte und in absorbierende Flüssigkeiten leitete. Hierfür kämen z. B. Kalkwasser oder besser Natronlauge oder auch Sodalösung in Frage, da im ersteren Falle infolge der mitentstehenden und demgemäß beigemengten Kohlensäure Calciumcarbonat niederfallen würde. Auf einen anderen Weg zur Verwertung, bei dem gleichzeitig das Kohlendioxyd zum größten Teile günstig mitbenutzt wird, hat die Praxis, die eine unerschöpfliche Fundgrube an Anregungen dem, der gut zu beobachten versteht, darbietet, von selbst gewiesen. In die Linoleummasse¹⁾ gelangen mitunter Bleistücke, welche entweder aus der Glätte oder aus der Mennige stammen, die dem Linoleumstoff als Trocknungsbeschleuniger zugesetzt werden oder sich aus den gleichen Materialien beim Firniskochen mitunter bilden und dann zufällig in die Linoleummasse geraten. Wenn die Ware dann ins Trockenhaus wandert, wo dieselben Ausdünstungen, freilich in bescheidenerem Maße, wie im Oxydationsgebäude, stattfinden, bildet sich in bekannter Weise Bleiweiß aus den Bleistücken, und da dabei deren Volumen stark zunimmt, schwillt das Linoleum an der betreffenden Stelle an, und es entsteht ein Buckel, in dessen Innern man sodann das fertige Bleiweiß vorfindet. Es ließe sich somit in der Weise, wie dies der Zufall angedeutet hat, aus den bis jetzt wertlosen Nebenprodukten, die sich bei der Leinöloxydation nicht vermeiden lassen, und die einen Verlust darstellen, Bleiweiß und ameisen- und essigsäures Blei gewinnen, da alle dazu notwendigen Stoffe wie Wasserdampf, Luft, Ameisen-, Essig- und Kohlensäure zur Genüge zur Verfügung stehen. [A. 23.]

Reform-Uhrglas.

D. R. G. M.

Uhrgläser werden als Deckel für Kochbecher und ähnliche Glas- oder Porzellangefäßen benutzt. Sie rutschen aber bei den geringsten Bewegungen infolge ihrer schwach gewölbten Form von den Gläsern, die sie zudecken sollen, herab, zerbrechen dabei leicht oder verschieben sich, so daß Gläser unbemerkt offen bleiben, und ihr Inhalt unbeabsichtigten Änderungen unterliegt.

Das nebenstehend skizzierte Reform-Uhrglas verhindert diesen Nachteil dadurch, daß der Boden vertieft, und der Rand gerade ist; durch diese Formänderung erhält das Glas ringsherum eine Anschlagfläche, welche sein Verrutschen auf den Gläsern hindert. Der Rand dient auch zum Anfassen des Uhrglases. Dieses Glas ist durch D. R. G. M. geschützt und wird von der Firma Ströhlein & Co., Düsseldorf 39, vertrieben. [A. 46.]



¹⁾ Chem. Revue 17, 126 (1910).

	frische Lösung	nach 24 Std.	nach 48 Std.	nach 72 Std.	nach 96 Std.
Temp. °C.	20	20	20	35	35
Farbe	klar	klar	klar	opalis.	opalis.
verbr. Jod	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1
„ NaOH n. Um- setzg. m. HgCl ₂ .	8,0	8,0	—	8,2	—

Versuch 2. 20 cem Thiosulfatlösung und 10 cem Tetrathionatlösung (wie oben) wurden auf 100 cem verdünnt und 3 Stunden lang gekocht. Es trat starke Schwefelabscheidung ein. Die Lösung wurde nach dem Erkalten wieder auf 100 cem aufgefüllt und jeweils Proben von 10 cem in derselben Weise wie oben untersucht.

10 cem verbrauchten 2,10, 2,08 cem Jod,
nach Umsetzung mit HgCl₂ . . . 5,80, 5,80 cem NaOH.

