

# Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 545—552

Aufsatzteil und Vereinsnachrichten

4. November 1921, Nr. 88

## Die bemerkenswerten Arbeiten der Jahre 1916—1920 aus dem Gebiet der Lederindustrie.

Von R. LAUFFMANN, Freiberg (Sachsen).

### Praktische Gerberei und Gerbverfahren.

Schluß (vgl. S. 502 u. 509).

#### Pflanzliche Gerbung.

J. Paeßler (Lederzeitung 1919, Nr. 75 und Fortsetzungen) behandelt in einer Arbeit alles Wissenswerte aus dem Gebiete der Gerberei und bespricht dabei besonders die Umstände, die die Lederausbeute beeinflussen, die zweckmäßige Verwendung der Gerbmittel und die sachgemäße Durchführung der Gerbung. Es wird dabei auch die Ansicht von Courtier, wonach bei allen Blößen der Gehalt an Wasser und Hautsubstanz gleich, der Gerbstoffgehalt der einzelnen lohgaren Lederarten aber verschieden ist, auf Grund der Ergebnisse der früheren Arbeiten von von Schroeder und Paeßler über die Zusammensetzung der Haut und des Leders widerlegt.

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte, Wien 1920, Nr. 44) führt die hauptsächlichsten Umstände an, die die Aufnahme des Gerbstoffes durch die Haut oder die Gerbung verzögern oder verhindern. Eine niedrigere Temperatur der Äscherflüssigkeit und der Gerbrühe trägt dazu bei, daß die Gerbung verlangsamt wird. Bei angefaulten Häuten wird die Adsorption des pflanzlichen Gerbstoffes beeinträchtigt, ebenso durch Zersetzung der Gerbstoffe durch Zusatz chemischer Mittel oder durch in die Brühe gelangte Fermente. Auch wesentliche Mengen von Naturfett, das der Haut anhaftet oder in dieser enthalten ist, behindert das Eindringen des Gerbstoffes und müssen daher vor der Gerbung genügend entfernt werden. Wenn nach der Schwellung mit Säuren oder Sauerbrühen die Säure nicht entfernt wird, so tritt, wenn unmittelbar darauf eine Behandlung mit süßen Brühen folgt, Totgerbung ein. Das Angerben der Blöße mit zu starken Gerbstofflösungen bewirkt einen rauen zusammengezogenen Narben und eine Hemmung der Gerbung. Zusätze von Chemikalien zur Gerbrühe rufen Gerbstörungen hervor, wenn dadurch Niederschläge erzeugt werden, da diese die Poren der Haut verstopfen und das Eindringen des Gerbstoffes in das Innere der Haut verhindern. Wenn frisch ausgelaugte Brühe von Valonea oder Eichenrinde benutzt wird, so kann die Gerbung durch Ablagerung von Ellagsäure in der Haut gestört werden. Auch durch Schimmelbildung oder das sogenannte Rotzigwerden der Gerbrühe wird die Gerbung beeinträchtigt.

O. Riethof (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 322) beschreibt die Faßgerbung, wie sie in Europa und in den Vereinigten Staaten von Amerika ausgeübt wird, und erörtert die dabei für eine günstige Durchführung der Gerbung in Betracht kommenden Umstände. Der wichtigste Umstand ist der Schwellungsgrad der Haut bei Beginn der Faßgerbung. Die Schwellung darf nicht zu weit gehen, da eine derartige Haut zu dicht und fest und zu wenig biegsam ist und sich daher nicht genügend bewegen und falten kann, was zur Folge hat, daß der Gerbstoff nur langsam und ungenügend in das Innere der Haut eindringt und eine geringe Lederausbeute erhalten wird. Es soll daher die Haut bei der Faßgerbung nicht überschwellt und während der ganzen Gerbdauer weich und geschmeidig erhalten werden. Im allgemeinen genügt bei der Faßgerbung der natürliche Säuregehalt der Brühe, um die Haut genügend zu schwellen; doch kommt dabei auch die Beschaffenheit des Wassers in Betracht. Dieses darf nicht zu viel Salze enthalten, da diese der Schwellung entgegenwirken. Ein anderer wichtiger Umstand ist die Regelung der Temperatur im Faß. Wenn letztere zu hoch steigt, so wird, da Wärme der Schwellung entgegenwirkt, die Schwellung, bevor sie durch den Gerbstoff fixiert ist, vermindert und das Ergebnis ist ein flaches, geringwertiges Leder. Man soll daher die Temperatur im Faß niedrig halten, bis die Haut durchgebissen ist. Im weiteren Verlauf der Gerbung übt Wärme eine günstige Wirkung aus, indem dadurch die Gerbung beschleunigt und dem Leder Festigkeit, Fülle und Gewicht verliehen wird. Auch die Art und Zusammensetzung der angewandten Gerbstoffauszüge kommt bei der Faßgerbung sehr in Betracht. Es sollen dafür Gerbstoffauszüge benutzt werden, die möglichst klare Brühen liefern und die einen hohen Gerbstoffgehalt und einen niedrigen Nichtgerbstoffgehalt besitzen. Riethof teilt die Untersuchungsergebnisse einer Anzahl von ihm und von anderer Seite unter Verwendung der Grubengerbung, Faßgerbung und gemischten Gerbung hergestellter Sohl der mit und kommt auf Grund dieser Ergebnisse sowie seiner sonstigen Erfahrungen zu dem Schluß, daß auch mit der Faßgerbung ein gutes Leder erhalten werden kann.

E. Langton (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 634) bespricht ebenfalls die Faßgerbung und führt als einen wichtigen dabei zu beachtenden Umstand an, daß die Blößen im ersten Teil der Gerbung in einem möglichst geschwellten und prallen Zustande erhalten werden, daß daher mit stark sauren Brühen angererbt werden muß und daß dann im Faß mit immer stärkeren Extraktbrühen, die zur Be-

schleunigung der Gerbung angewandt werden sollen, weiter und zu Ende gegerbt wird.

Seymour-Jones (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 545) gibt ein Schnellgerbverfahren an, das darin besteht, daß die Blößen ohne vorherige Entkalkung unmittelbar in starke Gerbrühen, wobei im Gegensatz zu den wie üblich vorbereiteten Häuten ein Narbenziehen nicht stattfindet, dann in ein Versenk mit dünner Brühe gebracht und schließlich zur Erzielung von Gewicht in der üblichen Weise weiter behandelt werden.

