



Die „Sammlung Vieweg“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

*Verzeichnis der bisher erschienenen Hefte siehe 3. und 4. Umschlagseite.*

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig und zwar für:

**Physik** (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):

Herr Professor **Dr. Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;

**Kosmische Physik** (Astrophysik, Meteorologie und wissenschaftliche Luftfahrt — Aerologie — Geophysik):

Herr Geh. Ober-Reg.-Rat Professor **Dr. med. et phil. R. Assmann** in Gießen;

**Chemie** (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):

Herr Professor **Dr. B. Neumann**, Techn. Hochschule, Breslau;

**Technik** (Elektro-, Maschinen-, Schiffbautechnik, Flugtechnik, Motoren, Brückenbau):

Herr Professor **Dr.-Ing. h. c. Fritz Emde**, Techn. Hochschule, Stuttgart;

**Biologie** (Allgemeine Biologie der Tiere und Pflanzen, Biophysik, Biochemie, Immunitätsforschung, Pharmakodynamik, Chemotherapie):

Herr Professor **Dr. phil. et med. Carl Oppenheimer**, Berlin-Grünwald.

# Neuere Gerbemethoden und Gerbethorien

Von

Dr. W. Fahrion

Feuerbach - Stuttgart.



Braunschweig

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn

1915

---

**Alle Rechte vorbehalten.**

---

ISBN 978-3-322-98364-0      ISBN 978-3-322-99105-8 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-322-99105-8

Copyright, 1915, by **Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany.**

Reprint of the original edition 1915

## Vorwort.

---

Einer der jüngsten Zweige an dem großen Baume der chemischen Wissenschaft ist die Gerbereichemie. Es wurde zwar gegen diese Bezeichnung schon Einspruch erhoben, und es ist ohne weiteres zuzugeben, daß auch physikalische Prozesse in der Gerberei eine große Rolle spielen. Aber die Hauptrolle spielt doch die Chemie, und da man auch von einer physikalischen Chemie spricht, so kann man den Ausdruck Gerbereichemie für die gesamte Gerbereiwissenschaft wohl ebenfalls beibehalten.

Länger als andere Industrien hat sich die Lederindustrie gegen eine wissenschaftliche Durchdringung gesträubt. Eine Besserung brachte zuerst die Gründung wissenschaftlicher Versuchsstationen und Fachschulen (Wien, Freiberg, Turin, Waalwijk), sowie die Errichtung besonderer Lehrstühle an Hochschulen (Leeds, Lyon, Lüttich), aber den Hauptanstoß zu der raschen Entwicklung der Gerbereichemie gab doch die im Jahre 1897 erfolgte Gründung des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker (I. V. L. I. C.), welcher vor Ausbruch des Krieges in neun Sektionen (Deutschland, Österreich-Ungarn, England, Frankreich, Italien, Belgien, Holland, Skandinavien, Spanien) über 500 Mitglieder zählte und ein eigenes Organ, das „Collegium“, herausgibt. Natürlich ist auch die Rückwirkung der Theorie auf die Praxis nicht ausgeblieben, und man wird Stiasny recht geben müssen, wenn er (1913) meint, die Fortschritte in der Lederindustrie werden in den nächsten 50 bis 100 Jahren größer sein als in den letzten 1000.

In dieser raschen Entwicklung der Gerbereichemie ist durch den großen Krieg eine Pause eingetreten, und der Zeitpunkt mag daher zu einem Rückblick geeignet erscheinen. Es soll in der vorliegenden Schrift versucht werden, ein Bild von dem heutigen — Ende 1914 — Stande der Gerbereichemie

zu geben, und zwar nur insoweit, als sie sich mit dem eigentlichen Gerbeprozess befaßt, also unter Vernachlässigung der Hilfsoperationen (Weichen, Äschern, Beizen, Zurichten usw.), aber unter besonderer Berücksichtigung der theoretischen Anschauungen über das Wesen des Gerbevorganges. Glücklicherweise wird heute mehr als früher anerkannt, daß die Forschung auf diesem Gebiete, auch wenn sie der Praxis keinen unmittelbaren Nutzen bringt, doch die Grundlage zukünftiger Fortschritte werden kann. Die Gerberei hat mannigfache Beziehungen zur Färberei, und es mag daher eine Äußerung des — leider gleich zu Anfang des Krieges gefallenen — K. Gebhard<sup>1)</sup> hier angeführt sein. „Die Weiterentwicklung der Färbereichemie liegt nicht allein auf farbenchemischem Gebiete, sondern in der Färberei selbst ruht noch manche Möglichkeit, welche der Technik erschlossen werden kann und sie befähigt, immer rationeller zu arbeiten. Die Theorie der Färbung ist daher keine rein akademische Frage, sondern für den Färbereichemiker unerlässlich.“

Ähnlich liegen die Verhältnisse in der Gerberei. Zwar ist sie gegenüber der Färberei einigermaßen zurück, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Haut und der Gerbstoffe sind bei weitem nicht so eingehend erforscht als diejenigen der Textilfasern und der Farbstoffe. Trotzdem sind auch in dieser Hinsicht beträchtliche Fortschritte erzielt worden, und auch bei der Gerberei wird die fortschreitende Erkenntnis derjenigen Vorgänge, welche sich beim eigentlichen Gerbeprozess abspielen, der Praxis der Ledererzeugung früher oder später zum Nutzen gereichen.

Verf. hofft, durch seine Arbeit nicht nur den Gerbereichemikern einen Dienst zu leisten, sondern auch den ferner stehenden Fachgenossen, welche sich über das Thema zu orientieren wünschen.

Feuerbach-Stuttgart, im Juli 1915.

**Wilhelm Fahrion.**

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 27 (I), 509 (1914).

# Inhaltsverzeichnis.

---

	Seite
Einleitung . . . . .	1
I. Physikalische und chemische Eigenschaften der tierischen Haut	4
II. Allgemeines über Gerbstoffe, Gerbung und Leder . . . . .	25
III. Fett- und Sämischerbung . . . . .	44
Lactongerbung . . . . .	58
IV. Die vegetabilische Gerbung . . . . .	62
Die Gerbextrakte . . . . .	68
Schnellgerbung . . . . .	73
Beschwerung . . . . .	78
Die Vorgänge bei der Lohgerbung . . . . .	79
Ligningerbung . . . . .	92
V. Die Gerbung mit anderweitigen organischen Substanzen . . . . .	95
A. Aldehydgerbung . . . . .	96
B. Chinongerbung . . . . .	101
C. Naphtolgerbung . . . . .	106
D. Neradolgerbung . . . . .	108
VI. Mineralgerbung . . . . .	112
A. Tonerdegerbung . . . . .	113
B. Chromgerbung . . . . .	118
Zweibadverfahren . . . . .	119
Einbadverfahren . . . . .	124
C. Eisengerbung . . . . .	133
D. Gerbung mit anderweitigen Metalloxyden . . . . .	141
Schlußwort . . . . .	144

---

## Einleitung.

Die Gerberei ist zweifellos eines der ältesten Gewerbe. Versuchen wir, uns in die Lage jenes Urmenschen zu versetzen, welcher als erster einem erlegten Tiere das behaarte Fell abzog, um dieses Fell, das dem Tiere einen so guten Schutz gegen die Unbilden der Witterung gewährt, zu demselben Zweck für sich zu benutzen. Er legte es an, und zwar zunächst in der gleichen Art, wie es das Tier trug, nämlich mit der Fleischseite nach innen. Er empfand ein Gefühl der Kälte und Feuchtigkeit, weshalb er das Fell umdrehte und die Haareseite auf seinen nackten Körper brachte. Er empfand nunmehr ein Gefühl der Wärme, aber in Bälde mußte er die Erfahrung machen, daß sein Kleid sich seinem Körper nicht mehr anschmiegte, sondern seine Biegsamkeit verlor und brettartig hart wurde. Gleichzeitig fühlte es sich auf der Fleischseite nicht mehr feucht, sondern trocken an. Unser Urmensch warf daher das Fell ins Wasser und siehe da, es wurde wieder weich und schmiegsam. Aber nachdem er das Anfeuchten einigemal wiederholt hatte, zeigte sich ein neuer Übelstand, das nasse Fell fing an zu riechen und zu faulen und war bald vollständig zerstört, während ein anderes, einmal getrocknetes und nicht wieder angefeuchtetes Fell sich lange Zeit unverändert erhielt.

Unser Urmensch sah sich also einem Dilemma gegenüber: entweder hatte sein Fellkleid keinerlei „Fasson“, oder es ging ihm durch Fäulnis verloren. Er mußte sich daher nach einem Gerbstoff umsehen, und aus dem oben Gesagten ergibt sich ohne weiteres die einfachste Definition eines Gerbstoffes als eines Körpers, der die tierische Haut geschmeidig erhält und vor Fäulnis schützt. Unserem Urmenschen boten sich als die nächstliegenden Versuchsobjekte die übrigen Bestandteile des erlegten Tieres, darunter vor allen Dingen das Fett, von dem ihm wohl schon bekannt war, daß es anderen

Körpern eine gewisse Schlüpfrigkeit verleiht. Allerdings ist das bei gewöhnlicher Temperatur feste oder halbfeste Fett der Landtiere ein mangelhaftes und unhandliches Gerbmittel, aber im Hirn des Tieres fand unser Urmensch ein weiteres Hilfsmittel, das ihm gestattete, durch Verreiben mit Fett letzteres in feine Verteilung zu bringen. So wurde die Fettgerbung als zweifellos erste Gerbeart erfunden, und noch heute gibt es in Südamerika Indianerstämme, welche mit Fett und Hirn Pelze gar machen. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutete die Verwendung des Fettes der Seetiere, der Trane, als Gerbmittel. Nicht nur, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und daher leichter ins Innere der Haut einzudringen vermögen, sie wirken auch, wie wir später sehen werden, in besonderer, chemischer Weise auf die Hautfaser ein. In einem speziellen Falle, beim Japanleder, das auch schon seit Jahrhunderten erzeugt wird, dient ein pflanzliches Öl, das Rapsöl, als Gerbmittel.

Die Erfindung der vegetabilischen Gerbung, bei der wässrige Auszüge gewisser Rinden, Hölzer, Blätter, Früchte als Gerbmittel dienen, wird einem sagenhaften chinesischen Kaiser Schingfang zugeschrieben, andererseits ist es aber eine durch bildliche Darstellungen und durch Funde in den Pyramiden belegte Tatsache, daß schon bei den alten Ägyptern die Lohgerbung ein verhältnismäßig hochentwickeltes Gewerbe war. Als Gerbmaterial vermutet man hauptsächlich Mimosenrinden.

Noch jüngeren Datums ist die Mineralgerbung, welche erstmals von den Sarazenen ausgeübt worden sein soll. Als Gerbmittel diente Alaun, der als Ausblüfung auf natürlich vorkommenden Tönen gefunden wurde. Er wird noch heute vielfach verwendet, wenn ihm auch die Chromsalze den Rang abgelaufen haben.

Das ehrwürdige Alter der Gerberei war ohne Zweifel eine der Ursachen, welche das Eindringen der Wissenschaft so lange verhinderten. Nicht als ob sich diese überhaupt nicht um die Gerberei gekümmert hätte, schon vor über 100 Jahren brachte der berühmte englische Chemiker Davy die Lohgerbung in Beziehung zu der Fällung von Leimlösung durch Tannin, und

auch Berzelius und Dumas zogen die Entstehung des Leders in den Kreis ihrer Betrachtungen. Der Klassiker der Gerbereiwissenschaft ist aber der Deutsche Fr. Knapp, der sich in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts mit „Natur und Wesen der Gerberei“ eingehend befaßte. Zu derartigen Studien befähigten ihn nicht nur umfangreiche theoretische Kenntnisse, sondern auch eine hervorragende praktische Begabung<sup>1)</sup>. Seine Arbeiten nötigen uns heute noch Bewunderung ab, auch wenn wir seine Schlußfolgerungen nicht mehr durchweg für richtig halten. Wenn wir aber hören, daß ihm das Wesen der Chromgerbung schon vor einigen 50 Jahren bekannt war, während diese Gerbeart erst vor einigen 25 Jahren auf dem Umwege über Amerika in Deutschland eingeführt wurde, so beweist uns dies eben, daß in der deutschen Lederindustrie der sechziger und siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts noch die reine Empirie herrschte und für Fortschritte auf wissenschaftlicher Grundlage noch kein genügendes Verständnis vorhanden war. Auch die Fortschritte auf maschinellern Gebiete, welche viel Handarbeit entbehrlich machten und den Übergang der Gerberei zur Großindustrie anbahnten, haben in Amerika ihren Ausgang genommen.

Gemäß den vorstehenden Ausführungen wird sich der zu handelnde Stoff zweckmäßig in folgender Weise einteilen lassen:

- I. Physikalische und chemische Eigenschaften der tierischen Haut.
- II. Allgemeines über Gerbstoffe, Gerbung und Leder.
- III. Die Fett- und Sämschgerberei.
- IV. Die vegetabilische Gerbung.
- V. Die Gerbung mit anderweitigen organischen Substanzen.
- VI. Die Mineralgerbung.
- VII. Schlußwort.

---

<sup>1)</sup> Knapp lehrte von 1873 bis 1889 chemische Technologie an der Technischen Hochschule in Braunschweig, wo er auch 1904, 90 Jahre alt, starb. Sein Leben und Wirken hat R. Meyer in einem Nachruf geschildert, vgl. Berl. Ber. 37, 4777 (1904); Collegium 1905, S. 309.

## **I. Physikalische und chemische Eigenschaften der tierischen Haut.**

Als Objekt der Gerberei kommt fast ausschließlich die Haut von Säugetieren in Betracht, und zwar der mittlere und stärkste Teil derselben, die Lederhaut (Corium). Die Oberhaut (Epidermis) und die Unterhaut werden vor der Gerbung entfernt, ebenso, wenn man von der Pelzgerberei absieht, die Haare. Was alsdann für die Gerbung übrig bleibt, heißt „Blöße“.

Die Blöße ist ein organisiertes Gebilde, sie besteht, wie das Mikroskop lehrt, aus einem System von Fasern bzw. Faserbündeln, welche untereinander in mannigfacher Weise und nach allen Richtungen verschlungen sind. An der Oberfläche bilden sie eine dünne, aber besonders dichte Schicht, den sogenannten „Narben“.

Durch die obige Struktur unterscheidet sich die tierische Haut beträchtlich von den Geweben aus Textilfasern: Wolle, Seide, Baumwolle usw., welche das Objekt der Färberei bilden. Sie ist wesentlich dichter und fester, dabei geschmeidig und mäßig dehnbar. Die beiden letzteren Eigenschaften sind allerdings bei der ungegerbten Haut an einen hohen Wassergehalt gebunden; solange sie das lebende Tier umkleidet, enthält sie etwa 75 bis 80 Proz. Wasser. Ein Teil dieses Wassers füllt die Zwischenräume zwischen den einzelnen Fasern bzw. Faserbündeln aus und macht dieselben leicht gegeneinander verschiebbar, es wirkt also ähnlich wie das Schmieröl bei Maschinenteilen. Zieht man aber die Haut des toten Tieres ab und läßt sie an der Luft trocknen, so geht der Wassergehalt auf einige 15 bis 20 Proz. herab. Das aus den Poren verschwindende Wasser wird aber nicht etwa durch Luft ersetzt, sondern die Fasern kleben zusammen, die Haut wird hart und bleich und verursacht beim Auffallen auf eine harte Unterlage ein klapperndes Geräusch. Ferner wird die im wasserreichen Zustande undurchsichtige Haut im lufttrockenen Zustande durchscheinend. Die trockene Haut hat die Eigenschaften der Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit so gut wie vollständig

verloren, legt man sie aber längere Zeit ins Wasser, so nimmt sie allmählich wieder den ursprünglichen hohen Wassergehalt auf und erlangt dadurch auch die ursprüngliche Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit wieder (siehe S. 1).