10 cem des Gemisches
verbrauchten vor dem Kochen . 2,00 cem Jod,
nach Umsetzung mit HgCl₂ . . . 8,00 cem NaOH.

Der Gehalt an Thiosulfat erfuhr also hier ebenso wie bei Versuch 1 keine Änderung, dagegen wurde das Tetrathionat, das beim Erwärmen auf etwa 35° (Versuch 1) kaum angegriffen wurde, beim Kochen weitgehend zersetzt. Von den angewandten 0,3025 g Tetrathionat waren nach dem Kochen nur noch 0,1210 g vorhanden; es waren also 60% des Tetrathionats zersetzt worden, ohne daß das Thiosulfat an dieser Zersetzung im geringsten teilgenommen hat.

Versuch 3. Um festzustellen, ob die bei den beiden vorhergehenden Versuchen angewandte starke Verdünnung auf den Verlauf der Reaktion etwa von Einfluß ist, wurden bei diesem Versuch 20 cem Thiosulfatlösung und 10 cem Tetrathionatlösung (wie oben) ohne Zusatz von Wasser miteinander gemischt. Beim Stehen über Nacht trat eine schwache Trübung der Lösung auf, beim nachfolgenden Kochen schied sich reichlich Schwefel ab, und die Lösung nahm saure Reaktion an. Nach dem Abkühlen wurde sie mit Wasser verdünnt und mit Jod titriert. Es wurden verbraucht: 21,10 cem Jod, danach 2,30 cem NaOH. Wie man sieht, ist auch hier die gesamte angewandte Thiosulfatmenge unzersetzt geblieben, denn das Gemisch verbrauchte nach dem Kochen 20 cem Jod für die angewandten 20 cem Thiosulfat, sowie 1,1 cem Jod für aus dem Tetrathionat gebildete schweflige Säure, wie schon aus dem nachfolgenden Verbrauch an Natronlauge hervorgeht. Aus der Menge des abgeschiedenen Schwefels war bereits zu ersehen, daß das Tetrathionat wiederum zum größten Teil zersetzt worden war, so daß eine besondere Bestimmung des unzersetzten Anteils überflüssig erschien.

Bemerkung. Von Herrn Dr. W. Grob in Stolberg wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß von Herrn Prof. Dr. Bosshard in Zürich und ihm das Verhalten von Bisulfid gegen Quecksilberchlorid bereits zur Titration von schwefliger Säure benutzt worden ist¹³⁾. Hierzu möchte ich bemerken, daß mir diese Arbeit zwar bekannt war, daß ich sie aber in meiner früheren Publikation deshalb nicht erwähnte, weil über den Mechanismus der genannten Reaktion in der Arbeit von Bosshard und Grob keine näheren Angaben gemacht werden. [A. 40.]

Die Gerbereichemie 1914.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von S. 272.)

Meunier und Seyewetz⁸⁶⁾ haben vergleichende Gerbeversuche mit Benzochinon, mit Chlor-, Brom- und Sulfoderivaten desselben und mit Toluchinon angestellt, wobei anstatt Haut Gelatineplatten verwendet wurden. Das Chinon ist der stärkste von allen bis jetzt bekannten Gerbstoffen, in sehr verdünnter Lösung übt es aber seine wasserunlöslichmachende Wirkung auch nur allmählich aus. Die substituierten Chinone wirken anscheinend

noch rascher, aber nur oberflächlich, denn je rascher die Gerbwirkung, desto schwächer ist das Durchdringungsvermögen. Toluchinon gerbt schwächer als Benzochinon.