Bei einem anderen von F. Enna (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 547) empfohlenen Schnellgerbverfahren werden die mit einem Gemisch von 100 Gewichtsteilen gelöschtem Kalk, 12 Gewichtsteilen Schwefel und  $4\frac{1}{2}$  Gewichtsteilen Soda auf je 1000 Gewichtsteile Haut geäscherten, dann enthaarten und mit schwefliger Säure entkalkten Häute im Faß mit einer  $45^\circ$  Bk. starken Brühe von Quebracho-, Myrobalanen- und Valoneaauszug unter Zusatz von 5% Zellstoffauszug, dann mit einer  $72^\circ$  Bk. starken Gerbrühe von demselben Gerbstoffgemisch gegebenenfalls unter Zusatz von Neradol gewalkt, abgewelkt, abgeölt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, angefeuchtet, zunächst für sich, dann unter Zugabe von etwas starker Quebrachobrühe und Zellstoffauszug gewalkt und schließlich in der üblichen Weise zugerichtet.

Ein Verfahren zur Faßgerbung von L. Schupp (D. R. P. Nr. 296 071) ist dadurch gekennzeichnet, daß während der Gerbung im Faß ein Vakuum erzeugt wird und dabei die Zubereitung der Gerbrühe bei laufendem Faß erfolgt. Als Vorteil des Verfahrens wird angegeben, daß dadurch die Gerbung beschleunigt, daß bei laufendem Faß durch Einsaugen ein selbsttätiges ununterbrochenes Verstärken der Gerbrühe stattfindet, daß die Gerbrühe infolge Absaugung der Luft aus dem Faß nicht nachdunkelt und daß die Häute gut aufgehen.

L. Houben beschreibt die neuzeitliche Herstellung des lohgaren Sohlleders (Le Cuir 1920, S. 213) und Riemenleders (Le Cuir 1920, S. 401).

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte, Wien 1920, Nr. 34) behandelt die Herstellung von lohgarem Leder unter Verwendung von Schweinhäuten. Bei der Verarbeitung dieser Häute zu Leder ist besonders zu beachten, daß diese sehr fettreich sind und einen sehr empfindlichen Narben haben und daß daher das Fett, da es die Gerbung behindert, vorher durch Entfettungsverfahren oder durch gründliches Äschern und Ausstreichen gut entfernt und der Narben während der vorbereitenden Arbeiten sehr schonend behandelt werden muß.

W. Eitner (Häute- und Lederberichte, Wien 1920, Nr. 24) macht Mitteilungen über die Herstellung von Leder aus Haifischhäuten und über die Eigentümlichkeiten der Fischhaut. Die Lederhaut der Fische unterscheidet sich im Gewebe dadurch von derjenigen der Säugetiere und Vögel, daß die Hautfasern in verschiedenen Schichten parallel liegen und sich kreuzen, ähnlich wie dieses bei den Fasern künstlicher Gewebe der Fall ist. Die Fasern der Fischhäute sind bei den frischen und gesalzenen Häuten sehr empfindlich gegen Alkalien, Schwefelalkalien, Säuren und Fermente, im getrockneten Zustande dagegen wesentlich widerstandsfähiger. Bei der getrockneten Fischhaut muß daher die angeschärft Weiche in Anwendung kommen. Es darf dabei jedoch nur Soda, aber nicht Schwefelnatrium verwendet werden, da letzteres schon in sehr verdünnter Lösung die Fischhaut angreift. Die Häute der meisten Haifischarten besitzen in der Narbenschicht Einlagerungen von einem der Zahnmasse ähnlichen Stoff, die vor der Gerbung entfernt werden müssen, was sich durch Abspalten oder Abstoßen bewerkstelligen läßt. Die Gerbung erfolgt hauptsächlich mit der Brühengerbung; doch ist dabei zu beachten, daß die Fischhaut sehr empfindlich gegenüber Säuren oder sauren Brühen ist, so daß insbesondere bei der Angerbung süße Brühen oder wenig säurebildende Gerbmittel verwendet werden müssen. Die Ausgerbung kann durch Einlegen in Extraktbrühe oder in Versenken oder im Faß vorgenommen werden. Die Chromgerbung von Fischhäuten bietet besonders nach dem Zweibadverfahren Schwierigkeiten, da die Hautsubstanz die bei diesem Gerbverfahren angewendeten stärkeren Säuren nicht verträgt. Bei der Zurichtung von Haifischleder ist der wichtigste Punkt die Bearbeitung der Narbenseite, die darin besteht, daß man die auf dieser vorhandenen Erhöhungen bis zur Basis abschleift, so daß diese eine ebene Fläche bildet, in der die geschliffenen Teile als glatte glänzende Zeichnungen erscheinen, die auch haltbar gefärbt werden können. Die Haifischhäute eignen sich wegen der Inkrustationen der Narbenseite nicht für Schunoberleder, wohl aber für Wischlederzurichtung, sowie für Lackleder und vor allem für Täschnerleder.

#### Mineralgerbung.

Chromgerbung. J. R. Blockey (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1918, S. 28) behandelt das Einbad- und das Zweibadchromgerbverfahren, sowie die Art und Herstellung der dabei verwendeten Chromgerbstoffe. Die beim Einbadverfahren verwendeten Chromverbindungen werden entweder unmittelbar aus Chromoxydverbindungen oder durch Reduktion von Alkalibichromat bei Gegenwart von Mineralsäure erhalten, wobei als Reduktionsmittel organische Stoffe wie Glucose, Glycerin oder anorganische Stoffe, wie Natriumbisulfid, verwendet