Die tierische Haut hat somit die Fähigkeit der Quellung oder Imbibition. Hiervon unterscheidet man zwei Arten, nämlich die kapillare und die molekulare. Bei der kapillaren Imbibition wird eine Flüssigkeit, vorwiegend Wasser, in vorgebildete, nach außen offene Poren (z. B. in diejenigen eines Schwammes) aufgenommen, bei der molekularen Imbibition nimmt eine homogene, porenfreie Masse unter Volumvergrößerung Flüssigkeit auf. Für die Haut kommen beide Arten von Quellung in Betracht, sie kann Wasser sowohl in ihre Zwischenräume einlagern, als auch an die Fasersubstanz anlagern, die letztere Art der Wasseraufnahme spielt aber bei weitem die Hauptrolle. Jedenfalls enthält die Blöße das Wasser in zwei verschiedenen Formen: das Quellungswasser (55 bis 60 Proz.) ist locker gebunden und schon bei gewöhnlicher Temperatur entfernbare, das Konstitutionswasser (15 bis 20 Proz.) ist fester gebunden und erst bei 100° entfernbare.

Durch das Vermögen der molekularen Imbibition unterscheidet sich die tierische Haut wiederum von den Textilgeweben, welche nur einer kapillaren Imbibition fähig sind. Legt man tierische Haut, Wolle, Seide und Baumwolle in Wasser, so wird es von allen aufgenommen. Bringt man sie aber nunmehr in eine rotierende Zentrifuge, so geben die drei letzteren Stoffe das aufgenommene Wasser fast vollständig wieder ab, während die Haut es zum größten Teil festhält.

Durch Alkalien und Säuren wird die Quellung oder, wie der Gerber sagt, die Schwellung, stark erhöht, wobei außer osmotischen auch chemische Vorgänge in Betracht kommen (siehe später). Knapp gab an, daß das Corium von reinem Wasser nur das Doppelte bis Dreifache, von saurem dagegen das Viereinhalb- bis Fünffache der Trockensubstanz aufnehme. Ferner stellte Knapp fest, daß sauer reagierende Salze, z. B. Ferrisalze, keine Schwellwirkung ausüben, und schließlich war ihm auch bekannt, daß Neutralsalze, besonders

Kochsalz, die schwellende Wirkung verdünnter Säuren vermindern.

Des weiteren gehört die Blöße zweifellos zu den Kolloiden. Diesen Begriff hat bekanntlich Graham in die Wissenschaft eingeführt. Charakteristisch für die Kolloide ist ein verhältnismäßig hohes Molekulargewicht und die Unfähigkeit, zu kristallisieren. Graham hielt die Kristalloide und die Kolloide für zwei verschiedene Welten, man ist aber heute allgemein zu der Anschauung gekommen, daß eine scharfe Trennung zwischen beiden überhaupt nicht existiert. In diesem Sinne spricht man heute von Semikolloiden, welche weder echte Kolloide noch echte Kristalloide sind. Eine Zeitlang glaubte man, alle Körper mit einem Molekulargewicht über 300 zu den Kolloiden zählen zu müssen, seither hat aber Emil Fischer kristallisierbare Polypeptide mit Molekulargewichten über 1000 synthetisch dargestellt.

Charakteristisch für die echten Kolloide ist ferner, daß sie den elektrischen Strom nicht leiten, also auch einer elektrolytischen Dissoziation (Ionisation) nicht fähig sind. Da aber nach der Anschauung der heutigen Physikochemiker eine derartige Dissoziation die Vorbedingung jeder chemischen Reaktion ist, so sprechen sie den Kolloiden, also auch der tierischen Haut, die Fähigkeit, chemische Verbindungen einzugehen, überhaupt ab. Andererseits ist die tierische Haut ein Kolloid mit großer Oberfläche. Knapp nahm an, daß durch die Struktur der Haut mit ihren zahlreichen Zwischenräumen die Oberfläche auf das 300fache des sichtbaren Teiles vermehrt wird. Dieser großen Oberfläche schrieb er die Hauptrolle bei der Gerbung zu, und als Ursache der Verbindung zwischen Haut und Gerbstoff bezeichnete er die „Flächenanziehung“, ohne diese physikalische Kraft näher zu definieren. Die heutigen Physikochemiker stehen auf einem ähnlichen Standpunkt, der sich etwa folgendermaßen umschreiben läßt.

Die festen Kolloide mit großer Oberfläche zeigen in besonderem Maße die Fähigkeit der Adsorption. Dieser Begriff stammt von Dubois-Reymond, und man versteht darunter

einen Vorgang, bei welchem Gase oder Flüssigkeiten, oder in Flüssigkeiten gelöste feste Körper, und zwar sowohl Kolloide als Kristalloide, sich auf der Oberfläche eines festen Körpers niederschlagen, ohne mit letzterem in chemische Reaktion zu treten. Je größer die dargebotene Oberfläche, desto energischer ist die Adsorption. Für den Vorgang sind nach van Bemmelen<sup>1)</sup> folgende Punkte charakteristisch:

1. Die adsorbierten Mengen stehen in keinem Äquivalentenverhältnis zu den adsorbierenden Mengen.

2. Die Zusammensetzung der Adsorptionsverbindung variiert mit der Struktur der adsorbierenden Substanz und mit allen Modifikationen, welche diese letztere durch die Art ihrer Bereitung, durch Alter, Erhitzung, Einwirkung anderer Stoffe usw. bleibend erfährt.

3. Die Zusammensetzung variiert mit der Temperatur.

4. Sie variiert auch mit der Konzentration der Lösung, aus welcher der Stoff adsorbiert wird. Auch die chemische Natur des adsorbierenden und des adsorbierten Körpers ist von Einfluß.

5. Die Geschwindigkeit der Adsorption nimmt kontinuierlich ab, je mehr sich die letztere dem Gleichgewichtszustand nähert.

Als Ursache der Adsorption nimmt man eine physikalische Kraft an, welche hauptsächlich auf unmeßbar kleine Entfernungen tätig ist und bei weiterer Entfernung sehr rasch abnimmt. Sie bewirkt eine Verdichtung des zu adsorbierenden Körpers an dessen Oberfläche.

Von der bloßen Adsorptionsverbindung ist zu unterscheiden die feste Lösung<sup>2)</sup>. Bei ihr ist der adsorbierte innerhalb des adsorbierenden Körpers so gleichmäßig verteilt, daß man ihn als in Einzelmoleküle aufgelöst betrachten kann.

Die chemische Substanz der Hautfaser heißt Collagen (Leimbildner). Das Collagen gehört seiner chemischen Natur nach zu den eiweißartigen (albuminoiden) Substanzen, welche,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 380 (1903).

<sup>2)</sup> Hierher gehören z. B. die Legierungen und die Gläser.

wie auch die eigentlichen Eiweißkörper, einen verhältnismäßig hohen Stickstoffgehalt aufweisen. Es wurde früher darüber gestritten, ob die Haut nicht in ihren Hohlräumen als „Interfibrillarsubstanz“ einen echten Eiweißkörper enthält, der beim Trocknen die Fasern miteinander verkittet und auch bei der Gerbung eine gewisse Rolle spielt. A. Reimer<sup>1)</sup> nannte diese Substanz Coriin und glaubte, sie der Haut durch Kalkwasser entziehen zu können, er stellte sogar eine Formel,  $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$ , für sein Coriin auf, während er der eigentlichen Bindegewebssubstanz, dem Collagen, die Formel  $C_{30}H_{46}N_{10}O_{12}$  beilegte. Indessen wiesen Abt und Stiasny<sup>2)</sup> darauf hin, daß Reimer keinerlei Vorkehrungen gegen bakterielle Vorgänge getroffen hatte und daß unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen die Blöße schon hydrolysiert wird. Als Abbauprodukte entstehen zunächst Alkalialbumine, fällbar durch Neutralisieren der alkalischen Lösung, weiterhin Albumosen bzw. Gelatosen. Die primären Gelatosen fallen beim Ansäuern der neutralen Lösung mit Essigsäure heraus, die sekundären beim Versetzen des Filtrates mit Ammoniumsulfat. Weiterhin entstehen Gelatopeptone, fällbar durch Tannin, und als Endprodukte der Hydrolyse freie Aminosäuren, fällbar durch Formaldehyd.

Auf der anderen Seite hat allerdings E. H. B. van Lier<sup>3)</sup> gezeigt, daß die frische Tierhaut doch eine Interfibrillarsubstanz enthält, welche ihrer chemischen Natur nach zu den mucoiden Substanzen gehört. Aber ihre Menge ist sehr gering und sie wird durch die der eigentlichen Gerbung vorausgehenden Operationen, besonders durch das Äschern, mit Sicherheit entfernt, so daß sie bei der Gerbung niemals eine Rolle spielen kann.

Das Collagen der Blöße, wie sie in den Gerbeprozess eintritt, ist nicht nur bei einer und derselben Tiergattung in seiner chemischen Zusammensetzung sehr konstant, sondern die letztere schwankt auch bei verschiedenen Tiergattungen nur wenig. Dies geht aus der nachstehenden Tabelle hervor,

<sup>1)</sup> Dingl. pol. Journ. **205**, 143 (1872).

<sup>2)</sup> Collegium 1910, S. 189.

<sup>3)</sup> Collegium 1909, S. 321.

deren Zahlen durch v. Schröder und Päßler<sup>1)</sup> für die fett- und aschenfreie Trockensubstanz verschiedener Blößen ermittelt wurden.

	C	H	N
	Proz.	Proz.	Proz.
Rind I . . . . .	50,51	6,43	17,88
Rind II . . . . .	50,33	6,49	17,84
Kalb . . . . .	50,21	6,46	17,78
Pferd . . . . .	50,20	6,44	17,93
Kameel . . . . .	50,02	6,43	17,67
Schwein . . . . .	49,90	6,31	17,84
Rhinozeros . . . . .	50,29	6,39	17,98
Ziege . . . . .	50,31	6,35	17,48
Hirsch . . . . .	50,34	6,38	17,42
Reh . . . . .	50,14	6,37	17,38
Schaf . . . . .	50,19	6,49	17,05
Katze . . . . .	51,10	6,51	17,05
Hund . . . . .	50,26	6,45	16,97

Als mittlere Zusammensetzung der Rindsblöße geben v. Schröder und Päßler an:

Kohlenstoff . . . . .	50,2	Proz.
Wasserstoff . . . . .	6,4	„
Stickstoff . . . . .	17,8	„
Schwefel . . . . .	0,2	„
Sauerstoff . . . . .	25,4	„
	100,0	

Sie kamen auf Grund ihrer Befunde zu dem Resultat, daß die Blöße entweder ein chemisches Individuum ist, oder ein Gemisch von isomeren oder wenigstens nahezu gleichartig zusammengesetzten Körpern.

Bei längerem Kochen mit Wasser erleidet die Blöße zunächst eine physikalische Veränderung, sie verliert ihre organisierte Struktur und geht in den formlosen Hautleim (Gelatine, Glutin) über. Ob bei diesem Übergang auch eine chemische Veränderung stattfindet, oder ob das Collagen-

<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Zusammensetzung verschiedener Blößen, vgl. J. v. Schröder, Gerbereichemie, S. 492.

molekül und das Glutininmolekül identisch sind, steht noch nicht mit aller Sicherheit fest.

Konzentrierte Gelatinelösungen erstarren beim Abkühlen zu einer Gallerte, verdünnte bleiben flüssig, sind aber noch viel mehr als die Blöße zur Fäulnis geneigt. Wie die Blöße, ist auch die Gelatine ein Kolloid, ihre wässerigen Lösungen sind daher keine echten, sondern kolloidale Lösungen. Die letzteren unterscheiden sich von den ersteren einmal durch das sogenannte Tyndallsche Phänomen, d. h. sie lassen im Ultramikroskop suspendierte Teilchen erkennen, während die echten Lösungen keinerlei Differenzierung zeigen. Ferner zeigen die kolloidalen Lösungen keinen oder nur einen sehr geringen osmotischen Druck. Da nun die Diffusion durch permeable Membranen (z. B. Pergamentpapier) auf dem osmotischen Druck beruht, so zeigen kolloidale Lösungen die Eigenschaft der Diffusion gar nicht oder nur in sehr geringem Maße. Ferner werden gelöste Kolloide durch Zusatz von Elektrolyten gefällt (ausgesalzen), sie gehen von dem „Solzustand“ in den „Gelzustand“ über. Schließlich besitzen die Sole eine elektrische Ladung, wird ein anderes Sol mit entgegengesetzter Ladung zugefügt, so tritt Fällung ein. Umgekehrt schützt ein Sol ein anderes mit derselben elektrischen Ladung vor der Ausfällung durch Elektrolyte, es heißt daher in einem solchen Falle „Schutzkolloid“.

Es ist in hohem Grade interessant, wie Knapp, der die Begriffe: kolloidale Lösung und Adsorption noch nicht kannte, die betreffenden Erscheinungen beschrieb und auslegte. Er schrieb wörtlich: „Der traditionelle Begriff der Löslichkeit ist ein rein quantitativer, wobei es sich ausschließlich darum handelt, wie viel oder wie wenig von einem Körper von dem Lösungsmittel aufgenommen wird. Daneben liegt aber eine andere, mit dem quantitativen Ausdruck der Löslichkeit unerledigt bleibende Frage, die Frage nämlich: wie stark oder wie schwach wird der gelöste Körper im Zustande der Lösung gegen widerstrebende Kräfte zurückgehalten, wie groß ist der Widerstand, den er Einflüssen entgegensetzt, die ihn dem Lösungsmittel zu entziehen streben? In bezug auf dieses

Beharrungsvermögen zeigen nun die Körper nicht minder beträchtliche Verschiedenheiten als in bezug auf die quantitative Löslichkeit — die Löslichkeit im gemeinen Begriff —, und zwar Verschiedenheiten, die sich keineswegs mit denen der letzteren Art decken. Es gibt Körper und nicht wenige, die sich sehr reichlich in einer Flüssigkeit lösen, dabei aber dem Lösungsmittel sich ebenso leicht wieder entziehen lassen; die lösende Flüssigkeit bietet den Einflüssen, die ihr den gelösten Körper zu entziehen trachten, nur geringen Widerstand. Umgekehrt bei anderen, den meisten Salzen, ätzenden Alkalien usw., die in der Regel von dem Lösungsmittel hartnäckig zurückgehalten werden. Jenes erstere Verhalten ist es, was die meisten Farbstoffe, insbesondere die früher als „subjektive“ bezeichneten, vornehmlich charakterisiert: die Eigenschaft, sich reichlich zu lösen und mit ebenso großer Leichtigkeit aus der Lösung auszutreten. Sie kommt wesentlich dann zur Geltung, wenn sie einer anderen stark ausgesprochenen Kraft, nämlich der Adhäsion oder Flächenanziehung, gegenüber zu stehen kommt und damit den Boden zu der großen, umfassenden Rolle gewinnt, die sie in der Technik, zumal in der Färberei und in der Gerberei spielt. Gerade mit dieser Flächenanziehung sind aber die verschiedenen vegetabilischen, und wohl in noch höherem Grade die tierischen Faserstoffe, das Hautgewebe vorzugsweise, begabt. Sie besitzen damit in dieser, von beiden Seiten zu gegenseitiger Unterstützung zusammentreffenden Wirkung die Fähigkeit, leicht entziehbare Stoffe aus ihrer Lösung auf ihre Oberfläche niederzuschlagen und festzuhalten, je nach Umständen in geringerer, oft aber in sehr beträchtlicher Menge. Darin, in diesem Spiel der Kräfte von beiden Seiten, ist nun die wesentliche Grundlage gegeben, auf der die Färberei wie die Lederbereitung beruht, die nicht sowohl in ihren Prinzipien, als vielmehr in ihren Zwecken auseinander gehen.“

In ihrer chemischen Zusammensetzung weichen Blöße und Gelatine nur wenig voneinander ab. Dies zeigt die nachstehende Tabelle, deren sämtliche Zahlen sich auf die wasser- und aschenfreie Trockensubstanz beziehen.