Schon Nierenstein nahm an, daß in den vegetabilischen Gerbstoffen die CO-Gruppe die „tannophore“ Gruppe darstelle. Weiter geht G. Powarnin⁸⁷⁾ mit seiner „Oszillationstheorie“. Er nimmt an, daß die vegetabilische Gerbung auf „aktives Carbonyl“ zurückzuführen sei, indem die betreffenden Sauerstoffatome der Gerbstoffmoleküle in ständiger Bewegung seien, so daß diese Moleküle nicht nur als Phenole, sondern auch als Ketone, Peroxyde, Chinone, Lactone usw. reagieren können. Gegen die vom Ref. vertretenen Anschauungen⁸⁸⁾ bringt Powarnin eine Reihe von Einwendungen, die aber als nicht stichhaltig erwiesen wurden, vielmehr konnte gezeigt werden, daß die neue Theorie sich zwanglos der allgemeineren „Kondensationstheorie“ unterordnet⁸⁹⁾. Experimentelles Material hat Powarnin nur wenig beigebracht, und es ist nicht recht ersichtlich, wie dieses Material die neue Theorie beweisen soll. Erwähnt mag hier nur die zweifellos interessante Feststellung sein, daß die Haut aus Acetonlösung weder Tannin, noch Quebrachogerbstoff aufnimmt. Bezüglich der Chromgerbung ist Powarnin mit Stiasny darin nicht einverstanden, daß diese Gerbung ein reiner Adsorptionsprozeß sei. Auch beim Neradol hält er das „aktive Carbonyl“ für die wirksame Gruppe. Die Meuniersche Gerbung mit Halogenen hält Powarnin für keine echte Gerbung, das Hautmolekül werde dabei zerstört. Auch die Ansichten von Sommerhoff haben nicht seinen Beifall, weil derselbe die Oxydation des Hautmoleküls für wesentlich halte (s. dagegen oben) und bemüht sei, die allgemeine Chemie und ihre Begriffe in den Rahmen des Besonderen, der Kolloidchemie und ihrer Begriffe, einzuziehen. Die neue Theorie dagegen soll „die physikochemischen Vorgänge der Assoziation und der Adsorption mit den bekannten Erscheinungen der organischen Chemie vereinigen und dadurch die natürliche Fortsetzung der physikalisch-chemischen Hypothese darstellen; auf der Annahme eines Gleichgewichtszustandes basierend, zeichnet sie sich durch große Elastizität aus.“

VII. Zurichtung.

J. B. Salomon⁹⁰⁾ glaubt nicht, daß beim Lickern des Chromleders die aus der Seife hydrolytisch abgespaltene Fettsäure sich mit dem basischen Chromsalz zu einer Seife umsetzt. In diesem Falle müßte eine Fettsäure dieselbe Wirkung ausüben, ob sie als Kern- oder Schmierseife angewendet wird, tatsächlich wirken aber beide Seifenarten verschieden auf die Eigenschaften des Leders. Auch die Wirkung des Öles kann keine rein mechanische sein, durch Lickern und nachheriges Entfetten wird das Leder weicher, als wenn man es lediglich mit Fett behandelt und dieses nachher wieder entfernt. Auch G. Hugonin⁹¹⁾ glaubt nicht an die Bildung einer Chromseife. Er stellte eine solche dar und fand, daß sie in Benzol ziemlich löslich ist. Dem gelickerten Chromleder konnte er aber durch Benzol nichts entziehen, andererseits konstatierte er, daß das Leder aus dem Fettbad überhaupt keine Seife aufnimmt. E. D. van Tassel jr.⁹²⁾ empfiehlt an Stelle von Seife Stearamid zum Emulgieren der Fette. Es soll mit etwas Wasser und einem Schutzkolloid zu einer Paste angerieben und diese als „Duron“ in den Handel gebracht werden. (In Deutschland sind sämtliche Versuche, dem Stearamid eine technische Verwendung zu verschaffen, fehlgeschlagen. D. Ref.) Th. Hansen⁹³⁾ will Felle zurichten, indem er sie mit einem Gemisch von Fettstoffen, salicylsaurem Natron und Borsäure bestreicht. Krug und Böllert⁹⁴⁾ machen das Leder kerniger durch Imprägnieren mit Harz-

⁸⁷⁾ Collegium 1914, 633.

⁸⁸⁾ Vgl. Angew. Chem. 16, 665 [1903]; 22, 2083 [1909].

⁸⁹⁾ Collegium 1914, 707.