werden. Die zur Gerbung verwendeten Chromverbindungen oder Chrombrühen müssen basischen Charakter haben, da normale Chromsalze zwar schnell und leicht in die Haut eindringen, jedoch eine leere, magere Gerbung ergeben. Je basischer das Chromsalz ist, um so langsamer geht zwar die Gerbung vor sich, um so kräftiger und voller fällt diese aber auch aus. Bei den nicht durch Reduktion erhaltenen Chromverbindungen handelt es sich entweder um solche anorganischer Säuren, meist Schwefelsäure oder Salzsäure, oder organischer Säuren. Mit Chromsalzen organischer Säuren kann schon bei wesentlich niedrigerer Basizität eine gute Gerbung erzielt werden als bei Anwendung von Chromsulfat oder Chromchlorid. Die durch Reduktion aus Bichromat mit anorganischen oder organischen Reduktionsmitteln erhaltenen Chromverbindungen unterscheiden sich in verschiedener Hinsicht voneinander, indem bei letzteren auch die Umwandlungsprodukte der zur Reduktion verwendeten Stoffe (z. B. Aldehyde) einen gerberischen Einfluß ausüben, während die durch Reduktion mit anorganischen Stoffen, z. B. Bisulfit, erhaltenen Erzeugnisse, wobei sich nur Alkalisalze bilden, den durch Basischmachen von Chromoxydverbindungen erhaltenen Chromverbindungen ähnlich sind. Beim Einbadverfahren wird unmittelbar mit den basischen Chromoxydverbindungen gegerbt, während beim Zweibadverfahren die Haut zunächst mit Bichromatlösung und Mineralsäure durchtränkt (erstes Bad) und dann die Chromsäure durch ein Reduktionsmittel, meist aus Natriumthiosulfat und Mineralsäure entwickelte schweflige Säure, in der Haut zu einer basischen Chromoxydverbindung reduziert wird (zweites Bad). Das Zweibadverfahren ist umständlicher als das Einbadverfahren und die dabei stattfindenden Vorgänge sind sehr verwickelt. Es werden daher mit dem Einbadverfahren, das außerdem einfacher ist, leichter gleichmäßige und gute gerberische Ergebnisse erhalten; doch dürfen die zur Gerbung verwendeten Chromverbindungen nicht zu stark basisch sein, da solche zu langsam gerben und auf der Haut oder beim Verdünnen unlösliche Chromverbindungen ausscheiden, die die Poren der Haut verstopfen, wodurch eine genügende Durchgerbung letzterer verhindert wird. Beim Zweibadverfahren wird bei Verwendung von Thiosulfat zur Reduktion im Leder Schwefel abgeschieden, der das Leder weicher und milder machen soll.

H. Giusiana (Le Cuir 1920, S. 98) bespricht ebenfalls die Herstellung von Chromverbindungen für die Chromgerbung. Bei der Herstellung von basischen Chromverbindungen durch Reduktion zieht man Natriumbichromat dem Kaliumbichromat vor, da ersteres billiger ist und sich leichter löst. Die Reduktion erfolgt bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure am einfachsten durch Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure, geht aber beim Einkochen von Chromatlösung bis auf eine bestimmte Konzentration auch ohne Anwendung eines besonderen Reduktionsmittels vor sich. Von organischen Reduktionsmitteln liefert Glycerin, bei dem außerdem die Reduktion in der Kälte verläuft, die besten Ergebnisse. Außerdem kann auch Oxalsäure, Glucose, Mehl, Stärke, Melasse, Alkohol, Formaldehyd usw. für diesen Zweck benutzt werden. Giusiana nennt die in den basischen Chromverbindungen enthaltenen OH-Gruppen „Tannophor“ und meint, daß diese die Lösung kolloidal machen und die gerbende Wirkung hervorrufen.

J. A. Wilson und E. J. Kern (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 445) untersuchten die Wirkung von Neutralsalzen auf Chromlösungen besonders in der Richtung, ob durch derartige Zusätze die Beständigkeit der Chromlösungen erhöht wird. Es wurde bei Versuchen mit einer Reihe von Salzen gefunden, daß eine derartige Wirkung tatsächlich vorhanden ist, und daß der Grad dieser Wirkung vom Hydratisierungsgrad der Salze abhängt. Es ist daher ein Unterschied, ob Chromsulfat oder Chromchlorid mit NaOH basisch gemacht wird, da dabei in ersterem Falle Natriumsulfat, in letzterem das schwächer hydratisierte Natriumchlorid entsteht. Es muß daher bei Beurteilung von Chrombrühen nicht nur die Basizität, sondern auch die Art und Menge der vorhandenen Neutralsalze berücksichtigt und untersucht werden.

A. W. Thomas und M. E. Baldwin (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1918, S. 248) untersuchten ebenfalls den Einfluß von Neutralsalzen auf Chrombrühen und fanden, daß Natrium- und Ammoniumchlorid die Wasserstoffionenkonzentration wesentlich erhöhen und die Bildung eines Niederschlages begünstigen, daß dagegen Natriumsulfat und Ammoniumsulfat die Fällung verzögern.

J. A. Wilson (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1920, S. 323) kam zu dem Ergebnis, daß durch einen Zusatz von Neutralsalz (Kochsalz) zu einer basischen Chromsulfatlösung deren Wasserstoffionenkonzentration erhöht, deren gerberische Wirkung jedoch verlangsamt wird. Die Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration erklärt Wilson durch die Hydrattheorie, wonach die Salze einen Teil des Lösungswassers binden und so dessen Menge vermindern.

A. W. Thomas und M. W. Kelly (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1920, S. 487) fanden, daß die Lösung von normalem Chromsulfat wesentlich langsamer und schlechter gerbt als eine basische Chromsalzlösung, was durch die verschiedene, im Chromsulfat bedeutend größere Wasserstoffionenkonzentration erklärt wird, und daß zuerst viel mehr  $\text{SO}_3$  als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dann von beiden etwa die gleiche Menge, schließlich mehr  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als  $\text{SO}_3$  aus Chromsulfatlösung aufgenommen wird.

Nach D. Burton (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1920, S. 673) werden die gerbenden Eigenschaften der Chrombrühe hauptsächlich durch den Gehalt an Chrom und durch die Acidität oder Wasserstoffionenkonzentration beeinflusst, während die Basizität, d. h. das Verhältnis

von Chrom zu Säure, eine geringere Rolle spielt. Burton fand ferner, daß grüne Chromsalzlösungen schneller gerben als violette Chromsalzlösungen mit der gleichen Basizität und dem gleichen Chromgehalt, und erklärt dieses durch die höhere Wasserstoffionenkonzentration der grünen Chromsalzlösungen.