	C	H	N	S	O	Analytiker
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Rinderblöße . . .	50,20	6,40	17,80	0,20	25,40	v. Schröder und Päßler
Gelatine . . . . .	49,91	6,35	17,72	—	—	Dieselben
„ . . . . .	49,38	6,80	17,97	0,70	25,13	Chittenden
„ . . . . .	49,09	6,76	17,68	—	—	Faust
„ . . . . .	50,09	6,67	18,12	0,57	24,45	Paal
„ . . . . .	—	—	—	0,20	—	Mörner
				bis		
				0,25		

Hofmeister<sup>1)</sup> fand beim Übergang des Collagens in Glutin eine Gewichtszunahme von  $\frac{3}{4}$  Proz., die er durch Wasseraufnahme erklärt.

Auch Stiasny<sup>2)</sup> ist der Ansicht, daß das Collagen und das Glutin chemisch verschieden seien, er fand, daß  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und  $\frac{n}{10}$ -Ammoniak fast dieselbe Menge Hautpulver auflösen, während die erstere fast viermal so viel Glutin löst als das letztere.

Wie alle Eiweiß- und eiweißartigen Körper liefert die Gelatine und somit auch die tierische Haut bei der hydrolytischen Spaltung durch Säuren als letzte „Bausteine“ freie, kristallisierbare Aminosäuren, ausgezeichnet durch ihren „amphoteren“ Charakter, d. h. sie können sowohl als Base wie als Säure fungieren. Ihre wässrige Lösung reagiert daher zumeist neutral, weil die Carboxylgruppe mit der bzw. mit einer Aminogruppe in Reaktion getreten ist.

Mit der quantitativen Hydrolyse der Gelatine haben sich am eingehendsten Skraup und Biehler<sup>3)</sup> beschäftigt. Die nachfolgende Tabelle enthält die bei öfterer Wiederholung des Prozesses erhaltenen Ausbeuten an den verschiedenen Aminosäuren.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 299 (1878).

<sup>2)</sup> Der Gerber 1906.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 30, 467 (1909).

Namen	Formel	Konstitution	Menge Proz.
Glykokoll . . . . .	$C_2H_5NO_2$	Aminoessigsäure	12,4
Alanin . . . . .	$C_3H_7NO_2$	$\alpha$ -Aminopropionsäure	0,6
Asparaginsäure . .	$C_4H_7NO_4$	$\alpha$ -Aminobernsteinsäure	1,2
Prolin . . . . .	$C_5H_9NO_2$	Pyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäure	10,4
Oxyprolin . . . . .	$C_5H_9NO_3$	Oxypyrrolidin- $\alpha$ -carbon- säure	3,0
Glutaminsäure . .	$C_5H_9NO_4$	$\alpha$ -Aminoglutarsäure	16,8
Leucin . . . . .	$C_6H_{13}NO_2$	$\alpha$ -Aminoisobutylessigsäure	9,2
Lysin . . . . .	$C_6H_{14}N_2O_2$	Diaminocaprinsäure	6,0
Histidin . . . . .	$C_6H_9N_3O_2$	Imidazolalanin	0,4
Arginin . . . . .	$C_6H_{14}N_4O_2$	Guanidinaminovalerian- säure	9,3
Phenylalanin . .	$C_9H_{11}NO_2$	Phenylaminopropionsäure	1,0

Insgesamt wurden also 70,3 bzw., da die betreffende Gelatine 15,5 Proz. Wasser und 2,2 Proz. Asche enthielt, 86 Proz. der organischen Trockensubstanz wiedergefunden. Dabei ist allerdings das aufgenommene Wasser nicht berücksichtigt.

Von den eigentlichen Eiweißkörpern unterscheidet sich die Gelatine dadurch, daß sie bei der Hydrolyse kein Tyrosin (1,4-Oxyphenylalanin,  $C_9H_{11}NO_3$ ) liefert. Dagegen gibt sie nach Fischer und Abderhalden<sup>1)</sup> außer den oben aufgezählten Aminosäuren auch noch 0,4 Proz. Serin ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxypropionsäure,  $C_3H_7NO_3$ ).

Bei der Fäulnis liefert die Gelatine ebenfalls Aminosäuren, dagegen im Unterschied zu den Eiweißkörpern weder Indol,  $C_8H_7N$ , noch Skatol (Methylindol,  $C_9H_9N$ ).

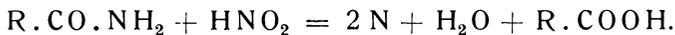
Auch bei der Verdauung wird die Gelatine zu Aminosäuren abgebaut, und Abderhalden hat gezeigt, daß der tierische Organismus fähig ist, aus solchen Aminosäuren Eiweißkörper wieder aufzubauen, indem es ihm gelang, Tiere durch bloße Fütterung mit Aminosäuren nicht nur am Leben zu erhalten, sondern auch zur Gewichtszunahme zu bringen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 42, 540 (1904).

Wir müssen somit sowohl das Glutin als das Collagen auffassen als komplexe Kondensationsprodukte von Aminosäuren, aus den letzteren in der Weise entstanden, daß jeweils von einem Molekül eine an Kohlenstoff gebundene Hydroxylgruppe, vom anderen ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom in Form von Wasser austreten. So hat Emil Fischer die Polypeptide aufgebaut. Es muß also am Schluß immer noch mindestens eine basische Stickstoffgruppe und eine saure Hydroxylgruppe vorhanden sein. Allerdings wird mit steigendem Molekulargewicht die Reaktionsfähigkeit mehr und mehr abnehmen, aber es ist kaum zu bezweifeln, daß bei der natürlichen Synthese des Collagens Zwischenprodukte entstehen, welche schon ausgesprochene Kolloide und trotzdem noch einer weiteren Kondensation fähig sind. Es ist daher nicht recht einzusehen, warum diese Fähigkeit beim Collagen vollständig aufgehört haben soll.

In der Tat haben denn auch verschiedene Autoren im Glutinemolekül reaktive Gruppen festgestellt.

C. Paal<sup>1)</sup> ließ auf Glutinpepton, entstanden durch kurze Einwirkung von Salzsäure auf Glutin, Silbernitrit einwirken und konstatierte eine Stickstoffentwicklung, aus welcher er auf das Vorhandensein einer primären Aminogruppe schloß:



Auch eine sekundäre und eine tertiäre Stickstoffgruppe, sowie eine Carboxylgruppe konnten in üblicher Weise nachgewiesen werden. Ferner bestimmte Paal auch das Molekulargewicht des Glutins nach der Siedemethode und fand Werte von 878 bis 960.

S. Levites<sup>2)</sup> bestritt allerdings, daß durch salpetrige Säure aus dem Glutin primärer Stickstoff abgespalten werde. Er fand im Desaminoglutin 16,6 Proz. Gesamt- und 0,31 Proz. Amidstickstoff, und den letzteren Gehalt ergab auch das Ausgangsmaterial.

---

<sup>1)</sup> Berl. Ber. **25**, 1202 (1892); **29**, 1084 (1896).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **43**, 202 (1904).

Zd. H. Skraup<sup>1)</sup> fand, daß bei der Desamidierung des Glutins durch Natriumnitrit in Eisessiglösung der Schwefelgehalt auf ein Drittel sinkt, die sonstige Zusammensetzung aber ziemlich konstant bleibt, die Ausbeute an Desaminoglutin betrug 100 Proz. Bei der Hydrolyse gab es, im Gegensatz zum Glutin, kein Lysin (siehe S. 13), woraus geschlossen wurde, daß im Glutinmolekül der Lysinrest mit anderen Resten derart kombiniert ist, daß wenigstens eine Aminogruppe frei beweglich ist.

Auch Cross, Bevan und Briggs<sup>2)</sup> nehmen im Glutinmolekül eine primäre Aminogruppe an. Sie behandelten Gelatine unter bestimmten Bedingungen mit Chlor und fanden, daß sie dabei konstant 15,4 Proz. aufnimmt. Sie konnten das aufgenommene Chlor wieder abspalten, worauf die Gelatine erneut dieselbe Menge aufnahm, so daß also ein Abbau des Glutinmoleküls nicht stattfand. Das Chlorierungsprodukt betrachteten sie als ein Derivat des Chloramins,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ .

Auch die Eiweißchemiker haben eigentlich nie bestritten, daß die Eiweißkörper trotz ihrer hohen Molekulargewichte chemische Verbindungen eingehen können. Andererseits haben allerdings diejenigen Chemiker, welche in der wissenschaftlichen Photographie tätig sind, sich in ihrer Mehrzahl im Sinne der modernen Kolloidchemie ausgesprochen und sämtliche Reaktionen der Gelatine als Adsorptionsprozesse aufgefaßt. Um so wertvoller sind daher die neueren Arbeiten von H. R. Procter<sup>3)</sup>, den man gemäß seinen früher entwickelten Anschauungen auch zu den Kolloidchemikern rechnen darf. Seine Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Die Vorgänge, welche sich zwischen verdünnter Salzsäure und Gelatine abspielen, sind nach der gewöhnlichen Ionisationshypothese ganz klar zu verstehen, es bedarf keiner kompli-

---

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **27**, 653 (1906).

<sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 260 (1908).

<sup>3)</sup> Über die Einwirkung verdünnter Säuren und Salzlösungen auf Gelatine. Kolloidchem. Beihefte **2**, 243 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, S. 1595. Das Gleichgewicht zwischen verdünnter Salzsäure und Gelatine. Trans. Chem. Soc. **105**, 313 (1914); Collegium 1914, S. 194.

zierteren Theorien, welche von der Oberflächenspannung und anderen physikalischen Kräften abhängen. Es entsteht ein hydrolysierbares und ionisierbares Gelatinechlorid, das aber kolloidaler Natur ist, so daß sein Chloranion nicht diffundieren kann und das Gleichgewicht lediglich durch Aufnahme und Abgabe von Salzsäure zu erreichen ist. Zusatz von Kochsalz vermindert die Schwellung, verhindert aber nicht die Hydrolyse des Gelatinechlorids. Dabei wird durch den Druck des konzentrierten Chlorions außer Wasser auch Salzsäure ausgetrieben, die durch Titration bestimmt werden kann. Ferner lassen sich bestimmen die von der Gelatine adsorbierte, aber nicht chemisch gebundene Säure und das ionisierte und nicht ionisierte Chlor des Gelatinechlorids. Letzteres ist wegen der Hydrolyse nicht zu isolieren, aber aus den in Form von Kurven dargestellten Analysenresultaten ließ sich berechnen, daß die Gelatine eine zweiwertige Base mit dem Molekulargewicht 839 ist, entsprechend der Formel  $C_{35}H_{57}O_{13}N_{11}$ .

Daß das Collagenmolekül der Blöße eine ganz ähnliche Konstitution haben muß wie das Glutininmolekül, kann nicht zweifelhaft sein. Von den Autoren, welche dem Collagen die Fähigkeit, chemische Verbindungen einzugehen, vollkommen bestritten, ist an erster Stelle E. Stiasny<sup>1)</sup> zu nennen. Auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials argumentierte er in der Hauptsache folgendermaßen.

Wenn die tierische Haut eine reaktionsfähige primäre Aminogruppe enthielte, so müßte sich diese diazotieren lassen und je nachdem die Diazoverbindung beständig oder unbeständig ist, müßte durch das Diazotieren der Stickstoffgehalt entweder erhöht oder erniedrigt werden. Es wurden aber in diazotiertem Hautpulver 17,8 Proz. N gefunden (siehe S. 9), außerdem nahm es ebensoviel Säure und Alkali auf

---

<sup>1)</sup> E. Stiasny, Fortschritte auf dem Gebiete der Lederindustrie. Chem.-Ztg. 31, 1218, 1270 (1907). Beziehungen der Gerberei zur Kolloidchemie. Kolloid-Zeitschr. 1908, Heft 9. Ist die Annahme chemischer Vorgänge zur Erklärung des Gerbeprozesses notwendig? Chem.-Ztg. 32, 593 (1908). Kritische und experimentelle Beiträge zur Aufklärung der Gerbevorgänge. Collegium 1908, S. 117.

als das nicht diazotierte. Diese Aufnahme von Säure und Alkali braucht nicht auf chemischen Reaktionen zu beruhen, vielmehr spricht eine Reihe von Gründen dafür, daß lediglich eine Adsorption vorliegt. Vor allen Dingen geht die Aufnahme nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen vor sich. Z. B. sind die Affinitätskonstanten der Mono-, Di- und Trichloressigsäure 0,00155 bzw. 0,051 bzw. 0,3, sie verhalten sich somit wie 1 : 33 : 193. Wenn also die Aufnahme dieser drei Säuren durch das Hautpulver auf Salzbildung beruhen würde, so müßten die aufgenommenen Mengen den obigen Zahlen proportional sein. In Wirklichkeit nahm aber Hautpulver von allen drei Säuren ungefähr dieselbe Menge auf, nämlich 0,8 Millimol pro 1 g Hautpulver.

Ferner müßte im Falle einer Salzbildung die Säureaufnahme aus konzentrierter und verdünnter Lösung gleich sein, in Wirklichkeit wurde aber aus konzentrierter Lösung mehr aufgenommen, z. B. aus normaler Lösung 1,25, aus  $n/_{10}$ -Lösung nur 0,5 Millimol Salzsäure pro 1 g Hautpulver. Von den wesentlich schwächeren aromatischen Säuren müßte weniger aufgenommen werden als von den fetten, in Wirklichkeit wurden gegenüber 0,165 Millimol Essigsäure 0,89 Millimol Pikrinsäure aufgenommen. Aus alkoholischer Lösung müßte ebensoviel aufgenommen werden als aus wässriger, in Wirklichkeit betrug die Aufnahme im ersteren Falle nur 0,1 Millimol Pikrinsäure pro 1 g Hautpulver gegenüber 1,15 Millimol im zweiten.

In den meisten Fällen verhält sich das Hautpulver wie Blutkohle, mit welcher Freundlich<sup>1)</sup> eine große Anzahl von Adsorptionsversuchen anstellte, nur bei den anorganischen Säuren ergibt sich ein Unterschied, indem die Kohle von diesen nur minimale Mengen aufnimmt. Dagegen spricht das Verhalten des Hautpulvers gegen Kieselsäure wiederum dafür, daß in allen oben erwähnten Fällen keine chemischen, sondern lediglich Adsorptionsprozesse stattfinden. Erfahrungsgemäß werden kolloidale Körper rascher adsorbiert als kristallinische, und tatsächlich nahm das Hautpulver von der kolloidalen

---

<sup>1)</sup> Habilitationsschrift, Leipzig 1906.

$\beta$ -Kieselsäure achtmal so viel auf als von der kristallinen  $\alpha$ -Kieselsäure. Die erstere fällt Leimlösung, die letztere nicht.

Es läßt sich nicht bestreiten, daß der obigen Beweisführung Stiasnys eine gewisse Überzeugungskraft innewohnt, immerhin lassen sich auch ganz erhebliche Einwände dagegen vorbringen. Vor allen Dingen ist ein Moment, das außer Stiasny auch eine große Anzahl weiterer Autoren gegen die chemische Auffassung ins Feld geführt haben, nicht stichhaltig, nämlich das Fehlen stöchiometrischer Beziehungen. Verfasser, der seit Jahren die Meinung vertritt, daß das Collagenmolekül der Haut auch chemischer Reaktionen fähig ist, hat wiederholt betont<sup>1)</sup>, daß der Schluß: die Aufnahme anderer Körper durch die Haut geht nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen vor sich, also kann sie auch keine chemische Reaktion sein, durchaus falsch ist. An dem Beispiel: Haut + Salzsäure mögen die damaligen und noch einige weitere Gegengründe nochmals erörtert werden.