⁹⁰⁾ Collegium 1914, 56.

⁹¹⁾ Collegium 1914, 716.

⁹²⁾ Collegium 1914, 685; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

⁹³⁾ D. R. P. 276 637; Angew. Chem. 27, II, 569 [1914].

⁹⁴⁾ D. R. P. 276 553; Angew. Chem. 27, II, 648 [1914].

¹³⁾ Chem.-Ztg. 37, 465 [1913].

⁸⁶⁾ Collegium 1914, 523.

stoffen und nachherige Behandlung mit Formaldehyd. L. Bogaerts⁹⁵⁾ will schlechtes Leder verbessern durch Imprägnieren mit Celluloid u. dgl. mit Hilfe flüchtiger Lösungsmittel.

Bei manchen modernen Zurichtarten ist eine vorherige völlige Entfettung des Leders notwendig, ein Ungenannter⁹⁶⁾ äußerte sich hierüber. In Deutschland haben verschiedene Benzinwäschereien die Lederentfettung aufgenommen.

J. Päßler⁹⁷⁾ sprach sich gegen diejenigen Bleichmethoden aus, durch welche freie Schwefelsäure in das Leder gelangen kann, eventuell soll die letztere durch eine Behandlung mit Bleizucker unschädlich gemacht werden. L. Eglène⁹⁸⁾ machte Mitteilung über das Bleichen sumachgarer Schafleder durch Oxalsäure oder oxalsaures Kali. R. Friedrich⁹⁹⁾ empfiehlt zum Entfärben von Leder doppeltschweflige Tonerde oder ein Gemisch von Aluminiumsulfat und Natriumbisulfat.

J. G. Ritter¹⁰⁰⁾ beschreibt ausführlich den Lackierprozeß bei Herstellung der sogenannten „Lackvachetten“. An Stelle von Leinölfirnis scheint mehr und mehr Kolloidum zum Lackieren des Leders verwendet zu werden. Nach C. A. Higgins¹⁰¹⁾ braucht man in diesem Falle keine Lackieröfen, die Lackschicht ist dünner und bricht daher in der Kälte weniger als Öllack. In Amerika wird das Verfahren besonders für Spaltleder angewandt, und dabei soll sich der Narben so täuschend nachahmen lassen, daß schon eine gesetzliche Vorschrift zur Kennzeichnung derartigen Leders verlangt wurde.

J. A. Baxter¹⁰²⁾ empfiehlt für die Zurichtung modernen Geschirrladers die englische Methode als die beste. J. E. Howard¹⁰³⁾ beschreibt das Färben und Zurichten des Marokkoladers.

VIII. Leder.

R. F. Innes¹⁰⁴⁾ bespricht, gestützt auf photographische Bilder, die Beziehungen zwischen dem Griff des Leders und seinem Aussehen unter dem Mikroskop. L. Jablonski¹⁰⁵⁾ beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Leders. Levi und Orthmann¹⁰⁶⁾ haben zum Zerkleinern von Lederproben für die Zwecke der Analyse einen geeigneten Apparat konstruiert.

Viel kommentiert wurde im vergangenen Jahre die Frago der freien Schwefelsäure im Leder. Daß sie tatsächlich sehr schädlich wirkt, hat J. Päßler¹⁰⁷⁾ erneut festgestellt. Das Leder wird zunächst im Narben, später in seiner ganzen Stärke brüchig und läßt sich schließlich wie Pappe durchreißen. Dabei färbt sich das Leder häufig braunrot. Je höher der Gehalt an freier Schwefelsäure, und je höher die Lufttemperatur, desto nachteiliger ist die Wirkung. Die freie Schwefelsäure kann herrühren vom Pickeln, vom Schwellen, vom Entkalken, von der schwefligen Säure sulfitierter Extrakte, vom Bleichen (vgl. unter Abschnitt VII), vom Färben mit sauren Anilinfarbstoffen, von Schwärzen und Zurichtmitteln, vom Natriumthiosulfat, das heute vielfach zur Vorbehandlung der Häute verwendet wird (vgl. 1913), von der Neradolgerbung, von Türkischrotölen, die bei der Fettung verwendet werden. Alle seitherigen Methoden zur Bestimmung der freien Schwefelsäure sind unzuverlässig. Anstatt der Sulfatbe-