J. R. Blockey (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1918, S. 205) kam ebenfalls zu dem Ergebnis, daß grüne Chromsalzlösungen schneller gerben als die violetten, und weist zur Erklärung darauf hin, daß erstere viel stärker hydrolysiert sind und eine viel höhere Wasserstoffionenkonzentration zeigen.

L. Meunier und P. Caste (Comptes rendus de l'Acad. des Sciences 172, 1488) fanden, daß die bei Zusatz von Natriumcarbonat zu Chromalaunlösungen bis zur Erzeugung eines bleibenden Niederschlages nötige Menge Natriumcarbonat bei gleichbleibender Temperatur mit dem Alter zunächst zunimmt und dann wieder abnimmt und daß die erste Periode um so länger dauert, je konzentrierter die Lösung und je niedriger die Temperatur ist. Meunier und Caste erklären diese Erscheinung damit, daß das Chromsulfat unmittelbar nach der Auflösung eine teilweise Hydrolyse erleidet, die zu einem vorläufigen Gleichgewicht führt, daß sich das kolloidal gelöste Chromhydroxyd mit dem Chromsulfat allmählich zu einem weniger ionisierten Komplex vereinigt, was sich in dem Sinken der Leitfähigkeit und der Zunahme der verbrauchten Sodamenge äußert und daß sich über diesen Prozeß die fortschreitende mit Steigerung der Leitfähigkeit verbundene Hydrolyse des Chromsulfats lagert, während gleichzeitig die Teilchengröße des Chromhydroxyds und damit die Empfindlichkeit gegen Zusätze von Elektrolyten sich ändert.

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte, Wien 1920, Nr. 16) bespricht die Frage der Anwendbarkeit des Einbadverfahrens und des Zweibadverfahrens. In den meisten Fällen ist das Einbadverfahren dem Zweibadverfahren vorzuziehen, da bei letzterem bei Verwendung von Thiosulfat für das Reduktionsbad im Leder Schwefel abgeschieden wird, der in mancherlei Hinsicht störend wirkt. Blank- und Geschirrlleder werden meist nach dem Einbadverfahren gegerbt, da das nach diesem Verfahren erhaltene Leder eine bessere Narbenbildung zeigt und der Schwefel des Zweibadchromleders auf Metallschnallen und -beschläge nachteilig wirkt. Der Schwefelgehalt des Zweibadleders wirkt ferner schädlich beim Glanzstoßen, da der Schwefel dabei als grauer Anflug an die Oberfläche des Leders tritt, bei Lackleder, da dadurch das Blindwerden des Lackes verursacht werden kann und beim Buntfärben, da dann ungleichmäßige Färbungen erhalten werden. In den genannten Fällen ist daher das Einbadverfahren vorzuziehen. In neuerer Zeit verwendet man das Einbadverfahren auch zum Nachgerben von Glacéleder und von Sämschleder.

Weitere Aufsätze behandeln die Herstellung von Chevreaulleder unter Verwendung der Zweibadchromgerbung (Le Cuir 1920, S. 8) und von Chromsohlleder (Der Gerber 1920, S. 19).

Es seien nunmehr die die Untersuchung von Chromextrakten und Chrombrühen betreffenden Arbeiten angeführt.

K. Schorlemmer (Collegium 1917, S. 345) teilt seine Erfahrungen bei der Bestimmung des Chrms in Chromsalzen, Chrombrühen, Lederaschen usw. mit. Danach kann bei Abwesenheit größerer Mengen von organischen Stoffen bei der jodometrischen Chrombestimmung zur Überführung des Chromoxyds in Chromat Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung an Stelle von Natriumperoxyd verwendet werden. Bei Lösungen, die viel organische Stoffe enthalten, wird die Oxydation und die Zerstörung der organischen Stoffe mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ausgeführt, das überschüssige Kaliumpermanganat durch Erwärmen mit Alkohol beseitigt und im Filtrat vom ausgeschiedenen Manganhydroxyd das Chrom bestimmt. Bei Lederaschen und Chromrückständen kann die Oxydation durch Schmelzen mit wasserfreier Soda und Magnesiumoxyd nach Procter erfolgen. Das jodometrische Verfahren zur Bestimmung des Chrms kann nur angewendet werden, wenn keine wesentlichen Mengen von Eisenverbindungen vorhanden sind, da andernfalls durch letztere eine nennenswerte Mehrausscheidung an Jod verursacht wird, wodurch die Ergebnisse zu hoch ausfallen. (Siehe auch Collegium 1917, S. 364.) Für letzteren Fall empfiehlt sich die Anwendung der Verfahren mit Mohrschem Salz, da dann die Ergebnisse durch die Gegenwart von Eisenoxydsalz nicht beeinflusst werden.

Bei weiteren Untersuchungen fand K. Schorlemmer (Collegium 1918, S. 145), daß das Chrom auch bei Gegenwart von Eisen in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt werden kann, wenn man diese Oxydation zweimal vornimmt, das abgeschiedene Eisenhydroxyd, das Chromhydroxyd mit niedrigeren hat, abfiltriert, in Säure löst, diese Lösung alkalisch macht und ebenfalls zweimal mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, das Eisenhydroxyd abfiltriert und in den beiden Filtraten die Chrombestimmung ausführt. Bei Anwendung von sehr viel Eisen muß der zum zweiten Male abfiltrierte Eisenhydroxydniederschlag nochmals derselben Behandlung unterworfen werden, um das noch anhängende Chromhydroxyd auch in Chromat überzuführen.

R. Lauffmann (Collegium 1918, S. 223) fand bei Untersuchungen über den Einfluß von Eisen und von organischen Stoffen bei der jodometrischen Chrombestimmung ebenfalls, daß bei Anwesenheit von wesentlichen Mengen von Eisensalz die Ergebnisse zu hoch ausfallen und stellte ferner fest, daß größere Mengen von organischen Stoffen in der mit Thiosulfat zu titrierenden Lösung die Jodausscheidung beeinträchtigen oder verzögern und vielfach den Endpunkt der Titration

undeutlich machen. Ferner ergab sich, daß bei Ausscheidung größerer Mengen von Niederschlägen (Hydroxyde) in alkalischer Lösung während der Oxydation durch die Niederschläge Chromat mit niedrigergerissen und auch beim Auswaschen hartnäckig festgehalten wird. Wenn es sich bei diesen Niederschlägen nicht um Metalle handelt, deren Verbindungen wie z. B. Eisenverbindungen selbst Jod frei machen, so filtriert man nicht, sondern löst den Niederschlag beim Ansäuern mit auf und bestimmt in der Lösung jodometrisch das Chrom. Andernfalls wendet man besser das Schmelzverfahren mit der oxydierenden Salzmischung, oder, bei Abwesenheit von organischen Stoffen, das Verfahren mit Mohrschem Salz an oder man benutzt bei Abwesenheit von organischen Stoffen das von Schorlemmer angegebene Kaliumpermanganatverfahren.