Auch bei einer chemischen Reaktion können stöchiometrische Verhältnisse nur erwartet werden, wenn die Ursache alles chemischen Geschehens, die sogenannte Affinität, ungehindert und uneingeschränkt zur Wirkung kommen kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn man zwei Körper in wässriger Lösung, also gleichsam in Einzelmoleküle aufgelöst, zusammenbringt, und sogar hier kann man durch Rühren die Reaktion beschleunigen. Es ist aber nicht der Fall, wenn ein fester, in Wasser unlöslicher Körper einen zweiten Körper aus wässriger Lösung aufnehmen soll. Wenn ich ein Stück Haut, oder auch eine Portion Hautpulver, in verdünnte Salzsäure bringe, so ist zunächst der weitaus größte Teil der Collagenmoleküle gar nicht mit Salzsäuremolekülen in Berührung. Diese Berührung ist aber die *conditio sine qua non* für jede chemische Reaktion, weil eben die chemische Affinität nur auf unendlich kleine

---

<sup>1)</sup> W. Fahrion, Zur Theorie der Lederbildung. Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 665 (1903). Collegium 1906, S. 286. Zum Chemismus der Lederbildung. Chem.-Ztg. 31, 748 (1907). Gerbung und Färbung. Chem.-Ztg. 32, 357 (1908). Über die Vorgänge bei der Lederbildung. Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 2093 (1909). Das Wesen der Gerbung. Collegium 1910, S. 249.

Entfernungen wirksam ist. Die Möglichkeit, daß im Verlaufe der Reaktion alle Collagenmoleküle mit Salzsäuremolekülen in Berührung kommen, ist durchaus gegeben, aber dieses Ziel kann nur auf physikalischem Wege erreicht werden. Unter diesem Gesichtspunkte ist ohne weiteres zuzugeben, daß die Verbindung der Haut mit einem zweiten Körper niemals ein rein chemischer Prozeß sein kann, daß vielmehr, auch wenn eine chemische Affinität zwischen dem Collagenmolekül und dem zweiten Körper vorhanden ist, einleitende physikalische Prozesse notwendig sind, um die chemische Reaktion zu ermöglichen.

Wie diese physikalischen Prozesse verlaufen und wie sie genannt werden, ist eigentlich für die chemische Auffassung ganz nebensächlich, immerhin soll auch darauf kurz eingegangen werden. Die oben erwähnte Möglichkeit, daß alle Collagenmoleküle mit Salzsäuremolekülen in Berührung kommen ist zunächst gegeben durch das Vorhandensein von Hohlräumen innerhalb der Haut. Die Hohlräume zwischen den Faserbündeln werden weiter sein als diejenigen zwischen den einzelnen Fasern, aber in beiden Arten wird für den Transport einer Flüssigkeit diejenige Kraft zur Geltung kommen, die den Saft in die höchsten Spitzen der Bäume zu treiben vermag, nämlich die auf dem osmotischen Druck beruhende Kapillarattraktion (Haarröhrchenkraft). Aber auch die einzelnen Hautfasern bestehen noch lange nicht aus aneinandergereihten Einzelmolekülen, so daß ein Eindringen der Salzsäure ins Innere der Hautfasern erforderlich wird. Dieses Eindringen wird vermittelt durch die Diffusion. Man darf annehmen, daß die Oberfläche der Fasern durch permeable Häute gebildet wird. Wenn nun innerhalb dieser Häute Wasser, außerhalb verdünnte Salzsäure ist, so wird nach einem bekannten Gesetz infolge des verschiedenen osmotischen Druckes beider Flüssigkeiten ein Ausgleich durch die permeable Haut hindurch, eine Dialyse (Endosmose), eintreten und auch die innerhalb der Fasern liegenden Collagenmoleküle mit Salzsäuremolekülen in Berührung bringen. All dies gilt zunächst für die Haut, aber ebenfalls, wenn auch in stark vermindertem Grade, für das Hautpulver.

Das Ziel, alle Collagenmoleküle mit Salzsäuremolekülen in Berührung zu bringen, erscheint also mit Hilfe der Kapillarattraktion und Diffusion vollkommen erreichbar. Wenn daher ein salzsaures Collagen oder Collagenchlorid existenzfähig ist, so sollte man meinen, daß die Haut stets dieselbe Menge Salzsäure aufnehmen müßte, sofern nur die letztere im Überschuß vorhanden ist. Aber auch in diesem Falle können Hindernisse eintreten. Wenn die Konzentration der Salzsäure zu hoch ist, so nehmen die äußeren Collagenmoleküle sofort das Maximum an Salzsäure auf und vermehren dabei infolge der Schwellung ihr Volumen so stark, daß der Weg zu den inneren Collagenmolekülen verlegt wird und diese nicht in die Lage kommen, Salzsäure aufzunehmen. Man kennt bei der Lohgerbung ein Analogon dieses Falles, das man mit „Totgerben“ bezeichnet. Die Verlegung des Weges kann auch nur eine teilweise sein, wodurch wiederum beträchtliche Schwankungen der aufgenommenen Salzsäuremenge erklärlich werden.

Schließlich wird das hochmolekulare salzsaure Collagen zweifellos gegen Wasser nicht beständig sein, es wird vielmehr der hydrolytischen Spaltung unterliegen. Das bekannteste Beispiel für eine solche Spaltung sind die Seifen. Ölsaures Natron,  $C_{17}H_{33}COONa$ , ist zweifellos eine chemische Verbindung, es kann aber in wässriger Lösung ganz verschiedene Gehalte an Natrium zeigen, weil es durch Wasser im Sinne der nachstehenden Gleichung zersetzt wird:



Beim salzsauren Collagen ist allerdings der basische Komponent in Wasser unlöslich, und so wird eben das Wasser den sauren, die Salzsäure, abspalten. Durch überschüssige Salzsäure wird die Hydrolyse zurückgedrängt und so wird es auch vom chemischen Standpunkte aus vollkommen verständlich, daß die Menge der aufgenommenen Salzsäure auch von der Menge des vorhandenen Wassers, d. h. von der Konzentration der Lösung abhängig ist.

Schließlich kann das Collagen eine mehrsaurige Base sein, wodurch wiederum starke Schwankungen in der Menge der

aufgenommenen Salzsäure auch vom chemischen Standpunkte aus erklärlich würden.

Trotzdem durch die vorstehenden Ausführungen das Fehlen stöchiometrischer Beziehungen bei chemischen Reaktionen der tierischen Haut zur Genüge verständlich wird, soll noch ein weiteres Argument angeführt werden, das im Wesen der Adsorption begründet ist. Angesichts des Verhaltens der Kohle gegen eine große Anzahl von Substanzen wird man auch vom chemischen Standpunkte aus nicht umhin können, die Adsorption bzw. die Knappsche „Flächenanziehung“ als physikalische Kraft gelten zu lassen. Man wird nicht bestreiten, daß die Haut als Kolloid auch Substanzen auf sich niederschlagen kann, zu denen sie keinerlei chemische Verwandtschaft hat. Andererseits geben die Kolloidchemiker selber zu, daß die Adsorption sich auch auf die Kristalloide erstreckt. Es wird sich daher die Frage erheben, ob auch beim Vorhandensein chemischer Affinität eine Adsorption stattfindet. Wenn die physikalische Adsorptionskraft tatsächlich, wie die chemische Affinität, nur auf unendlich kleine Entfernungen wirksam ist (siehe S. 7), so müßten auch ihr die Kapillarattraktion und Diffusion als vorbereitende Prozesse vorausgehen. Man könnte in diesem Falle annehmen, daß überhaupt jeder chemischen Reaktion eine Adsorption unmittelbar vorausgeht, worauf erst die chemische Affinität zur Geltung kommt. Dabei kann aber so viel Substanz adsorbiert worden sein, daß nur ein Teil derselben zur chemischen Reaktion gelangt.

Man könnte aber auch umgekehrt annehmen, daß zwar die Collagen- und Salzsäuremoleküle, welche durch die Kapillarattraktion und Diffusion zusammengebracht wurden, ohne weiteres miteinander reagieren, daß aber der chemischen Reaktion noch eine Adsorption folgt. Das salzsaure Collagen ist, wie das Collagen selbst, ein Kolloid und daher ebenfalls noch adsorptionsfähig. Es kann also außer der chemisch gebundenen noch weitere Salzsäure aufnehmen, deren Menge durch andere als chemische Gesetze bedingt wird, so daß wiederum stöchiometrische Verhältnisse ausgeschlossen sind.

Auch der Befund Stiasnys, daß das Hautpulver nicht diazotierbar ist, wiegt nicht so schwer, als es auf den ersten Blick scheinen könnte. Einerseits kann — bei hohem Molekulargewicht — ein Stickstoffatom so wenig ins Gewicht fallen, daß die Analyse keinen sicheren Aufschluß mehr gibt. Andererseits ist nicht zu bezweifeln, daß mit steigendem Molekulargewichte chemischer Verbindungen deren reaktive Gruppen immer träger werden. Man darf also vom Glutin und Collagen nicht alle Reaktionen erwarten, welche die einfachen Aminosäuren geben, bzw. man darf, wenn eine derartige Reaktion ausbleibt, nicht gleich schließen, daß die betreffende Gruppe überhaupt nicht vorhanden ist. Es gehören vielmehr besonders günstige Bedingungen dazu, um die chemische Aktivität derartiger Gruppen auszulösen. Daß aber solche Bedingungen existieren, hat Stiasny selbst gezeigt, als er fand, daß das Säurebindungsvermögen des Hautpulvers durch Behandlung des letzteren mit Formaldehyd merkbar verringert wird (siehe später). Ferner hat Verf. gezeigt, daß das Collagen fähig ist, mit dem aktiven Sauerstoff von Peroxyden in Reaktion zu treten. Daß die Ursache hierfür eine basische stickstoffhaltige Gruppe ist, geht daraus hervor, daß Wolle und Seide die Reaktion ebenfalls zeigen, Baumwolle nicht.

Zusammenfassend gab Verf. über die chemischen Eigenschaften des Collagens folgendes an: Die Haut ist ein hochmolekularer amphoterer Körper, sie enthält stickstoffhaltige, basische Gruppen und saure Hydroxylgruppen. Die ersteren sind die reaktionsfähigeren, so daß die Haut vorwiegend alkalisch reagiert. Ihre Alkalinität ist — auf gleiche Gewichtsmengen bezogen — ungefähr ebenso stark als diejenige der Wolle und mehr als doppelt so stark als diejenige der Seide<sup>1)</sup>. Die basischen Gruppen sind die Ursache für die Unbeständigkeit der Haut, sie bilden die Angriffspunkte für die Fäulnisbakterien bei Gegenwart von kaltem Wasser und

---

<sup>1)</sup> Dieser Schluß wurde aus den verschiedenen Mengen aktiven Sauerstoffs gezogen, welche die obigen drei Faserstoffe aus Peroxyden abspalten. Auch Suida, der bezüglich des Färbeprozesses die chemische Auffassung vertritt, hat gefunden, daß die Seide weniger basisch ist als die Wolle.

für das heiße Wasser bei der Leimbildung. Auf Grund der basischen Atomgruppen vermag die Haut mit Säuren Salze zu bilden und mit sauerstoffhaltigen Substanzen ähnliche Oxydations- und Kondensationsprozesse einzugehen wie die übrigen Aminokörper. Auch die sauren Atomgruppen können mit sauerstoffhaltigen Substanzen, wie Säureanhydriden, Lactonen usw. unter Wasserabscheidung in Reaktion treten<sup>1)</sup>.

Diese Auffassung wurde, wenigstens bezüglich der basischen Eigenschaften der Haut, neuerdings von zwei Seiten bestätigt. A. Brochet<sup>2)</sup> schüttelte, um die Schwellung auszuschalten, 10 g chromiertes Hautpulver 4 Stunden lang mit 200 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g Kochsalz und 0,1 Gramm-Moleküle Säure enthielt. Dann wurde filtriert und die nicht-absorbierte Säure durch Titrieren bestimmt, die absorbierte auf Gramm-Moleküle pro 1 kg trockenen Hautpulvers berechnet. Es ergab sich, daß die Aufnahme einerseits dem Molekulargewichte proportional war, andererseits aber allerdings mit der Leitfähigkeit der Lösung abnahm. Dies zeigen die Zahlen der nachstehenden Tabelle:

Gute Leiter:

Jodwasserstoffsäure . . . 0,85	Schwefelsäure . . . . . 0,83
Chlorwasserstoffsäure . . . 0,86	Trichloressigsäure . . . . . 0,85
Bromwasserstoffsäure . . . 0,80	Oxalsäure . . . . . 0,85
Salpetersäure . . . . . 0,89	Tribromessigsäure . . . . . 0,89

Mittlere Leiter:

Monochloressigsäure . . . 0,79	Milchsäure . . . . . 0,69
Monobromessigsäure . . . 0,80	Citronensäure . . . . . 0,69
Weinsäure . . . . . 0,78	Ameisensäure . . . . . 0,72

Schlechte Leiter:

Essigsäure . . . . . 0,54	Valeriansäure . . . . . 0,65
Bernsteinsäure . . . . . 0,58	Buttersäure . . . . . 0,59

<sup>1)</sup> Letzteres wurde hauptsächlich daraus geschlossen, daß Hautpulver durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid wasserbeständiger wird. Analog hat Suida gefunden, daß die mit Essigsäureanhydrid behandelte Wolle ihre saure Reaktion (gegenüber basischen Farbstoffen) fast vollständig eingebüßt hat.

<sup>2)</sup> Compt. rend. **155**, 1614 (1912).

Wie man sieht, stimmen die Zahlen der ersten und auch noch die oberen Zahlen der zweiten Vertikalreihe mit dem Befunde Stiasnys (siehe S. 17): 0,8 Millimol pro 1 g Hautpulver, gut überein, trotzdem er ohne Kochsalz arbeitete. Im übrigen wurde gegen Brochet eingewendet<sup>1)</sup>, daß bei seinen Versuchen in Wirklichkeit nicht die angewendete Säure, sondern Salzsäure vom Hautpulver aufgenommen worden sei, und er selbst hatte schon Zweifel in dieser Hinsicht geäußert. Aber ohne Zweifel handelt es sich um äquivalente Mengen, und außerdem erhielt auch H. R. Procter<sup>2)</sup> ähnliche Resultate, als er im Anschluß an seine Versuche mit Gelatine (siehe S. 15 f.) auch die Einwirkung der Säuren auf die Haut studierte. Diese Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

Die Haut ist als schwache Base fähig, mit Säuren wirkliche Salze zu bilden. Dabei wird sie gleichzeitig geschwellt, d. h. die Faserbündel werden in einzelne Fasern aufgespalten und dadurch die innere Oberfläche der Haut vergrößert. Bei schwächerer Schwellung verbleibt in der Haut immer ein beträchtlicher Teil von an Säure nicht gebundener Hautsubstanz. Bei Anwendung konzentrierter Säure ist die Schwellung stärker, die Menge der nicht mit Säure verbundenen Hautsubstanz vermindert sich, aber gleichzeitig steigt auch die Menge der freien Säure. Die Hautsalze werden durch überschüssiges Wasser leicht hydrolysiert, so daß die Menge der tatsächlich aufgenommenen Säure je nach der Menge und Konzentration der verwendeten Lösung stark schwanken kann. Durch eine genügende Menge Wasser läßt sich die aufgenommene Säure fast vollständig wieder auswaschen, die chemisch gebundene Säure nur, wenn eine gewisse Menge freier Säure zugegen ist. Jede gequollene Haut ist ein System von Hautsalz, freier Säure, unverbundener Haut und Wasser, und alle Bestandteile dieses Systems stehen in einer bestimmten Beziehung zur Stärke der angewandten Säure. Die Hationen haben das Bestreben, in die Außenflüssigkeit zu wandern, da sie aber

---

<sup>1)</sup> Collegium 1913, S. 160.

<sup>2)</sup> Collegium 1913, S. 406.

wegen ihres festen Aggregatzustandes unbeweglich sind, so tritt umgekehrt Wasser in das System ein und übt einen Druck aus, der die Ursache der Schwellung ist. Das Maximum an Säure, welches die Haut chemisch binden kann, beträgt etwa 1 Gramm-Molekül pro Kilogramm Trockensubstanz, d. h. ungefähr  $3\frac{1}{2}$  Proz. Salzsäure und 5 Proz. Schwefelsäure.