stimmt man besser die Wasserstoffionen. Durch einmalige Behandlung mit Wasser läßt sich dem Leder nur ein Teil der freien Schwefelsäure entziehen, die aber zum qualitativen Nachweis, bis herab zu 0,1%, genügt. Man bringt zweckmäßig ein passendes Lederstück in ein Gefäß aus Pergamentpapier und dialysiert gegen Wasser, das mit Kongorot gefärbt ist. Wenn innerhalb 3–4 Stunden keine Farbenänderung eintritt, so ist überhaupt keine freie Säure vorhanden. Schlägt die rote Farbe in Blauviolett um, so können von freien Säuren zugegen sein: Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure. Man zieht eine Probe des gut zerkleinerten Leders mit warmer verdünnter Salzsäure aus, gibt der Auszug mit Chlorbarium keinen Niederschlag, so ist freie Schwefelsäure nicht vorhanden. Die beiden vorstehenden Proben können auch durch Laugen ausgeführt werden, wenn beide positiv ausfallen, hat der Fachchemiker einzugreifen. Er kann alsdann auch eine quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure ausführen, wenn er zwei verschiedenen schwere Lederstücke mit Wasser in derselben Weise durch Dialyse auszieht und in beiden Auszügen die Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Barythydrat titriert. Aus den vier Zahlen läßt sich alsdann mit Hilfe der v. Georgievicsschen Sorptionstheorie der wahre Gehalt des Leders an freier Schwefelsäure berechnen. Die Methode soll noch endgültig ausgebaut werden. L. Jablonski¹⁰⁸⁾ will dem Leder die Schwefelsäure durch Kochen mit einem Gemisch von Essigsäure und Monochloressigsäure entziehen. (Wenn es sich um die Bestimmung der gesamten Schwefelsäure handelt, kann man auch das Leder durch alkoholische Lauge in Lösung bringen, wie dies Ref. für die Chrombestimmung empfahl.)

Levi und Orthmann¹⁰⁹⁾ bestimmen in Chromledern das Chrom durch Veraschen, Schmelzen der Asche mit Natriumsuperoxyd in einem Eisentiegel und Titrieren der Chromsäure mit Jodkalium und Thiosulfat.

Nach Versuchen von R. Lauffmann⁶⁷⁾ ist der Nachweis der einzelnen vegetabilischen Gerbstoffe im lohgaren Leder bzw. in einem wässrigen Auszug desselben ungleich schwieriger als in Extrakten. Die Molybdänzahlen sind in der seitherigen Weise (1913) nicht anwendbar. Die Löslichkeitszahlen bezieht man anstatt auf die Trockensubstanz besser auf den Gerbstoff. Die Fällung der Brenzcatechingerbstoffe durch Bromwasser kann durch die Gegenwart von viel Lignin verhindert werden.

A. Scymour-Jones¹¹⁰⁾ fand, daß buckelförmige Erhebungen auf der Narbenscite von braunem Geschirrlleder von Schimmelpilzen herrührten, welche unmittelbar unter der Narbenschicht gewachsen waren. Sie konnten beseitigt werden durch Bürsten mit $\frac{1}{2}$ –1%iger Ameisensäure, die man vorher einziehen ließ.

In Frankreich war behauptet worden, daß das Chromleder besonders leicht durch Ratten zerstört werde, doch wurde diese Behauptung zurückgewiesen¹¹¹⁾. Neuerdings sollen Schwämme aus Leder hergestellt werden¹¹²⁾.

IX. Hilfsstoffe, Abfallstoffe.

Praktikus¹¹³⁾ bespricht die vielfachen Verwendungsmöglichkeiten von Borax und Borsäure in der Gerberei.