Bei weiteren Arbeiten über die Oxydation des Chroms mit Wasserstoffsuperoxyd kam Schorlemmer (Collegium 1919, S. 5) zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen: Die Oxydation des Chroms in Chrombrühen ist leicht auszuführen, wird jedoch durch die Anwesenheit organischer Stoffe häufig behindert. Die störende Wirkung organischer Stoffe kann jedoch durch Zusatz einer geringen Menge Eisensalz, falls die Lösung nicht zu viel organische Stoffe enthält, ausgeschaltet werden, indem das Eisensalz die Oxydation des Chromoxyds begünstigt und den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds beschleunigt. Bei Anwesenheit erheblicher Mengen organischer Stoffe kann die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd überhaupt nicht vollständig zu Ende geführt werden, was sich auch bei der Titration in ungünstiger Weise bemerkbar macht. Dagegen werden bei der Oxydation des Chroms mit Kaliumpermanganat alle etwa vorhandenen organischen Stoffe zerstört und bei der Titration richtige Werte erhalten. Man kann die organischen Stoffe natürlich auch durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Eindampfrückstandes zerstören und hierauf nach dem Schmelzen des Rückstandes mit einer oxydierenden Schmelze usw. ein Titrationsverfahren anwenden.

T. P. Hou (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1920, S. 367) fand, daß je nachdem die Oxydation des Chroms durch Schmelzen mit einem Gemisch von kohlensaurem Kalium, kohlensaurem Natrium und Borax oder mit Natriumsuperoxyd erfolgt, verschiedene Ergebnisse erhalten werden und daß in letzterem Falle der Endpunkt der Titration mit Thiosulfatlösung häufig nicht scharf genug ist, was dadurch verursacht ist, daß noch überschüssiges Natriumperoxyd in der Flüssigkeit vorhanden ist. Hou stellt ferner fest, daß die wesentlichsten Bedingungen zur Erzielung genauer Ergebnisse bei Verwendung von Natriumperoxyd zur Oxydation darin bestehen, daß kein zu großer Überschuß von Natriumperoxyd genommen wird, daß die Menge der Flüssigkeit nicht zu groß ist, daß letztere nicht nur gekocht, sondern auch auf ein geringes Volumen (10—15 ccm) eingedampft und ferner mit einem gewissen Überschuß von etwa 5—10 ccm Salzsäure angesäuert wird.

W. Appellius und Schmidt (Collegium 1916, S. 164) bestimmen die Basizität von Chrombrühen in folgender Weise: Das Chrom wird nach der Oxydation mit Natriumperoxyd jodometrisch ermittelt. Die an Chrom gebundene Säure wird bestimmt, indem eine gewisse Menge der Lösung mit feingepulvertem Cuprioxyd gekocht wird, wobei etwa drei Viertel der an Chrom gebundenen Säure sich zu dem entsprechenden Kupfersalz umsetzen, und das in Lösung gegangene Kupfer nach Zusatz von Jodkalium ebenfalls jodometrisch ermittelt wird. Die auf 100 Teile  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entfallende Kupfermenge wird als Kupferzahl bezeichnet. Aus einer mitangegebenen Tabelle kann die der Kupferzahl entsprechende Basizität abgelesen werden.

Claude Smith und Fini Enna (Collegium 1919, S. 82) verfahren zur Bestimmung des Chroms in Chrombrühen usw. in der Weise, daß das Chrom aus 25 ccm der 0,8—1,1 g Chrom im Liter enthaltenden Flüssigkeit durch Kochen mit Ammoniak ausgefällt, einige Minuten gekocht, der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen, in 1,5 konz. Salzsäure gelöst wird, die Lösung nebst dem zum Nachwaschen benutzten Wasser mit 2—3 g Natriumperoxyd gekocht wird, bis kein Sauerstoff mehr entweicht, ein Überschuß von Schwefelsäure oder Salzsäure zugegeben, wieder einige Minuten gekocht, 10% ige Jodkaliumlösung zugefügt, einige Minuten stehengelassen und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{n}{10}$  Thiosulfatlösung titriert wird.

W. Thomas und M. E. Baldwin (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1918, S. 192) führten elektrometrische Untersuchungen von Chrombrühen durch, wobei die Konzentration der Wasserstoffionen in Chrombrühen von wechselnder Verdünnung unmittelbar nach dem Wasserzusatz und nach mehrlägigem Stehen bestimmt wurde. Die Versuchsergebnisse zeigten, daß das Hydrolysegleichgewicht sich nur sehr langsam einstellt, so daß Chrombrühen unmittelbar nach der Verdünnung geringere Acidität besitzen als nach einigen Tagen. Ein Zusatz von Säure oder Alkali zu einer Chromsulfatlösung beeinflusst natürlich auch die Hydrolyse; doch macht sich auch hier der Einfluß der Zeit bemerkbar. Aus diesen Erscheinungen geht hervor, daß die Basizitätsbestimmung einer Brühe nicht in allen Fällen genügenden Aufschluß über die Eigenschaft dieser Brühe gibt. Mit Bezug auf den Einfluß der Temperatur auf die Wasserstoffionenkonzentration wurde gefunden, daß grüne (heiß gelbste) Chromalaunlösungen eine mehr als zehnfache Wasserstoffionenkonzentration besitzen als violette (kalt gelbste).

J. R. Blockey (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1918, S. 205) bespricht die Farbe der Chromsalzlösungen, ihre Abhängigkeit vom Grade der

Ionisierung und die Verschiedenheit der basischen Salze der grünen und der violetten Reihe, die darin zum Ausdruck kommt, daß violette und grüne Chromlösungen verschiedene Alkalimengen brauchen, um bei sonst gleichen Verhältnissen (Konzentration, Temperatur) eine dauernde Fällung zu geben. Es wurde gefunden, daß Zusätze von Natronlauge eher eine Fällung in Chromsalzlösungen verursachen als Zusätze von Soda, so daß man mit Natronlauge keine so stark basische Brühe erhalten kann wie mit Soda.