Es würde sich also aus diesen Zahlen ein Molekulargewicht des Collagens von rund 1000 berechnen.

---

## II. Allgemeines über Gerbstoffe, Gerbung und Leder.

Aus der Einleitung geht hervor, daß das Leder sich von der Haut zunächst durch zwei Eigenschaften unterscheidet, es fault nicht mehr und ist, trotzdem es kein Quellungswasser mehr enthält, weich und geschmeidig. Da die fehlende Geschmeidigkeit getrockneter Blöße vom Zusammenkleben der einzelnen Hautfasern herrührt, so definierte Fr. Knapp<sup>1)</sup> das Leder als „tierische Haut, bei welcher durch irgendein Mittel das Zusammenkleben der Hautfasern beim Trocknen verhindert ist“.

Daß diese Definition nicht genügt und auch Fälle der Scheingerbung einschließt, hat Knapp selbst schon vor über 50 Jahren gezeigt. Er behandelte wasserhaltige Blöße mit Alkohol von steigender Konzentration und entfernte dadurch das Quellungswasser. Beim nachherigen Liegen an der Luft verdunstet der Alkohol, und die Zwischenräume der Haut füllen sich mit Luft, welche das Zusammenkleben der Fasern verhindert, so daß die Haut, besonders nach einigem Ziehen und Dehnen (Stollen), weich und geschmeidig bleibt. Der Alkohol ist also im Sinne der Knappschen Definition ein Gerbstoff, aber er kann die Haut nicht in richtiges Leder überführen; legt man das alkoholgare Leder in Wasser, so saugt

---

<sup>1)</sup> Über Gerberei und Leder. Dingl. pol. Journ. **149**, 305 (1858). Natur und Wesen der Gerberei, München 1858.

es sich damit voll und fällt wieder in den Zustand der fäulnisfähigen Rohhaut zurück. Die Alkoholgerbung ist also nur eine Scheingerbung.

Daß es sich bei dieser Gerbung tatsächlich nur um die Entfernung des Quellungswassers handelt, haben Meunier und Seyewetz<sup>1)</sup> gezeigt, indem es ihnen gelang, denselben Zweck mit einer Pottaschelösung zu erreichen, welche durch einen Überschuß an festem Salz gesättigt erhalten wird. Bei dünnen Häuten genügt ein ein- bis zweistündiges, bei dicken ein zehn- bis zwölfstündiges Eintauchen. Die nur oberflächlich abgetrocknete Haut bleibt beim Lagern weich. Im übrigen weisen Meunier und Seyewetz auch darauf hin, daß das alkoholgare Leder immerhin eine geringere Quellungs-fähigkeit hat als die Blöße. Wenn man es nur kurze Zeit ins Wasser legt, verliert es beim nachherigen Trocknen seine Weichheit nur zum geringen Teile.

Im Anschluß hieran mag eine Angabe von E. O. Sommerhoff<sup>2)</sup> erwähnt sein, welcher fand, daß konzentriertes Aceton, trotzdem es ebenfalls begierig Wasser aufnimmt, nicht imstande ist, die Haut auch nur vorübergehend in Leder zu verwandeln. Er vermutet daher, daß ein Teil des Alkohols durch den Luft-sauerstoff in Acetaldehyd übergeführt wird und daß dieser die gerbende Wirkung ausübt.

Infolge seiner entwässernden Wirkung kommen auch dem Kochsalz in geringem Grade gerbende Eigenschaften zu. Um nasse Häute eine beschränkte Zeit aufbewahren, bzw. um sie auf nicht allzu große Entfernungen versenden zu können, werden sie gesalzen, d. h. auf der Fleischseite mit festem Kochsalz eingestreut, das zur Verbilligung vergällt ist, am besten durch 5 Proz. Soda, und dann zusammengerollt. Das Salz löst sich in dem Quellungswasser auf, und diese konzen-trierte Salzlösung verhindert die Fäulnis.

Noch energischer konservierend als das Salzen wirkt das sogenannte Pickeln. Die Häute werden mit einer Lösung be-

---

<sup>1)</sup> Collegium 1912, S. 54.

<sup>2)</sup> Collegium 1914, S. 5.

handelt, welche gleichzeitig Kochsalz (etwa 10 Proz.) und Schwefelsäure oder Salzsäure (etwa 2 Proz.) enthält. Oder man behandelt die Blöße zuerst mit Schwefelsäure, welcher eine kleine Menge Kochsalz zur Begrenzung der Schwellwirkung zugesetzt wurde, worauf eine Nachbehandlung mit konzentrierter Salzlösung stattfindet. Die gepickelten Blößen stellen ein richtiges weißes Leder dar, das sogar (in Fässern) über den Ozean verschickt wird. Das Leder ist aber nur so lange beständig, als es vor der Berührung mit Wasser geschützt wird. Behandlung mit überschüssigem Wasser hebt die Gerbung wieder auf, welche somit ebenfalls lediglich der wasserentziehenden Wirkung des Salzes zuzuschreiben ist.

Das Leder unterscheidet sich ferner von der tierischen Haut dadurch, daß es die Fähigkeit der Quellung nahezu vollständig verloren hat. Es nimmt zwar auch noch Wasser in seine Zwischenräume auf, ohne aber dabei sein Volumen wesentlich zu vergrößern. Daher definierte Th. Körner<sup>1)</sup> das Leder als tierische Haut, welche durch Einlagerung gewisser Substanzen, der Gerbstoffe, das Vermögen der molekularen Imbibition (siehe S. 5) mehr oder weniger verloren hat und nur noch kapillare Imbibition besitzt. Wie man sieht, scheidet bei dieser Definition das alkoholgare Leder aus.

Auf ein Moment, das bei den beiden obigen Definitionen nicht berücksichtigt ist, hat Verf. hingewiesen: Das Leder liefert beim Kochen mit Wasser keinen Leim mehr. Dies gilt allerdings nur in gewissen Abstufungen; die nach verschiedenen Gerbmethoden erhaltenen Leder setzen der Einwirkung des heißen Wassers einen verschiedenen Widerstand entgegen. Beim lohgaren Leder findet ein langsamer Übergang des Collagens in Glutin statt, letzteres verbindet sich aber gleichzeitig mit dem Gerbstoffe zu unlöslichem Leimtannat. Aber im allgemeinen gilt der Satz: Je echter die Gerbung,

---

<sup>1)</sup> Th. Körner, Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei. 10., 11. und 14. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule, Freiberg 1899, 1900, 1903. Die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Kolloide. Collegium 1905, S. 207.

desto wasserbeständiger ist das Leder. Verf.<sup>1)</sup> hat hierauf eine Methode der Lederprüfung gegründet, die Heißwasserprobe. In ein 100-ccm-Kölbchen aus Jenaer Glas bringt man genau 1 g der durch Raspeln gut zerkleinerten Substanz und 70 bis 80 ccm destilliertes Wasser. Hierauf stellt man das Kölbchen 10 Stunden lang in ein kochendes Wasserbad, wobei man es zeitweilig schüttelt und das verdunstende Wasser wieder ersetzt. Nach dem Herausnehmen läßt man die Lösung auf 75 bis 80° erkalten, füllt mit Wasser von Zimmertemperatur zur Marke auf, schüttelt tüchtig durch und filtriert durch ein nicht zu engmaschiges Leinwandfilter in ein trockenes Becherglas. Vom Filtrat werden tunlichst rasch 50 ccm abpipettiert und in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird im Trockenschrank bei 105 bis 110° zum konstanten Gewicht gebracht. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird, wie bei der Gerbstoffanalyse, rasch gewogen, weil der Rückstand hygroskopisch ist. Nach dem Wägen wird verascht und wieder gewogen, die Differenz ergibt, mit 200 multipliziert, den Prozentgehalt an Wasserlöslichem. In einer zweiten Probe des Untersuchungsmaterials werden Feuchtigkeit und Asche bestimmt. Der Gehalt an organischen, durch das Wasser nicht gelösten Bestandteilen, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich vorhandenen wasser- und aschenfreien Trockensubstanz, heißt die Wasserbeständigkeit (W. B.).

Die Methode ist ziemlich primitiv. Die unvermeidlichen Temperaturschwankungen bedingen zwar nur geringe Fehler, die hauptsächlichste Fehlerquelle liegt im Zerkleinern des Materials. Die einzelnen Teilchen sind nicht immer so gleichmäßig, daß sie dieselbe Größe und dieselbe Widerstandsfähigkeit gegen Wasser haben. Infolgedessen kann auch ein gutes Hautpulver mehrere Prozente Unlösliches hinterlassen, ebenso können Kontrollbestimmungen um mehrere Prozente differieren. Trotz ihrer Mängel kann aber die Methode bei ver-

---

<sup>1)</sup> W. Fahrion, Über eine neue Methode der Lederprüfung. Chem. Ztg. **32**, 888 (1908).

gleichenden Versuchen gute Dienste leisten, nachstehend einige Resultate:

Material	Wasser Proz.	Asche Proz.	Wasserlösl. Proz.	W. B.
Hautpulver I . . . . .	17,0—13,0 <sup>1)</sup>	0,2	78,1—82,8	0,0—5,7
„ II . . . . .	14,2	0,4	82,4	0,5
„ schwach chromiert	13,3	1,3	59,0	30,9
Sämischleder . . . . .	19,7	5,6	14,6	80,5
Lohgares Sohlleder . . .	13,1	1,3	39,8	54,5
„ Oberleder . . . . .	16,2	0,5	25,0	70,0
Einbad-Chromleder . . .	15,9	5,8	8,5	90,4
Zweibad-Chromleder . . .	18,3	6,6	10,2	86,4
Wolle . . . . .	9,3	1,6	1,2	98,7

Eine Definition des Leders, welche allen seither angeführten Eigenschaften desselben gerecht wird, hat Verf. (siehe die Fußnote S. 18) folgendermaßen formuliert:

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

Wenn nun die Haut durch die Gerbung gegen heißes Wasser widerstandsfähig wird, so ist, besonders für die chemische Gerbethorie, die Frage von Interesse, ob auch die Gelatine gerbefähig ist, bzw. durch bestimmte Stoffe in heißem Wasser unlöslich gemacht werden kann. Dies ist nun in der Tat der Fall, und die Gerbung der Gelatine ist von hervorragender praktischer Bedeutung für die Photographie. Infolgedessen ist auch viel darüber gearbeitet worden, und ist eine große Anzahl von Gerbemitteln für die Gelatine bekannt. Zum größeren Teil gerben sie auch die Haut und soweit die Gerbeverfahren für Gelatine auch für die eigentliche Gerbung von Interesse sind, werden sie bei den einzelnen Gerbearten erwähnt.

<sup>1)</sup> Der Wassergehalt schwankt mit dem der Luft.

In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts war die chemische Gerbethorie die herrschende. Die vegetabilische Gerbung überragte damals an Bedeutung alle anderen Gerbearten zusammen noch in weit höherem Maße, als dies heute der Fall ist und der Laie verstand unter „Leder“ in erster Linie „lohgares Leder“. Aber gerade dieses nimmt bezüglich der Wasserbeständigkeit keinen hohen Rang ein, von den modernen Gerbstoffen sind z. B. die basischen Chromsalze und besonders das Chinon den pflanzlichen Gerbsäuren in der „Echtheit“ ganz wesentlich überlegen. Aber derartige Gerbstoffe waren damals noch nicht bekannt, dagegen wußte man, daß alle pflanzlichen Gerbstoffe die gemeinsame Eigenschaft haben, Leimlösung zu fällen und es ist daher durchaus begreiflich, daß man die Gerbung in Beziehung zur Leimfällung brachte und beide Vorgänge als chemische ansah.

Dieser chemischen Auffassung trat nun Knapp als erster mit folgender Ansicht entgegen.

Bei der Gerbung finden keinerlei chemische Prozesse statt, vielmehr ist sie lediglich eine Folge der „Flächenanziehung“. Die Kraft der tierischen Haut, Substanzen aus Lösungen unlöslich auf sich niederzuschlagen, beruht, wie bei den Geweben überhaupt, auf der ungemainen Vergrößerung der Oberfläche durch die faserige Struktur (siehe S. 6). Der Gerbstoff dringt lediglich in die Poren der Haut ein und umhüllt die Fasern. Von einem guten Gerbstoff sind folgende Eigenschaften zu verlangen: Er soll in Wasser reichlich löslich sein, von demselben aber auch leicht wieder abgegeben werden, d. h. er soll möglichst geneigt sein, der Flächenanziehung der Haut zu folgen (vgl. S. 11). Er soll den Gesetzen der Diffusion möglichst entsprechen, d. h. eine von Wasser möglichst differente Lösung bilden. Er soll endlich kolloidal oder doch amorph, niemals kristallinisch sein in dem Zustande, in welchem er von der Haut gebunden wird. Das Gerben ist nur ein spezieller Fall der Färberei, der

Umstand, daß bei manchen Gerbstoffen, hauptsächlich bei den Gerbsäuren, die Gerbung durch Wasser nicht zurückgeht, bei anderen, z. B. beim Alaun, vollständig, läßt sich mit dem Verhalten der echten und unechten Farben in der Färberei vergleichen.

Die Gründe, welche Knapp gegen die chemische Auffassung des Gerbeprozesses ins Feld führte, waren im wesentlichen folgende:

1. Wenn im Leder die Hautsubstanz mit dem Gerbstoff chemisch verbunden wäre, so müßten auch andere leimgebende Substanzen, wie Knochen, Sehnen usw. mit Gerbstoffen Leder geben, was nicht der Fall ist.

2. Tonerde- und Eisensalze, welche Leimlösung gar nicht fällen, haben ausgezeichnete gerbende Eigenschaften. Überhaupt sind die Stoffe, welche geeignet sind, die Haut in Leder überzuführen, in chemischer Beziehung sehr verschieden: bei der Lohgerberei vegetabilische Stoffe, bei der Weißgerberei Tonerdesalze, bei der Mineralgerberei im weiteren Sinne Eisen- und Chromsalze, bei der Sämischgerberei Fette.

3. Bei chemischen Verbindungen der Faserstoffe geht gewöhnlich die Struktur der letzteren verloren. Beim Leder dagegen tritt die anatomische Struktur und die Form der Bindegewebsfasern erst recht deutlich hervor. Als Ausnahme könnte hier die Schießbaumwolle angeführt werden, doch kann in dieser die Verbindung der Cellulose mit der Salpetersäure nicht mehr rückgängig gemacht werden wie beim Leder. Ferner ist in der Schießbaumwolle die Salpetersäure nicht mehr als solche nachweisbar, während das auf der Haut fixierte Gerbmittel sich wie chemisch frei verhält, auf welcher Eigenschaft bekanntlich das Schwärzen des lohgaren Leders mit Eisensalzen beruht.

4. Die Haut nimmt aus konzentrierter Lösung mehr Gerbstoff auf als aus verdünnter. Die Verbindung von Haut und Gerbstoff geht somit nicht nach bestimmten Gewichtsverhältnissen vor sich, wie dies bei allen chemischen Verbindungen der Fall ist.

5. Die Verbindung zwischen Gerbstoff und Hautfaser kann bei manchen Ledern, z. B. beim weißgaren, schon durch Wasser wieder aufgehoben werden.