H. Kühn¹¹⁴⁾ äußerte sich ausführlich über die Gebrauchswässer der Gerbereien. Weiches Wasser ist durchweg dem harten vorzuziehen, so daß für Grundwässer eine Enthärtung durch einstündiges Kochen oder durch chemische Mittel angezeigt ist. Über dasselbe Thema sprach im Verein der amerikanischen Lederindustriechemiker M. F. Corin¹¹⁵⁾. Er zeigte, welche Schäden die üblichen Verunreinigungen des Wassers in den einzelnen Stadien des Gerbeprozesses bringen, und betonte andererseits, daß es

⁹⁵⁾ D. R. P. 271 843; Angew. Chem. 27, II, 296 [1914].

⁹⁶⁾ Collegium 1914, 65.

⁹⁷⁾ Collegium 1914, 563.

⁹⁸⁾ Collegium 1914, 769; Technikum 1914, 109; nach: Le Cuir.

⁹⁹⁾ D. R. P. 275 304; Angew. Chem. 27, II, 456 [1914].

¹⁰⁰⁾ Collegium 1914, 257; nach: Der Gerber.

¹⁰¹⁾ The Leather Trades Year Book 1914, 148.

¹⁰²⁾ Technikum 1914, 209; nach: The Leather World.

¹⁰³⁾ Collegium 1914, 738; nach: The Leather World.

¹⁰⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. 33, 579; Chem. Zentralbl. 1914, II, 811; Collegium 1914, 696.

¹⁰⁵⁾ Collegium 1914, 567.

¹⁰⁶⁾ Collegium 1914, 632.

¹⁰⁷⁾ Collegium 1914, 126, 509, 563, 567; Angew. Chem. 27, II, 248, 456, 490; III, 605 [1914].

¹⁰⁸⁾ Ledertechn. Rundschau 6, 281.

¹⁰⁹⁾ Collegium 1914, 694; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

¹¹⁰⁾ Collegium 1914, 206, 463; nach: The Leather Trades Review.

¹¹¹⁾ Collegium 1914, 740; nach: Le Cuir.

¹¹²⁾ Collegium 1914, 777; nach: Le Cuir.

¹¹³⁾ Collegium 1914, 543; nach: Le Cuir.

¹¹⁴⁾ Collegium 1914, 545; nach: Ledertechn. Rundschau.

¹¹⁵⁾ Technikum 1914, 185; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

heute kein Wasser mehr gebe, welches nicht zweckentsprechend gereinigt werden könnte, wobei er besonders auf das bekannte Permutitverfahren hinwies.

Angesichts des neuen preußischen Wassergesetzes empfiehlt P. Rohland¹¹⁶⁾ zur Reinigung der Gerbereiabwässer sein Kolloidtonverfahren. Phelan und Cohen¹¹⁷⁾ empfehlen schwefelsaure Tonerde zur Fällung der stickstoffhaltigen Substanzen aus den Gerbereiabwässern. H. W. Healy¹¹⁸⁾ weist auf den Düngewert der festen Rückstände gebrauchter Äscher hin. Der Stickstoffgehalt beträgt 0,75–1%, die Asche enthält 1–1,5% Kali, 0,5% Phosphor und 30–50% Kalk. Nach Moise & Co.¹¹⁹⁾ behindert der Gerbstoffgehalt der lohlgaren Lederabfälle die Düngewirkung des Stickstoffs. Sie werden daher bei höchstens 50–80° mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand mit Alkali aufgeschlossen.

[A. 41.]

Etwas über staubfreie Fabrikstraßen.

Von Obergeringenieur H. WINKELMANN.

(Eingeg. 13./3. 1915.)