Blockey hat weiter durch elektrometrische Messungen die Acidität von Chrombrühen festgestellt und bei violetten Lösungen keine, bei grünen Lösungen dagegen eine deutliche Zunahme der Basizität beobachtet. Er empfiehlt das elektrometrische Verfahren zur schnellen Basizitätsbestimmung im Betriebe, wobei Kurven benutzt werden, die für verschiedene Chromgehalte der Brühen die Abhängigkeit von Basizität und Potentialdifferenz ausdrücken, so daß, wenn der Chromgehalt der Brühe bekannt oder bestimmt ist, sich aus der betreffenden Kurve mit Hilfe einer elektrometrischen Messung die Basizität ablesen läßt.

Nach W. Thomas und W. M. Kelly (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1920, S. 665) läßt sich der Chromgehalt von Chromlösungen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers von Zeiß und einer von ihnen ausgearbeiteten Tabelle mit den Beziehungen zwischen Brechungsindex und Chromgehalt der Lösung schnell und genau feststellen, wenn die untersuchte Lösung nicht mehr als 0,1% Chromoxyd enthält und während der Untersuchung die Temperatur gleichmäßig bei 25° gehalten wird.

A. W. Thomas und S. B. Foster (Hide and Leather 1920, Nr. 18, S. 97) fanden zur Bestimmung der Acidität von Chrombrühen ein Titrationsverfahren geeignet, wobei mit Baryhydratlösung titriert und der Neutralisationspunkt durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt wird.

D. Burton und A. M. Hey (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1920, S. 272) weisen darauf hin, daß bei den bisherigen Titrationsverfahren zur Bestimmung der an Chrom gebundenen Säure Kohlensäure und andere flüchtige Säuren nicht genügend berücksichtigt werden, und empfehlen bei der Titration die Natronlauge zu der verdünnten Lösung zunächst in der Kälte, dann während des Erhitzens bis zum Siedepunkt und schließlich noch so lange zuzusetzen, bis die Rotfärbung auch beim Kochen während einer Minute bestehen bleibt.

B. Dhawale und S. R. Das (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1920, S. 225) fanden, daß durch Zugabe von Kochsalz zu einer basischen Chromsulfatlösung die durch Titration der siedenden Lösung mit  $\frac{n}{10}$  Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator bestimmte Acidität erhöht wird, und daß die Ergebnisse dabei auch durch die Temperatur und durch die Art der Zugabe des Alkalis bei der Titration beeinflusst werden.

Mit Bezug auf die zu wählende Ausdrucksform für die Basizität von Chromverbindungen sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Zuweilen werden die auf 100 Teile  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entfallenden Teile der an Chrom gebundenen Säure als  $\text{SO}_3$  berechnet als Basizität angegeben. H. R. Procter (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1918, S. 259) will die Basizität durch das Verhältnis der basischen Valenzen zu den sauren Valenzen ausdrücken, wobei sich dann für  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$   $6:6=1$ , für  $\text{CrCl}_3$   $3:3=1$ , für  $\text{CrOHCl}_2$  und  $\text{CrOH}_2\text{SO}_4$   $3:2=1,5$  ergeben würde. J. R. Blockey (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1919, S. 11) schlägt vor, die Basizität dadurch zum Ausdruck zu bringen, daß die Anzahl der Hydroxylgruppen angegeben wird, die mit zwei Chromatomen verbunden sind, so daß die Basizität bei  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 0$ , bei  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2 = 2$ , bei  $\text{Cr}(\text{OH})_3 = 6$  sein würde und bei Chromchlorid der Wert 2,5 anzeigen würde, daß die Basizität zwischen  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Cr}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$  liegt. K. Schorlemmer (Collegium 1920, S. 536) berechnet das an Säure und das an Hydroxylgruppen gebundene Chrom in Prozenten und gibt die betreffenden Zahlen als Basizität an, so daß sich z. B. für  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  100 und 0,  $\text{CrOH}_2\text{SO}_4$   $66\frac{2}{3}$  und  $33\frac{1}{3}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$  50 und 50,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$   $33\frac{1}{3}$  und  $66\frac{2}{3}$  und für  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  0 und 100 ergibt.

W. Klüber (J. Am. Leath. Chem. 1920, S. 396) gibt einen vollkommenen Untersuchungsgang für die Bestimmung der verschiedenen Bestandteile von Einbadchrombrühen an und macht die für die Berechnung nötigen Angaben.

E. Little und J. Howard (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 325) behandeln die Berechnung der Zusammensetzung von Zweibadchrombrühen auf Grund der Untersuchungsergebnisse.

#### Andere Mineralgerbverfahren.

Weiß- und Glacégerberei. J. Jettmar beschreibt die Herstellung von Schweinsleder unter Anwendung des üblichen Alaungerbverfahrens, sowie von Alaun-Kochsalzbrühen (Börtechnika, Leder-technik 1917, Nr. 5), ferner die Herstellung von weißgarem Leder aus Hundefellen (Börtechnika, Ledertechnik 1917, Nr. 12), sowie die Handschuhlederherstellung (Le Cuir 1920, S. 340) unter besonderer Berücksichtigung der Prager Verhältnisse.

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte, Wien 1920, Nr. 19) macht Angaben über Gerbverfahren für Haarfelle und Pelze. Bei Lammfellen wird häufig in der Weise verfahren, daß man 400 Lammfelle mit 100 kg Kochsalz und  $1\frac{1}{2}$  l Schwefelsäure unter Zusatz von 20 kg Kleie pickelt, mit Wasser befeuchtet, unter wiederholtem Ein-

reiben mit dieser Mischung Pelzseite nach außen 6–8 Tage in ein Gefäß einschichtet, dann mit der Fleischseite nach außen in Zentrifugen abpreßt und trocknet. Bei feinem Pelzwerk bürstet man einen für 100 kg naß gepreßte Felle durch Verrühren von 10 kg Mehl, 3 Stück Eigelb, 7 kg Alaun, 2 kg Kochsalz mit 10 Liter Wasser hergestellten Brei auf der Fleischseite auf und legt die Felle unter wiederholtem Einreiben mit der Gare einige Zeit in Holzbottiche. Um das Auskristallisieren des Alauns zu verhindern, setzt man der Gare Glycerin, Weinstein oder essigsäure Tonerde zu.