Diese sämtlichen Gründe sind aber nicht voll beweisend, Verf. hat folgendes dagegen eingewendet:

ad 1. Knochen, Sehnen usw. haben allerdings mit der tierischen Haut die Eigenschaft gemein, beim Kochen mit Wasser Leim zu liefern. Auch wenn diese verschiedenen Glutine chemisch identisch sind, so brauchen die verschiedenen Collagene noch nicht chemisch identisch zu sein. Jedenfalls sind sie aber physikalisch verschieden und da für das, was man unter Leder versteht, die Struktur der tierischen Haut, charakteristisch ist, Knochen, Sehnen usw. aber diese Struktur nicht besitzen, so können sie auch kein Leder liefern.

ad 2. Die Meinung, ein richtiger Gerbstoff müsse Leimlösung fällen, muß vollständig aufgegeben werden. Es gibt Substanzen, wie z. B. Gallussäureäther, Salizylsäure, Maclurin, welche Leimlösung fällen, aber keine Gerbstoffe sind, andererseits gibt es Substanzen, wie z. B. Formaldehyd und Chinon, welche Leimlösung nicht fällen und vorzügliche Gerbstoffe sind. Die großen Unterschiede unter den Gerbstoffen sind nicht zu bestreiten, andererseits gibt es aber auch Merkmale, die allen gemeinsam sind (siehe später).

ad 3. Gerade das Beispiel der Schießbaumwolle beweist, daß bei chemischen Verbindungen der Faserstoffe deren Struktur nicht verloren zu gehen braucht. Auch beim chromgaren Leder kann die Verbindung zwischen Haut und Gerbstoff nicht rückgängig gemacht werden, und ein wirkliches, echtes Leder darf beim Kochen mit Wasser keinen Leim mehr liefern (siehe S. 27). Die Schießbaumwolle ist eine Nitroverbindung, das lohgare Leder muß vom chemischen Standpunkte als ein Salz, bzw. als ein Ester aufgefaßt werden und es wird daher der Hydrolyse unterliegen. In einer wässrigen Lösung von ölsaurem Natron verhält sich ein Teil des Natrons auch wie chemisch frei (siehe S. 20). Daß die Gerbstoffe sich ähnlich verhalten können, beweist folgender Versuch. Eine wässrige Lösung der (kristallisierbaren) Myrobalanengerbsäure, mit Eisenoxyd-

salzlösungen einen intensiv blauschwarzen Niederschlag gebend, wurde mit einer Lösung von schwefelsaurer Tonerde gefällt. Der Niederschlag, welcher kaum anders aufgefaßt werden kann denn als Aluminiumsalz der Gerbsäure, wurde abfiltriert und auf dem Filter mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen. Hierauf wurde er in reinem Wasser suspendiert und einige Tropfen einer Eisenoxydsalzlösung zugegeben. Es trat eine deutliche Blaufärbung ein, das Verhalten des lohgaren Leders gegen Eisensalze spricht also keineswegs gegen eine chemische Bindung zwischen Haut und Gerbstoff.

ad 4. Auch die Baumwolle nimmt aus konzentrierter Lösung mehr Salpetersäure auf als aus verdünnter und liefert Produkte mit stark schwankendem Stickstoffgehalte<sup>1)</sup>. Daß auch bei chemischen Reaktionen der Faserstoffe stöchiometrische Verhältnisse nicht zu erwarten sind, wurde schon früher ausführlich erörtert (siehe S. 18ff.). Es ist nur notwendig, daß das Maximum der Gerbstoffaufnahme konstant ist und daß sich eine Gerbstofflösung durch Schütteln mit überschüssigem Hautpulver vollständig entgerben läßt. Daß letzteres zutrifft, lehrt die praktische Gerbstoffbestimmung Tag für Tag, und daß die maximale Gerbstoffaufnahme konstant ist, geht aus einer schönen Arbeit von v. Schröder und Päßler<sup>2)</sup> hervor, welche folgendes Ergebnis hatte. Die Absorptionsfähigkeit der Haut für Tannin hat eine Grenze. Das Maximum läßt sich nicht durch eine einmalige Behandlung der Blöße mit einer Tanninlösung von bestimmter Konzentration erreichen, es ist vielmehr notwendig, die Blöße wiederholt in Tanninlösungen von steigender Konzentration zu bringen. Das Maximum ist dann erreicht, wenn die Blöße ungefähr ihr gleiches Gewicht Tannin aufgenommen hat, oder mit anderen Worten: Die gebildete, reine Ledersubstanz besteht aus annähernd gleichen Teilen Hautsubstanz und Gerbstoff; sie enthält 8,9 bis 9,1 Proz. Stickstoff (siehe S. 9). Auch v. Schröder und Päßler zogen aus ihren Resultaten den Schluß, daß die Gerbstoffaufnahme

<sup>1)</sup> Vgl. Lunge und Bebie, Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 486 (1901).

<sup>2)</sup> Über die Gerbstoffabsorption der Haut. Dingl. pol. Journ. 284, Heft 11 u. 12 (1892).

auf physikalischen Prozessen beruhe. Daß dieser Schluß nicht notwendig war, geht aus früheren Erörterungen (siehe S. 18ff.) hervor.

ad 5. Schon unter 3 wurde die Hydrolyse als Ursache der Zersetzlichkeit chemischer Verbindungen genannt. Allerdings führt eine einmalige Behandlung einer derartigen Verbindung mit Wasser nur zu einem Gleichgewichtszustande, der von der Menge des Wassers abhängig ist. Beim ölsauren Natron z. B. (siehe S. 20) wird das Natron nur teilweise abgespalten, das Wasser und die Ölsäure teilen sich gesetzmäßig in die vorhandene Menge. Aber auch beim Leder liegt die Sache ähnlich, sogar das weißgare Leder kann durch einmalige Behandlung mit Wasser nicht vollständig entgerbt werden.

Außer auf diese Gegen Gründe hat Verf. auch auf zwei Widersprüche hingewiesen, die in den Knappschen Ausführungen enthalten sind. Man kann von den Gerbstoffen nicht verlangen, daß sie kolloidal und gleichzeitig diffusionsfähig sein sollen (siehe S. 10). Allerdings scheint Knapp weniger an die Diffusion, als an die Kapillarattraktion gedacht zu haben, denn er war insofern konsequent, als er tatsächlich annahm, die Gerbstoffe dringen nicht ins Innere der Hautfasern ein, sondern „umkleiden“ dieselben nur (siehe S. 30). Hiergegen wurde vom Verf. eingewendet, daß in diesem Falle ein Querschnitt der lohlgaren Hautfaser sich unter dem Mikroskop als ein heller Kreis, umgeben von einem konzentrischen dunklen Ring, darstellen müßte, und daß A. Rollett<sup>1)</sup>, welcher lohlgares Leder eingehend mikroskopisch untersuchte, davon nichts erwähnt. In zweiter Linie schließt die obige „Umkleidungstheorie“ ohne weiteres die Annahme ein, daß alle innerhalb der Hautfaser liegenden Collagenmoleküle mit dem Gerbstoff gar nicht in Berührung kommen, und diese letztere Annahme schließt ihrerseits stöchiometrische Beziehungen zwischen der Menge des aufgenommenen Gerbstoffes und dem Gesamtgewicht der gegerbten Haut vollkommen aus. Unter diesem Gesichtspunkte hätte Knapp das Moment der fehlenden

---

<sup>1)</sup> Dingl. pol. Journ. 158, 298 (1861).

Stöchiometrie nicht gegen die chemische Gerbethorie verwenden dürfen.

Th. Körner (siehe die Fußnote S. 27) hat den Anschauungen Knapps ein modernes Gewand gegeben. Da er für die vegetabilischen Gerbstoffe Molekulargewichte über 1000 fand, so sprach er nicht nur der Haut, sondern auch den Gerbstoffen jede Fähigkeit, chemische Verbindungen einzugehen, wegen mangelnder Ionisation ab und erklärte die Gerbung als einen reinen Adsorptionsvorgang. Andererseits genügte ihm aber auch die Knappsche Umkleidungstheorie nicht und er nahm an, daß die primär entstehende Adsorptionsverbindung das Bestreben habe, in eine homogene feste Lösung (siehe S. 7) überzugehen, indem sich der adsorbierte Gerbstoff nach den Gesetzen der Diffusion in das Innere der Haut zu verbreiten suche. Von diesem Gesichtspunkte aus sei das Leder aufzufassen als tierische Haut, deren Fasern nicht von Gerbstoff umkleidet, sondern von demselben mehr oder weniger innig durchdrungen seien, wobei allerdings die äußeren Schichten mehr enthalten werden als die inneren. Später verwarf er aber diese Lösungstheorie wieder vollständig, weil, wenn sie richtig wäre, der Gerbeprozess bei derselben Temperatur, bei welcher er vor sich gegangen ist, umkehrbar und weil ferner die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme von der Konzentration der Gerbstofflösung unabhängig sein müßte. Beides ist aber nicht der Fall. Dagegen ist bei Oberflächenerscheinungen die Geschwindigkeit des Vorgangs proportional einerseits der Konzentration der Lösung, andererseits der Entfernung vom Sättigungsmaximum. Hiermit stehen die von v. Schröder und Päßler (siehe S. 33) für die Aufnahme von Tannin durch Hautpulver, wie Körner durch Ableitung einer entsprechenden Formel nachwies, im Einklang, wenigstens für Konzentrationen bis zu 1 Proz. Bei höheren Konzentrationen wird das Gesetz entweder durch Diffusionserscheinungen verdeckt oder es treten noch andere Einflüsse auf.

Aber Körner war im Irrtum, wenn er glaubte, durch die von ihm aufgefundene Gesetzmäßigkeit eine chemische Verbindung zwischen Haut und Gerbstoff widerlegt zu haben,

denn diese Gesetzmäßigkeit bezieht sich nicht auf obige Verbindung, sondern auf ein Vorstadium derselben, auf die Art und Weise, wie die Tanninmoleküle aus der wässrigen Lösung zu den mehr oder weniger weit entfernten Collagenmolekülen hinwandern, also auf einen Vorgang, dessen physikalische Natur nicht zu bestreiten ist.

Körner sagte sich weiter, daß auch Adsorptionsverbindungen umkehrbar sein müssen. Daß dies beim lohgaren Leder nicht der Fall ist, erklärte er durch eine irreversible Zustandsänderung, welche der Gerbstoff während oder nach der Adsorption erleidet. Ähnliches hat auch schon Knapp angedeutet, welcher hauptsächlich an Oxydationsprozesse dachte. Körner erwog die Möglichkeit, daß diese Zustandsänderung eine meßbare Zeit erfordere und daß aus diesem Grunde der Gerbeprozess um so weniger umkehrbar wird, je mehr Zeit nach seiner Beendigung verstrichen ist.

Auch gab Körner später zu, daß die Gerbstoffe keine Kolloide sein können, weil zu ihrem Eintritt in die Haut eine Diffusion nötig und weil deren treibende Kraft der osmotische Druck sei. Während Knapp die große Verschiedenheit der Gerbstoffe unter sich betont hatte (siehe S. 31), wies Körner darauf hin, daß die vegetabilischen Gerbstoffe mit den heterogensten Körpern Adsorptionsverbindungen eingehen können, außer mit der Haut auch mit Cellulose, Knochenkohle, Ton usw. Solange aber kein strikter Gegenbeweis geliefert sei, bestehe kein hinreichender Grund, einen Unterschied zu machen zwischen der Adsorption der Gerbstoffe durch Kohle oder durch Hautsubstanz. Aber einen solchen Unterschied braucht man auch vom chemischen Standpunkte aus nicht zu machen, man kann die Möglichkeit von Adsorptionsverbindungen, bei welchen die beiden Komponenten nicht chemisch aufeinander einwirken, ruhig zugeben<sup>1)</sup> (siehe S. 21),

---

<sup>1)</sup> Manche Vertreter der chemischen Auffassung tun dies allerdings nicht, z. B. hält E. Jordis, *Zeitschr. f. angew. Chem.* **21**, 1982 (1908); **22**, 1344 (1909), die Adsorption für eine Folge normaler chemischer Reaktionen. „Sole“ und „Gele“ sind nach seiner Ansicht praktisch nicht definiert, und der Zustand der Kolloide kann vielfach als chemisches Gleichgewicht nachgewiesen werden.

man kann zugeben, daß auch die Gerbstoffe derartige Verbindungen eingehen können mit anderen Körpern, zu denen sie keine chemische Affinität haben. Ist aber eine solche Affinität vorhanden, so wird sie auch in der Adsorptionsverbindung zur Wirkung kommen.

E. Stiasny<sup>1)</sup> hält es für zweifellos, daß nur von der Verfolgung der physikalischen Anschauung ein wirklicher Fortschritt für die Aufklärung der Gerbereivorgänge zu erwarten ist, und er hält es ferner, in Übereinstimmung mit Knapp, für notwendig, für die substantiven Färbungen und für die Gerbung eine übereinstimmende Erklärung aufzustellen. Er unterscheidet beim Gerbevorgang zwei Stadien, im ersten nimmt das Gel der Haut den Gerbstoff durch Adsorption aus seiner kolloidalen Lösung auf, im zweiten erleidet der Gerbstoff eine sekundäre Veränderung, durch welche der Gerbevorgang irreversibel wird. Diese Veränderung besteht in der Hauptsache in einer Gelbildung, bei welcher die Hautfaser katalytisch mitwirkt. Derartige Mitwirkungen sind vielfach bekannt, z. B. fällt Baryumsulfat Metalle aus ihrer kolloidalen Lösung, und wenn kolloidale Lösungen Kapillaren passieren, so tritt ganz allgemein eine partielle Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, d. h. eine Gelbildung, ein. Neben dieser physikalischen kann der Gerbstoff auch noch eine chemische Umwandlung erleiden: Oxydation, Polymerisation oder Anhydridbildung.

Aber auch Stiasny gab die Ansicht, daß die Gerbstoffe echte Kolloide seien, später auf und sprach dieselben als „Semikolloide“ (siehe S. 6) an, d. h. sie stehen in ihren Eigenschaften zwischen den reinen Kristalloiden und den ausgesprochenen Kolloiden. Die Kristalloide sind als Gerbstoffe nicht geeignet, weil bei ihnen der Adsorptionsvorgang reversibel ist, und die ausgesprochenen Kolloide ermangeln öfters jeglicher Adsorbierbarkeit. So zeigen z. B. die Hydrosole

---

<sup>1)</sup> Vgl. die Fußnote S. 16, ferner: E. Stiasny, Über negative Adsorption und die Bestimmung der Schwellwirkung von Säuren auf Hautpulver und Blöße. Collegium 1909, S. 302. Neuner und Stiasny, Über das Diffusionsvermögen vegetabilischer Gerbstoffe. Collegium 1910, S. 129.

des Eisenhydroxyds und des Eiweißes gegenüber der Haut nur die sogenannte „negative Adsorption“, d. h. es wird nur das Lösungsmittel aufgenommen und die Konzentration der zurückbleibenden Lösung steigt. Der Grad der Adsorption ist also nicht proportional dem Kolloidcharakter.

Die richtigen Gerbstoffe müssen zwar auch einen ausgesprochenen Kolloidcharakter, daneben aber auch noch ein deutliches osmotisches Vermögen besitzen. Diese doppelte Forderung ergibt sich aus der Notwendigkeit, vorerst durch alle Gewebskapillaren in das Innere der Haut einzudringen, und dann an den feinsten Faseroberflächen Adsorption zu erleiden. Wenn letztere schon an den äußeren Hautteilen oder nur an den gröberen Fasern erfolgt, so resultiert kein brauchbares Leder. Die obige Doppelforderung läßt es auch begreiflich erscheinen, warum die Anzahl praktisch wertvoller Gerbstoffe nicht eben sehr groß ist. Ebenso folgt aus ihr, daß ein bloßer Adsorptionsversuch mit Hautpulver, der nur die Frage beantworten kann, ob der betreffende Stoff aus seiner Lösung irreversibel (nicht auswaschbar) aufgenommen wird, keinen Aufschluß über das Gerbvermögen dieses Stoffes geben kann; denn irreversibel adsorbiert werden wohl viele kolloidal gelöste Stoffe, die jedoch infolge ihres mangelnden Diffusionsvermögens zu Gerbzwecken untauglich sind.

Daß die eigentlichen Gerbstoffe keine echten Kolloide sind, geht auch noch daraus hervor, daß sie durch Elektrolyte nur schwierig gefällt werden und daß ihre Aufnahme seitens der Haut durch Schutzkolloide nicht beeinflußt wird.