In vielen Fabriken wird verhältnismäßig wenig auf die Herstellung und Erhaltung der Fabrikstraßen und Wege geachtet. Dies bezieht sich in der Hauptsache auf die kleineren Unternehmungen und solche Fabriken, welche auf ihren Straßen und Wegen nur Personenverkehr und wenig Lastverkehr haben, weniger auf jene größeren Werke, die schon unter Berücksichtigung der Art ihrer Fabrikation und der Größe ihres Lastenverkehrs auch dem Pflaster ihrer Verkehrswege notwendigerweise ein größeres Interesse widmen müssen. So gibt es beispielsweise auch viele Betriebe, welche zwar nur auf dem geringsten Teil ihrer Fabrikstraßen laufend größere Transporte zu bewegen haben, die vielleicht das Vorhandensein eines harten Pflasters zur Bedingung machen, welche aber andererseits jede Staubentwicklung nicht nur aus sanitären Gründen, sondern auch mit Rücksicht auf die Fabrikation vermeiden müssen. Hierzu rechnen insbesondere die Papier- und Textilfabriken, Betriebe zur Herstellung von Nahrungsmitteln u. a. Aber auch alle diejenigen Betriebe, welche lediglich mit Rücksicht auf die höheren Kosten vom Einbau von Hartpflaster haben Abstand nehmen müssen, sollten schon im Interesse des Gesundheitszustandes ihrer Arbeiterschaft etwas mehr Wert darauf legen, daß auch die Fabrikstraßen und Wege staubfreier gehalten werden, als dies jetzt allgemein zur Durchführung gelangt.

Es ist verhältnismäßig nur wenig bekannt, daß es heute Mittel gibt, auch Weichpflaster, die mehr oder weniger lediglich aus aufgestampftem Schotter usw. bestehen, fast staubfrei zu unterhalten, und zwar mittels Teerimprägnierung. Dieses Verfahren ist bisher wohl fast ausschließlich nur für öffentliche Wege, insbesondere für Landstraßen und Chaussees in Anwendung gebracht worden, eignet sich aber erfahrungsgemäß ebensogut auch für Fabrikstraßen und Wege. Als eine angenehme Nebenerscheinung der geteerten Straßen ist noch die gleichzeitig damit erzielte größere Festigkeit zu erwähnen, besonders, wenn gut trocknende Öle zur Imprägnierung des Bodens verwendet werden. Die ersten Versuche, welche nach dieser Richtung hin mit Rohpetroleum, Masut, Braun- und Steinkohlenteer vorgenommen wurden, zeigten aber bereits, daß es nicht überall möglich war, das Verfahren billig genug anzuwenden. Man versuchte daher, durch Besprengen der Straßen mit billigeren Ölen zum gleichen Ziele zu gelangen, zumal da, besonders nach der ersten Zeit der Imprägnierung, die Straßen wiederholt, wenn auch weniger scharf, besprengt werden müssen, wenn ein Dauererfolg gewährleistet werden soll.

Ein weiterer Übelstand bei Verwendung von Teer (Petroleum dürfte für deutsche Verhältnisse vollkommen aus-