Bei einem Verfahren von E. W. Merry (D.R.P. Nr. 330858) unter Verwendung von Alaun und Natriumpyrophosphat enthält die Gerbrühe auf das Fellgewicht berechnet 10% kristallisiertes Alaun, 1,4–2% wasserfreies Natriumpyrophosphat und etwa 5% eines milden Schwellmittels.

Bei einem Alaungerbverfahren für Rauchwaren von A. Endler (D.R.P. Nr. 324274) werden die Felle mit einem Alaunbad behandelt, dem ein gegen Pelzfresser schützendes Mittel, insbesondere Weinstein zugesetzt wird.

**Eisengerbung.** Nach einem Verfahren von S. Béany (Der Gerber 1917, S. 5) werden die wie für die Chromgerbung vorbereiteten Häute in eine essigsäure Lösung von Eisenvitriol, dann in eine Sodaauslösung gebracht, einige Zeit aufgehängt, aufgeweicht, ausgewaschen und schließlich getrocknet.

W. Eitner (Häute- und Lederberichte, Wien 1919, Nr. 36) behandelt die Gerbung mit Eisenverbindungen und die dabei erhaltenen Erzeugnisse, zum Teil auf Grund eigener Untersuchungen und Erfahrungen. Nach Eitner muß bei der Eisengerbung zuerst mit schwachen und dann mit stärker werdenden Brühen gegerbt werden, und es ist die Eisengerbung für die Herstellung von Unterleder geeignet, dagegen wegen ihrer hart und steif machenden Eigenschaften für sich allein nicht für Oberleder, wohl aber in Verbindung mit der Chromgerbung, wodurch auch Feinleder hergestellt werden kann.

Zusammenstellungen der patentierten und sonstigen Verfahren der Eisengerbung sind enthalten in Aufsätzen von J. Jettmar (Der Gerber 1916, S. 229), R. Lauffmann (Zeitschrift für öffentliche Chemie 1919, S. 27) und G. Grasser (Der Gerber 1919, S. 262).

V. Casaburi (Der Gerber 1919, S. 262) macht Mitteilungen über die gerberische Wirkung verschiedener Eisenverbindungen. Mit ein Drittel basischem Eisenoxysulfat wurde eine gute gerberische Wirkung erhalten, und die Basizität der zurückgebliebenen Gerbrühe war fast dieselbe wie zu Anfang der Gerbung. Bei der Gerbung mit ein Drittel basischem Eisenchlorid zeigten die Blößen, da die Brühe stets zu sauer war, eine starke Schwellung und nahmen gegen Ende der Gerbung überhaupt kein Eisen mehr auf. Bei der Behandlung der Blößen mit Eisenacetat, dessen Lösung sich dabei zersetzte, wurde überhaupt keine gerberische Wirkung erzielt.

Bei einem Verfahren von K. W. Mensing (D.R.P. 314487) zur Herstellung zäher und lagerbeständiger Eisenleder bestehen die wichtigsten Punkte darin, daß die Gerbung mit Ferrisalz bei Gegenwart eines Überschusses des Oxydationsmittels ausgeführt wird und daß die Temperatur der zur Herstellung verwendeten Eisenlösung 35° nicht wesentlich überschreitet, wobei die Gerbung von Anfang an mit stärkeren Ferrisalzlösungen erfolgen kann. Durch die Anwesenheit eines Überschusses des Oxydationsmittels soll die schädliche Anwesenheit von Ferrosalz in der Gerbrühe und dessen Entstehung im Leder, durch die Einhaltung vorstehender Temperaturgrenze die hydrolytische Zersetzung der Eisenlösungen vermieden werden. Bei einem anderen Verfahren von Mensing (D.R.P. Nr. 314885, Zusatz zu D.R.P. 314487) handelt es sich im wesentlichen um eine andere Nachbehandlung des nach diesem Verfahren gegerbten Leders.

Ein Verfahren zur Eisengerbung von M., E. und R. Stecher (D.R.P. 319705, Zusatzpatent zu D.R.P. 314487) ist dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel für die Eisenoxysalzlösung oxydierend wirkende eisenfreie Chlorverbindungen in Form von Chloraten oder Chlorsäure benutzt werden. Nach einem weiteren Verfahren der Gebrüder Stecher (D.R.P. Nr. 319859) wird Ferrisalz und überschüssiges Oxydationsmittel zusammen mit pflanzlichen Gerbstoffen, Zellstoffauszug oder künstlichem Gerbstoff verwendet.

Ein Verfahren von E. Kanet (D.R.P. Nr. 306015) betrifft Gerben von Häuten mit hydrolytisch gespaltenen Salzlösungen, die in der Wärme basische Salze, Hydroxyde oder Oxyde abscheiden, wobei man entweder mit basischen, bei gewöhnlicher Temperatur veränderlichen Lösungen bei erniedrigter Temperatur gerbt oder bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die Haut mit solchen Lösungen durchtränkt und dann erwärmt. Das Verfahren beruht darauf, daß gekühlte Lösungen der in Betracht kommenden Eisen-, Aluminium- und Chromsalze auch bei größerer Verdünnung haltbar sind und dabei zwar langsamer, aber gleichmäßig durchgerben, dabei auch in stärker basischer Form verwendet werden können, und daß Lösungen, die so sauer sind, daß sie bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nur schwach gerben, wenn sie von der Haut aufgesaugt sind, beim darauf folgenden Erwärmen der Blößen schnell durchgerben.

Ein Verfahren zur Eisengerbung von Weiler-ter-Meer (D.R.P. Nr. 334004) besteht darin, daß man zunächst mit Lösungen von Eisenoxysalzen, die kein oder nur wenig basisches Salz enthalten, angerbt und dann allmählich durch Zusätze von Alkali oder alkalisch reagierenden Stoffen abstumpft. Dabei können nach einer anderen Ausführung des Verfahrens auch Gemische von Eisenoxyd- und Chromoxysalzen verwendet werden.