Stiasnys Beweisführung gegen die chemische Gerbetheorie (vgl. auch S. 16ff.) zeigt insofern eine bemerkenswerte Lücke, als er bei der Aldehydgerbung (siehe später) chemische Prozesse zugibt. Damit wird indirekt zugegeben, daß das Collagenmolekül chemisch reaktionsfähig ist, und es ist schwer einzusehen, warum es sich nur in diesem einzigen Falle so verhalten soll. Verf. stimmt Stiasny darin vollständig zu, daß der Gerbprozeß in zwei Stadien, in einem physikalischen und einem darauf folgenden chemischen, verläuft. Während aber nach Stiasnys Meinung die Haut bei dem zweiten Stadium

gar nicht beteiligt ist, ist Verf. überzeugt, daß sie dabei mit dem Gerbstoffe in chemische Reaktion tritt.

Verf. glaubte zuerst (1903), seine Erfahrungen bei der Sämischerbung (siehe später) verallgemeinern und folgende Sätze aufstellen zu dürfen. Die Gerbung ist ein chemischer Prozeß. Das Leder ist ein Salz, in welchem die tierische Haut sowohl als Base wie als Säure fungieren kann. Jede richtige Gerbung muß von einer Oxydation der Hautfaser begleitet sein, findet eine solche nicht statt, so resultiert ein mangelhaftes, vor allen Dingen nicht wasserbeständiges Leder.

Aber es wurde schon damals zugegeben, daß dieser Theorie Mängel anhaften, und so wurde später (1909) die Annahme einer bloßen Salzbildung fallen gelassen und auch die Annahme einer Oxydation der Hautfaser wesentlich eingeschränkt. Das Fazit einer umfangreichen experimentellen Untersuchung war folgendes:

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

Komplexbildung. Zu dem austretenden Wasser liefert die Haut den Wasserstoff, der Gerbstoff den Sauerstoff.

Außer der echten existiert auch eine Pseudogerbung. Sie ist zwar auch kein rein physikalischer Vorgang, aber die chemische Natur der Haut wird dabei nicht verändert. Vielmehr wirkt letztere nur katalytisch, als wasserentziehendes Mittel, indem sie den Pseudogerbstoff in amorphe Anhydroderivate umwandelt und letztere auf sich niederschlägt. Erfolgt der Niederschlag aus wässriger Lösung, wie bei der Tannin- und Phlobaphengerbung, so ist der Prozeß umkehrbar, indem bei intensiver Einwirkung von reinem Wasser der auf der Haut abgelagerte, sekundäre Pseudogerbstoff in den primären zurückverwandelt wird und wieder in Lösung geht. Dabei bleibt unveränderte, in Leim überführbare Haut zurück, so daß derartige Pseudoleder der schon früher (siehe S. 29) gegebenen Definition nicht entspricht. Erfolgt die Pseudogerbung aus alkoholischer Lösung oder ohne Lösungsmittel, wie bei der die Sämischerbung begleitenden Lactongerbung (siehe später), so kann der Niederschlag in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich sein und so fest auf der Haut haften, daß er beim Kochen mit Wasser die Geschwindigkeit der Leimbildung beeinträchtigt. Aber auch derartige Pseudoleder wird der obigen Definition nicht gerecht, indem es nach dem Einlegen in Wasser und nachherigen Auftrocknen hart und bleichig erscheint. Infolge einer nachträglichen chemischen Reaktion zwischen der Haut und dem gefällten Pseudogerbstoff kann die Pseudogerbung ganz oder teilweise in eine echte Gerbung übergehen, wie beim Chromleder.

Was die Gerbmittel betrifft, so hat man zu unterscheiden zwischen dem Gerbematerial, dem primären und dem sekundären oder eigentlichen Gerbstoff. Das Gerbematerial enthält neben dem primären Gerbstoff noch andere Substanzen, welche entweder lediglich als Ballast aufzufassen sind oder den Gerbeprozess in irgendeiner Richtung beeinflussen können, ohne für denselben von wesentlicher Bedeutung zu sein. Der primäre Gerbstoff kann auch der eigentliche sein, wie z. B. bei der Aldehydgerbung, in verschiedenen Fällen wird

er aber zunächst entweder durch den Luftsauerstoff oder durch das als Lösungsmittel dienende Wasser in den eigentlichen (sekundären) Gerbstoff umgewandelt, und erst dieser reagiert mit der Haut.

Physikalische Eigenschaften der Gerbstoffe. Der eigentliche Gerbstoff darf kein Kolloid sein, weil er sonst nicht ins Innere der Haut eindringen, sondern dieselbe höchstens oberflächlich angerben kann. Formaldehyd und Chinon sind Kristalloide und trotzdem hervorragende Gerbstoffe. Was aber die Haut aus der betreffenden Lösung aufnimmt, ist nicht mehr Formaldehyd oder Chinon, sondern im ersteren Falle die Methylengruppe, im letzteren aufgespaltenes Chinon. Die Behauptung Knapps, daß jeder Gerbstoff „in der Form, in welcher er von der Haut aufgenommen wird“, amorph sein müsse, kann man daher auch heute noch gelten lassen.

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

Eine vermittelnde Stellung zwischen der rein physikalischen und der chemischen Gerbethorie nimmt H. R. Procter<sup>1)</sup> ein. Er warnt davor, aus ähnlichem im Endergebnis auf Gleichheit der Ursache zu schließen. Eine einzige Erklärungsweise ist nicht imstande, alle verschiedenen Arten der Lederbildung zu erklären. Das Wesentliche ist, wie Knapp mit Recht betonte, die Isolierung und Isolierterhaltung der Hautfasern. Aber es gibt viele Wege, auf denen dieses Ziel zu erreichen ist. Nicht nur physikalische und chemische, sondern auch mechanische Ursachen wirken bei der Gerbung mit. Man wird annehmen können, daß die primäre Aufnahme des Gerbstoffs gewöhnlich als physikalischer Adsorptions-

---

<sup>1)</sup> Collegium 1910, S. 319; 1911, S. 45.

prozeß aufzufassen ist, und zwar entweder an der Oberfläche der Fasern oder — in innigerer Weise — in der Fasersubstanz selbst, die Umkleidungstheorie von Knapp hat sich als unzureichend erwiesen. Die Fixierung mag in manchen Fällen durch chemische Vorgänge zustande kommen, es mögen auch manchmal Oxydationsprozesse eine Rolle spielen, aber in anderen Fällen beruht sie auch auf dem Übergang von Solen in Gele oder auf der gegenseitigen Fällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide.

Wie schon früher erwähnt (siehe S. 30f.), bezeichnete Knapp die Gerberei als einen speziellen Fall der Färberei. Noch weiter ging Zacharias<sup>1)</sup> mit der Behauptung, Gerben und Färben seien im Prinzip identische Operationen und jeder Farbstoff könne auch als Gerbstoff dienen. Diese Behauptung schießt zweifellos übers Ziel hinaus, denn umgekehrt kam M. Nierenstein<sup>2)</sup> zu dem Schlusse, daß den vegetabilischen Gerbstoffen ein Färbevermögen nicht zukomme. Unterschiede zwischen der Färberei und der Gerberei bestehen vor allen Dingen in den Objekten (siehe S. 4). Diejenigen der ersteren sind verschieden: Wolle, Seide, Baumwolle, entweder als Garn oder als Gewebe. Dagegen hat die Gerbung nur ein Objekt: die tierische Haut. Von den Objekten der Färbung kommen ihr physikalisch und chemisch die wollenen Gewebe am nächsten, von denen sie sich aber durch eine ungleich größere Dichtigkeit unterscheidet, so daß sie für Gerbstofflösungen ungleich schwieriger zu durchdringen ist als jene Gewebe für Farbstofflösungen.

Immerhin bleibt noch eine Reihe von Ähnlichkeiten, so daß die herrschenden Anschauungen über die Vorgänge beim Färben auch für den Gerbereichemiker von Interesse sind. Man findet nun, wenn man sich auf diesem Gebiete umsieht, sofort eine weitere Ähnlichkeit. Wie die Fällbarkeit des Leimes durch Tannin den Ausgangspunkt für die chemische Betrachtungsweise der Gerbung bildete, so läßt sich aus der

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1646 (1907).

<sup>2)</sup> Collegium 1905, S. 455.

Wolle eine Säure, die Lanuginsäure, darstellen, deren wässrige Lösung durch alle substantiven Farbstoffe und auch durch Gerbsäure und Chromsäure gefällt wird, und diese Reaktionen wurden zur Begründung der chemischen Färbetheorie benutzt<sup>1)</sup>. Wie gegen die chemische Gerbetheorie — zu Unrecht — die fehlenden stöchiometrischen Beziehungen eingewendet wurden, so auch gegen die chemische Färbetheorie. Auf die sehr umfangreiche Literatur kann hier nicht eingegangen werden, es soll nur eine Arbeit von G. v. Georgievics<sup>2)</sup> erwähnt sein, welcher jede chemische Reaktion bei der Färbung bestritt und sie für einen reinen Adsorptionsprozeß erklärte, weil gemäß seinen Versuchen die Aufnahme des Farbstoffes aus der Flotte durch die Faser nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen vor sich geht, sondern gemäß dem sogenannten „Verteilungssatz“, ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\frac{\sqrt[x]{C \text{ Flotte}}}{C \text{ Faser}} = k,$$

wobei  $x > 1$  ist.

Aber es ergibt sich noch eine weitere Ähnlichkeit: auch in der Färberei hat die chemische Auffassung an Boden gewonnen. Dies beweisen neuere Arbeiten desselben Autors<sup>3)</sup> über die Einwirkung von Säuren auf Wolle, auf Grund deren er eine neue physikalisch-chemische Theorie, die „Sorptions-theorie“ aufstellte.

Die Versuche ergaben, daß die Aufnahme der Säuren aus sehr verdünnten Lösungen ein richtiger Lösungsvorgang ist, indem bei der obigen Formel  $k = 1$  wird.

Erst bei Erhöhung der Konzentration findet Adsorption statt und die obige Formel tritt wieder in Kraft. Bei weiterer Steigerung der Konzentration kann es auch zu chemischen

---

<sup>1)</sup> Vgl. Knecht, Berl. Ber. **21**, 1556, 2804 (1888); **22**, 1120 (1889); **35**, 1022 (1902).

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **15**, 705 (1894).

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. **32**, 655, 1075 (1911); **33**, 45 (1912); **34**, 733, 751 (1913); Chem.-Ztg. **38**, 445 (1914).

Prozessen kommen, es zeigte sich nämlich, daß der Wert  $x$  der Säurestärke proportional, also durch die chemische Affinität der Säure zur Wollfaser bedingt ist.

### III. Fett- und Sämischgerbung.

Es wurde schon in der Einleitung erwähnt, daß das Fett der Landsäugetiere ein mangelhaftes Gerbemittel ist. Zwar wird der Rindertalg in großen Mengen in der Gerberei verwendet, und besonders das Treibriemenleder enthält einen hohen Prozentsatz davon. Aber in solchen Fällen ist der Fettung eine Gerbung vorausgegangen, und die erstere hat nur den Zweck, dem Leder einen höheren Grad von Geschmeidigkeit zu verleihen.

Besser als die festen Fette eignen sich zur Fettgerbung Öle. Behandelt man z. B. alkoholgares Leder (siehe S. 25f.) mit einem nichttrocknenden Öle, z. B. Klauenöl oder Olivenöl, so füllt es, die Luft verdrängend, die Zwischenräume zwischen den Hautfasern aus und man erhält ein fettgares Leder. Es ist leicht einzusehen, daß das Fett in diesem Falle nur die Rolle des Quellungswassers in der Rohhaut übernommen hat, es wirkt als Schmiermittel und macht die Hautfasern leicht gegeneinander verschiebbar. Andererseits ist in einem derartigen Leder die Haut noch in ihrem ursprünglichen Zustande vorhanden, vor allen Dingen noch mit ihrer gesamten, sehr hohen **Reiß-** und **Zugfestigkeit**, während diese schätzenswerte Eigenschaft durch manche Gerbearten vermindert wird.

Das fettgare Leder hat in den Kulturstaaten nur eine sehr begrenzte Anwendung, u. a. zu Peitschenriemen. Da eine Verdrängung des Quellungswassers durch Alkohol in der Praxis zu teuer wäre, so muß sie direkt durch das Fett erfolgen, und dies macht Schwierigkeiten, weil Fett und Wasser nicht mischbar sind.

Die obige Fettgerbung ist wie die Alkoholgerbung nur eine Scheingerbung. Zwar kann man das fettgare Leder in Wasser legen und wieder trocknen, ohne daß es hart und bleichig

wird. Kocht man es dagegen mit Wasser, so tritt das Fett heraus und die Haut geht in Leim über. Auch durch Fettlösungsmittel: Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff usw. läßt sich dem fettgaren Leder das Gerbmittel vollständig entziehen, und die entfettete Haut wird nach dem Einlegen in Wasser und Trocknen hart und bleichig.

Anders liegt die Sache bei der Sämischgerbung. Als Gerbmittel dient hier Tran, und zwar werden zumeist die billigen Sorten des Dorschlebertrans verwendet, welche ausnahmslos stark sauer sind. Die entsprechend vorbereiteten Blößen — zumeist ohne Narben — werden durch Ausringen von einem möglichst großen Teil des Quellungswassers befreit. Dann werden sie in öfterer Wiederholung mit Tran eingespritzt oder eingerieben und in der Walke bearbeitet. Das Wesentliche bei dieser Maschine sind schwere hölzerne Hämmer, welche die Häute schlagen und gleichzeitig vertikal in der Runde bewegen, so daß immer neue Stellen dieser intensiven mechanischen Bearbeitung unterzogen werden, welche notwendig ist, um das Quellungswasser durch Tran zu ersetzen, bzw. dem Gerbmittel den Eingang in die Poren der Haut zu erzwingen. Zwischendurch werden die Häute an der Luft aufgehängt und besonders, nachdem sie vollständig mit Tran imprägniert sind, erfolgt dieses Aufhängen noch auf längere Zeit.

Der Tran wird in großem Überschuß verwendet, auf 100 Teile fertigen Leders kommen 100 bis 150 Teile Tran, der sich im Verlaufe der Gerbung stark verdickt. Der Überschuß muß entfernt werden, entweder durch Pressung oder — besonders bei den letzten Anteilen — durch Sodalösung, welche das Fett emulgiert und beim nachherigen Ansäuern mit Schwefelsäure wieder abgibt. Man erhält so ein Nebenprodukt der Sämischgerbung, welches Degras (vom französischen *dégrasser* = entfetten), Moëllon oder englisch Sodoil heißt. Es kommt zumeist wasserhaltig in den Handel, weil auch das Abpressen durch warmes Wasser sehr erleichtert wird und weil der verdickte Tran einen beträchtlichen Prozentsatz Wasser sehr hartnäckig festhält. Der wasserhaltige Degras ist von gelber Farbe und zumeist ziemlich dickflüssig, die

englischen Sodoils werden zum Teil durch Kochen entwässert und zeigen dann eine braune bis schwarze Farbe und die Konsistenz eines dicken Sirups. Degras und Sodoil finden als Fettungsmittel für lohbares Leder Verwendung.

Das fertige Sämischleder, auch Schwedisch-, Dänisch- oder Wildleder genannt, zeigt auch nach der Entfernung des überschüssigen Gerbmittels eine intensiv gelbe Farbe, läßt sich aber durch das Sonnenlicht bleichen. Es zeichnet sich durch große Weichheit und Dehnbarkeit aus, dagegen hat durch die intensive mechanische Bearbeitung die Reißfestigkeit Not gelitten. Die Gerbung ist eine echte, das Sämischleder gibt beim Kochen mit Wasser keinen Leim. Die W. B. 100 wird man allerdings wohl nie erreichen (siehe S. 29), weil eben infolge der Schwierigkeiten der Gerbung unveränderte Collagemoleküle vorhanden sein können. Sämischgar werden hauptsächlich Schaf-, Ziegen-, Reh- und Hirschfelle gemacht, das Leder wird besonders zu Handschuhen und Reithosen verarbeitet, Ausschußware dient als „Fensterleder“.