scheiden) ist noch die Notwendigkeit, denselben in heißem Zustande bei etwa 60–70° auf die Straßen aufbringen zu müssen, ferner das umständliche Einbürsten dieses Materials in den vorher gut vorbereiteten Boden. Als weiterer Übelstand kommt noch die verhältnismäßig langsame Erhärtung in Betracht, sowie die Eigenschaft des Teeres, zu wenig tief in den Boden einzudringen. Gerade hierauf kommt es aber sehr an, die Teerung darf keine sog. Oberflächenteerung sein und etwa nur 1–2 cm tief eindringen. Einmal würde hierdurch das Ergebnis nur von kurzer Lebensdauer sein, da bereits größere Niederschläge und Frost die imprägnierte Schicht lösen und zum Aufrollen bringen würden, andererseits würde aber auch die oben bereits erwähnte Nebenerscheinung der größeren Festigkeit nicht eintreten. Die Imprägnierung hat daher mindestens 8–10 cm tief zu erfolgen, wodurch aber die Fertigstellungszeit derselben und die Gebrauchsfähigkeit des imprägnierten Bodens entsprechend verlängert wird. Infolgedessen ist eine durchgreifende Imprägnierung mit reinem Teer auch nur bei gutem Wetter ausführbar; eine 8–10 cm tiefe Imprägnierung erfordert zum genügenden Einziehen und zum Trocknen mindestens 8–10 heiße Sommertage ohne Niederschläge. Da andererseits die bisher zum gleichen Zwecke vielfach verwendeten Teer- sowie Teerölemulsionen oft durch nachträglich auf sie einwirkende Niederschläge entmischt werden, und dadurch das Staubbindemittel wieder ausgewaschen wird, sind wiederholt Versuche gemacht worden, neue Wege zu ergründen, welche diesen Übelstand vermeiden und es ermöglichen, auch bei feuchter Witterung oder in feuchtem Boden eine zuverlässige Imprägnierung von langer Lebensdauer vorzunehmen. Von allen nach dieser Richtung hin vorgenommenen Versuchen hat bisher das von Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh. ausgebildete Imprägnierungsverfahren gute Aussicht auf dauernden Erfolg. Das hiernach besonders hergestellte Imprägnierungsmaterial „Kiton“ besteht im wesentlichsten aus einer Mischung von etwa 40–60% Teer, 30–50% Wasser und 10% Ton. Die Masse stellt eine Emulsion dar von entsprechend dem Wassergehalt mehr oder weniger zäher Beschaffenheit. Der zur Herstellung des Kitons verwendete Teer enthält keine flüchtigen Bestandteile mehr, dieselben sind vielmehr vorher ausdestilliert worden, damit das ganze dem Boden zugeführte Teervolumen erhalten bleibt, und keine flüchtigen Bestandteile unter Einwirkung der Sonne verloren gehen, welche beispielsweise bei dem sonst vielfach für Imprägnierungszwecke verwendeten dünnflüssigen Gasteer ungefähr 40% des Teergewichts ausmachen. Ein weiterer Vorteil des Kitons liegt darin, daß derselbe infolge der ausdestillierten flüchtigen Bestandteile nahezu geruchlos ist im Gegensatz zu anderen Teerimprägnierungsmitteln, welche oft zu Geruchsbelästigungen Veranlassung gegeben haben.

Die Bindung des Straßenstaubes und die Festigung der Wege beruht beim Kitonverfahren auf den gleichen Grundsätzen, wie beim Imprägnieren mittels reiner Teere, Teeröle, Petroleum usw. und den anderen bereits erwähnten wasserlöslichen Ölemulsionen. Der Unterschied liegt beim Kitonverfahren aber in dem weit geringeren Verbrauch an Öl und der mithin größeren Wirtschaftlichkeit. Im übrigen dringt Kiton wie die anderen wasserlöslichen Imprägnierungsmittel in den Staub und in die Straßenschotterung ein; während sich aber bei diesen die flüchtigen Bestandteile, meistens unter mehr oder weniger starken Geruchsbelästigungen verflüchtigen, und infolge der Wasserverdunstung eine Entmischung der Emulsion eintritt, kommt bei dem Kitonverfahren nur die Wasserverdunstung in Betracht. Das Bindemittel selbst dringt infolge seiner öligen Beschaffenheit leicht in die Poren des Schotters ein, umgibt sämtliche Staub- und Sandteilchen mit einer dünnen Ölhaut und verkittet dieselben miteinander. Frisch erzeugter oder sonstwie hinzutretender Staub wird von der imprägnierten Straßenfläche festgehalten und nach kurzer Zeit ebenfalls vom Imprägnierungsmittel durchtränkt und somit festgebunden und unschädlich gemacht.

Um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erzielen, ist es wichtig, daß der zu imprägnierende Boden gut aufnahmefähig für das Kiton ist. Zur Erzielung dieser Vorbedingung

¹¹⁶⁾ Collegium 1914, 552, 702; Angew. Chem. 27, II, 248, 456 [1914].

¹¹⁷⁾ Collegium 1914, 57; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

¹¹⁸⁾ Collegium 1914, 56; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

¹¹⁹⁾ D. R. P. 274 856; Angew. Chem. 27, II, 414 [1914].