Zwei Verfahren von O. Röhm V. St. Patent Nr. 1364316 und 1364317 sind dadurch gekennzeichnet, daß man tierische Haut mit Aldehyden und Eisenoxysalzen behandelt oder zunächst mit einer basischen Eisenchloridlösung gerbt, dann mit Fällungsmitteln für Eisenverbindungen neutralisiert und schließlich mit Aldehyden nachbehandelt.

Ein anderes, von A. T. Hough (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 174) angegebenes Mineralgerbverfahren besteht darin, daß eine kolloidale Lösung von Kieselsäure zum Gerben verwendet wird, indem die in gewöhnlicher Weise vorbereiteten Häute in eine Flüssigkeit gebracht werden, die auf 100 Teile Haut 50 Teile Natriumsilikat von 36° Bé und 25 Teile Kochsalz enthält und der soviel Salzsäure zugesetzt wird, daß der Überschuß eine etwa  $\frac{n}{10}$  HCl-Lösung bildet. Die

Kieselsäuregerbung kann auch mit der Alaun- und Chromgerbung vereinigt werden, gibt dagegen mit der pflanzlichen Gerbung zusammen keine guten Ergebnisse. (Schluß folgt.)

## Anreicherung des Phosphorsäureauszuges mittels sukzessiver Zersetzungen mehrerer Phosphoritportionen.

Von E. BOBKO und O. SOKOLOWA.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium unter der Leitung des Prof. Dr. D. Prianschnikow, Moskau.)

(Eingeg. 23.9. 1921.)

Zwei Schwierigkeiten stehen im allgemeinen der Verarbeitung russischer Phosphorite entgegen, einmal ihr geringer Prozentgehalt an  $P_2O_5$ , dann die große Entfernung ihrer Lagerstätten von den Gegenden, wo sie als Dünger Verwendung finden können. Während die wichtigsten Fundorte der Phosphorite, aus denen noch dazu auch der Turkestan wahrscheinlich die Phosphorsäure für seine hochentwickelte landwirtschaftliche Kultur schöpfen müßte, in den schwachbevölkerten Gegenden Nordostsibiriens liegen<sup>1)</sup>, ist die größte Nachfrage nach ihnen im zentralrussischen Gebiete der Schwarzerde und der Ukraine, den Gegenden der dichtesten Bevölkerung und intensivsten Landwirtschaft.

Die Kostspieligkeit des Transports und der im Verhältnis zu anderen Phosphaten (z. B. denen von Algier und von den Inseln des Stillen Ozeans) geringe Gehalt an Sesquioxiden, sowie der Umstand, daß durch Herstellung hochprozentiger Produkte aus minderem Material auch die Lager von Phosphoriten, welche bisher sich zu einer lohnenden Ausnützung nicht eigneten (z. B. die Phosphate des Gouvernements Saratow, Kursk und viele andere), Bedeutung gewinnen würden, veranlaßten seit längerer Zeit das agrikulturchemische Laboratorium von Prof. Prianschnikow neben der Untersuchung der Ursachen, welche die Herstellung einfacher Superphosphate aus russischen Phosphoriten erschweren, verschiedene rationelle Mittel zur Verarbeitung der genannten Phosphorite in Doppelsuperphosphat und angereicherte Phosphate zu erforschen und so Mittel zu möglichst billiger Herstellung hochprozentiger Dünger zu finden.

Hierbei galt es, sich den Eigenschaften des vorhandenen Rohmaterials, wie auch der Aufschließungsmittel anzupassen. So stellte sich z. B. bei Aufschlußversuchen mit Na-bisulfat heraus, daß es nicht gelingt, mit Bisulfatlösung mehr als zwei Drittel der Phosphorsäure aus den Rohphosphaten zu erhalten, wenn man den Extrakt direkt zur Fällung verwendet; läßt man jedoch das Gemisch Rohphosphat-Bisulfatlösung eintrocknen, arbeitet man also nach der Methode der Superphosphatgewinnung und extrahiert die getrocknete Masse mit Wasser, so erhält man fast die gesamte Phosphorsäure in Lösung und weiterhin als Niederschlag.

Ebenso gelingt es beim Aufschließen russischer Phosphorite mittels verdünnter Schwefelsäure nicht, die gesamte Phosphorsäure in Lösung zu bringen, es lösen sich davon nur etwa 60–70%, sind aber dieselben Rohphosphate in Wasser aufgeschwämmt und läßt man in diese Aufschlemmung einen Strahl Schwefelsäure unter Rühren einfließen, so kann eine genügend vollständige Extraktion der Phosphorsäure erreicht werden.

Vorliegende Arbeit bezweckt ferner auf dem Gebiete der Doppelsuperphosphatherstellung neue Wege zu deren Verbilligung zu finden.

Bei der Herstellung von Doppelsuperphosphat werden Phosphorite mit Phosphorsäure, die aus denselben Phosphoriten ausgezogen und konzentriert wurde, behandelt. Hierbei kommt es vor allem einmal auf die richtige Bemessung der Schwefelsäure, dann auf die richtige Konzentration der Auszüge an. Letzterer Prozeß ist noch ungenügend erforscht, er ist der kostspieligste Teil der Gesamtproduktion. Der erste Auszug enthält etwa 7–8%  $P_2O_5$  und muß bis zu einem Gehalt

<sup>1)</sup> Das Gesagte betrifft namentlich die von der Expedition von Prof. Samojloff untersuchten Phosphoritlagerstätten in den oberen Teilen des Kamabassins (das Bassin vom Flusse Volosnitsa u. a.). Der aktuelle Vorrat dieser Lagerstätten ist ca. 200 Millionen Pud, der potentielle Vorrat wird auf mehrere Milliarden Pud geschätzt. Die Ausbeute ist ungefähr 100 Pud pro russischen Quadratkilometer. Der  $P_2O_5$ -Gehalt ist 26–28%  $P_2O_5$  und kann durch Anreicherung bis zu einem Mittelgehalt von 28  $P_2O_5$  erhöht werden. Dem Charakter der Einlagerung nach gleicht dieser Phosphorit demjenigen von Carolina (U. S. A.), von welchem er sich nur durch einen etwas geringeren  $P_2O_5$ -Gehalt unterscheidet.