Welcher Art sind nun die Veränderungen, welche die Hautfaser bei der Sämischgerbung erleidet? Es lag nahe, den Degras zu untersuchen, um eine Antwort auf die obige Frage zu erhalten. Eine solche Untersuchung hat zuerst der französische Chemiker F. Jean<sup>1)</sup> angestellt. Er fand im Degras eine Substanz, welche in den nichttrocknenden Ölen nicht, in frischen Tranen nur in sehr geringer Menge enthalten ist. Ihrem Aussehen nach nannte er sie „matière resinoidé“, harzartige Substanz. Sie unterscheidet sich von den normalen Fettsäuren, wie sie bei der Verseifung der Triglyceride erhalten werden, durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther, sowie dadurch, daß sie aus alkalisch-wässriger Lösung durch Kochsalz nicht ausgesalzen wird. Mit Hilfe dieser beiden Eigenschaften läßt sie sich aus dem Degras isolieren und wird in Form einer amorphen, braunen, zähen Masse erhalten.

Jean sprach die Vermutung aus, daß die harzartige Substanz einem Oxydationsprozeß ihre Entstehung verdanke, er

---

<sup>1)</sup> Monit. scientif. **15**, 889 (1880).

fand aber Widerspruch bei W. Eitner<sup>1)</sup> und F. Simand<sup>2)</sup>. Der letztere nannte die Substanz, weil für den Degras charakteristisch, „Degrasbildner“, und beschrieb ihre Eigenschaften folgendermaßen: Hellbraun, in Alkalien und Ammoniak löslich, beim Ansäuern als hellbrauner, flockiger Niederschlag wieder ausfallend, fast unlöslich in kaltem Wasser, nicht unbeträchtlich löslich in heißem und besonders in angesäuertem Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig, Anilin, unlöslich in Petroläther, Benzol, fast unlöslich in Äther, unschmelzbar, in geringer Menge auch schon in den Tranen enthalten, in alten mehr als in frischen, in dunklen mehr als in hellen. Da der Degras selbst in Petroläther löslich ist, so muß der Degrasbildner in ihm in einer fettähnlichen Verbindung enthalten sein, aus der er durch Verseifung abgeschieden wird. Vor allen Dingen fand aber Simand in seinem Degrasbildner Stickstoff. Er gibt allerdings zwei schlecht übereinstimmende Zahlen an, nämlich 4,28 und 2,31 Proz., aber jedenfalls war dieser Stickstoffgehalt die Hauptursache, daß Simand eine Oxydation des Trans bestritt und annahm, bei der Entstehung des Degrasbildners müsse auch die Hautfaser beteiligt sein.

Daß diese Ansicht irrig ist und daß der Degrasbildner in Wirklichkeit als Autoxydationsprodukt einer stark ungesättigten Tranfettsäure anzusprechen ist, konnte Verf.<sup>3)</sup> nachweisen. Der Degras enthält, so wie er gewonnen wird, allerdings stickstoffhaltige Verunreinigungen, Hautfasern, Leim und Abbauprodukte desselben. Wenn man den Degras direkt verseift, so gehen diese stickstoffhaltigen Körper in wasserlösliche Peptone über. Wenn man alsdann die wässrige Seifenlösung ansäuert, so mischt sich eine gewisse Menge dieser Peptone den abgeschiedenen Fettsäuren und, wenn

---

<sup>1)</sup> Der Gerber 1890, Nr. 375.

<sup>2)</sup> Der Gerber 1890, Nr. 390; Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 185 (1890).

<sup>3)</sup> W. Fahrion, Die Theorie des Sämischprozesses. Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 172, 634 (1891). Über einen im Tran vorkommenden, angeblich stickstoffhaltigen Körper. Zeitschr. f. angew. Chem. 4, 446 (1891). Zur Kenntnis der Trane und des Degras. Chem.-Ztg. 17, 521 (1893). Über die Oxydation der fetten Öle. Chem.-Ztg. 17, 1848 (1893).

diese durch Petroläther entfernt werden, auch dem „Degrasbildner“ bei. Wenn man den Degras aber zunächst reinigt, indem man ihn mit Petroläther oder Äther schüttelt und die Fettlösung filtriert, so erhält man beim Verseifen den „Degrasbildner“ vollkommen stickstofffrei. Daß er ein Autoxydationsprodukt einer ungesättigten Tranfettsäure ist, geht auch daraus hervor, daß er sich beim Einleiten von Luft in den erwärmten Tran ebenfalls bildet, und zwar in um so größerer Menge, je länger das Einleiten der Luft dauert. Verf. schlug daher anstatt „Degrasbildner“ die Bezeichnung „Oxyfettsäuren“ oder kurz „Oxysäuren“ vor. F. Jean<sup>1)</sup> gab zwar zu, daß der Simandsche „Degrasbildner“ Oxyfettsäuren enthalte, außerdem enthalte er aber tatsächlich auch einen stickstoffhaltigen Körper, das „Déragène“. Beide seien in Petroläther unlöslich, aber nur die Oxyfettsäuren aussalzbar und dadurch vom Déragène zu trennen. Aber Verf. konnte auch diese Ansicht als unhaltbar erweisen<sup>2)</sup>.

Schon im Jahre 1891 äußerte sich Verf. über die Vorgänge bei der Sämischgerbung in folgender Weise. Dadurch, daß der Tran in die Poren der Haut eindringt, wird er an deren Oberfläche in feiner Verteilung der Berührung mit Luft dargeboten. Durch Sauerstoffaufnahme gehen die ungesättigten Fettsäuren des Tranes in Oxyfettsäuren über, welche entweder für sich oder in Form ihrer Glyceride die Eigenschaft besitzen, sich mit der tierischen Haut zu Leder zu verbinden. Diese Eigenschaft scheint ihnen allerdings nur im status nascendi zuzukommen, weil sonst durch schon oxydierten Tran, durch Degras, die Sämischgerbung sich mit Vorteil bewerkstelligen lassen müßte, was nicht der Fall ist. Den Einwand Eitners<sup>3)</sup>, daß man in diesem Falle auch mit anderen Ölen müßte gerben können, konnte Verf. dadurch widerlegen, daß es tatsächlich gelang, mit Hilfe von Leinöl ein dem Sämischleder ähnliches Produkt zu erzielen. Daß aber die Trane besonders geeignet sind, wurde dadurch erklärt,

<sup>1)</sup> Wissenschaftl. techn. Beilage des Ledermarkt 1900, S. 37.

<sup>2)</sup> Über das „Degrasin“. Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 1261 (1902).

<sup>3)</sup> Der Gerber 1891, Nr. 409.

daß sie im Unterschied zu allen anderen Ölen eine ungesättigte Fettsäure mit mehr als drei Doppelbindungen enthalten. Tatsächlich hat denn auch später M. Tsujimoto<sup>1)</sup> in verschiedenen Tranen die vierfach ungesättigte Clupanodonsäure,  $C_{18}H_{28}O_2$ , nachgewiesen, charakterisiert durch ein ätherunlösliches Octobromid,  $C_{18}H_{28}Br_8O_2$ . Bei längerem Stehen flüssiger Tranfettsäuren schied sich öfters eine harzartige Substanz aus denselben ab, für welche Tsujimoto die Zusammensetzung  $C_{18}H_{28}O_6$  ermittelte, die aber zweifellos ein Gemisch war.

Anstatt im Degras das Nebenprodukt der Sämischgerbung zu untersuchen, konnte man sich auch von der Untersuchung des Sämischleders selber Aufschlüsse versprechen, und in der Tat wurde auch dieser Weg von zwei Seiten eingeschlagen.

J. v. Schröder und J. Päßler<sup>2)</sup> verfahren in folgender Weise. Das zerkleinerte Leder wurde im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, alsdann vollkommen getrocknet und der Stickstoff bestimmt. Aus dem Stickstoffgehalt wurde die Hautsubstanz berechnet unter der Annahme, daß die Blöße beim Büffel- und Kalbleder 17,8 Proz., beim Rehleder 17,4 Proz. und beim Schafleder 17,1 Proz. N enthielt (siehe S. 9). Schließlich wurden noch Wasser und Asche bestimmt, die Differenz zu 100 als unlösliches Fett angenommen und alle Zahlen auf einen durchschnittlichen Wassergehalt von 22 Proz. umgerechnet. Die Resultate, in Prozenten, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	Wasser	Asche	Lösl. Fett	Unlösl. Fett	Haut- substanz
Sämischgares					
Büffelleder . .	22,0	4,88	1,62	2,31	69,19
„ Kalbleder . .	22,0	5,59	2,68	6,50	63,23
„ Rehleder I . .	22,0	5,27	3,81	7,15	61,77
„ „ II . .	22,0	4,28	1,92	2,99	68,81
„ Schafleder I .	22,0	3,27	3,70	3,43	67,60
„ „ II . .	22,0	4,08	5,22	1,56	67,14

<sup>1)</sup> The Journal of the College of Engineering, Tokyo 1906, Heft 1; 1908, Heft 5.

<sup>2)</sup> Dingl. pol. Journ. **287** (1893); Gerbereichemie, S. 623.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß dem löslichen Fett keinerlei gerbende Wirkung zukommt, entfettetes Leder zeigte beim Einweichen und Trocknen keinerlei Unterschied gegenüber nicht entfettetem. Die gerbende Wirkung muß somit ausschließlich dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Fette zukommen, dessen Menge mit durchschnittlich 5 Proz. sehr gering ist.

Verf.<sup>1)</sup> verfuhr bei der Analyse des Sämischleders in anderer Weise. Es wurden gleichzeitig zwei Proben von je etwa 5 g von dem fein zerschnittenen Leder abgewogen. Die eine diente zur Bestimmung von Wasser und Asche, die andere wurde durch Erwärmen mit 8proz. alkoholischer Natronlauge in Lösung gebracht, der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösung im Scheidetrichter mit Salzsäure und Äther geschüttelt. Die „festen Oxysäuren“<sup>2)</sup> bleiben unlöslich zurück, sie werden in Alkohol gelöst und nach dem Verdunsten der letzteren zur Wägung gebracht. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wurde mit Petroläther aufgenommen, wobei die „flüssigen Oxysäuren“<sup>2)</sup> unlöslich zurückbleiben. Der petrolätherlösliche Anteil wurde in bekannter Weise in die Fettsäuren und das Unverseifbare zerlegt. Nachstehend die erhaltenen Resultate in Prozenten:

	Wasser	Asche	Un- verseif- bares	Fett- säuren	Flüss. Oxy- säuren	Feste Oxy- säuren	Haut- sub- stanz
Sämischgares							
Schafleder I .	18,66	8,28	0,49	4,15	0,37	0,53	67,52
„ II .	17,95	1,38	0,10	1,17	Spur	0,69	68,71
„ III .	17,60	4,38	0,30	3,10	0,28	1,00	73,34
Rehleder . .	15,15	6,03	0,49	4,16	0,45	1,37	72,35
Ziegenleder .	15,18	3,83	3,03	0,28	0,61	0,56	76,51
Büffelleder .	20,54	3,21	0,10	0,46	0,11	0,56	75,02

<sup>1)</sup> Über die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf die eiweiß- und leimgebenden Substanzen. Chem.-Ztg. 19, 1000 (1895).

<sup>2)</sup> Die petrolätherunlöslichen „Oxysäuren“ aus oxydierten Tranen, bzw. aus Degras, sind in Äther teilweise löslich. Der ätherlösliche Anteil ist flüssig, der höher oxydierte ätherunlösliche Anteil ist fest.

Leider war bei allen diesen Analysen unterlassen worden, das Leder zunächst einmal mit einem Fettlösungsmittel aus-zuziehen, dadurch wäre der Gehalt an Unverseifbarem und an Fettsäuren ganz wesentlich reduziert worden, denn aus den Zahlen von v. Schröder und Päßler geht hervor, daß alle Sämischleder auch noch lösliches Fett enthalten. Trotzdem folgt auch aus der obigen Tabelle, daß der Gehalt des Sämisch-leders an eigentlich gerbender Substanz sehr gering ist. Er beträgt im Minimum, beim Büffelleder, nur 1,6 Proz. der Haut-substanz, und diese Zahl hätte sich zweifellos noch erniedrigt, wenn eine Extraktion des Leders vorausgegangen wäre.

Verf. hat nach der obigen Methode auch das Japanleder untersucht. Dieses Leder (siehe S. 2) wird seit Jahr-hunderten ausschließlich an einem bestimmten Platze in Japan (Jakagimura) hergestellt und, da es für gewisse Zwecke sehr geschätzt ist, auch nach Deutschland eingeführt. Der Gerb-prozeß ist bekannt: Die Häute werden abwechselungsweise im Flusse gewässert, mechanisch bearbeitet, mit Rapsöl (bei uns Rüböl genannt) eingerieben, an die Sonne gelegt usw.; er dauert insgesamt 2 bis 4 Monate. Es wurde früher vermutet, daß das Leder weißgar sei, indem unter dem betreffenden Flusse ein Alaunbett liege. Diese an sich schon unwahrscheinliche Vermutung konnte J. Päßler<sup>1)</sup> widerlegen, die Asche enthielt nur Spuren von Tonerde. Im übrigen ergaben seine Analysen, daß „im Japanleder ein Leder ohne jeden Gerbstoff vorliegt“. Auch eine Untersuchung des Japanleders durch W. Eitner<sup>2)</sup> führte zu dem Resultate, daß es „keinen Gerbstoff enthalte, sondern als zugerichtete Blöße anzusprechen sei“. Dem Rapsöl wurde nur die Eigenschaft zugeschrieben, das Stollen zu erleichtern. Die eigentliche Gerbewirkung soll die Sonne ausüben, welche, unterstützt durch die mechanische Bearbeitung, die Hautfaser in der Weise verändere, daß das fertige Produkt mit Wasser nicht mehr quillt und beim nach-herigen Trocknen nicht hart wird.

---

<sup>1)</sup> Collegium 1905, S. 257.

<sup>2)</sup> Der Gerber 1907, S. 337.

Verf. zog das zerkleinerte Leder zunächst mit Äther aus und erhielt 5,25 Proz. eines dicken gelben Öles. Daß dieses Öl eine Oxydation hinter sich hatte, ergab ein Vergleich seiner Kennzahlen mit denjenigen frischen Rüböles.

	Rüböl	Öl aus Japanleder
Säurezahl . . . . .	2,8	60,9
Jodzahl . . . . .	100,1	36,0
Oxysäuren, in Petroläther unlöslich, Proz. . . . .	0,8	26,6

Die Verseifung des mit Äther extrahierten Leders ergab weiterhin an gebundenen Säuren:

	Proz.	Jodzahl
In Petroläther löslich . . .	0,47	47,2
„ Äther „ . . .	0,44	31,3
„ Alkohol „ . . .	0,39	27,3

Insgesamt ergab das Japanleder folgende Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	16,4	Proz.
Asche . . . . .	0,5	„
Lösliches Fett . . . . .	5,2	„
Unlösliches Fett . . . . .	1,3	„
Hautsubstanz . . . . .	76,6	„
	100,0	Proz.

Auf die wasser- und aschenfreie Trockensubstanz berechnet, findet man 1,7 Proz. Gerbstoff, also sogar noch etwas mehr als beim Büffelleder (siehe oben), trotz der dort fehlenden Extraktion. Es war somit bewiesen, daß das Japanleder schwach sämischgar und daß das Rapsöl als Gerbmittel aufzufassen ist. Es wirkt naturgemäß infolge seiner niedrigen Jodzahl wesentlich schwächer als der Tran und auch noch viel schwächer als das Leinöl (siehe S. 48f.), dieser Mangel wird aber teilweise ausgeglichen durch die intensive mechanische Bearbeitung, welche

die notwendige innige Berührung zwischen Gerbstoff und Hautfaser herbeiführt, teilweise durch das Sonnenlicht, welches, wie alle Autoxydationsprozesse, auch die Sämischgerbung ganz wesentlich beschleunigt.

Nachdem Engler<sup>1)</sup> seine Autoxydationstheorie aufgestellt hatte, welche besagt, daß ungesättigte Verbindungen für jede Doppelbindung zwei Sauerstoffatome aufnehmen, daß aber die so entstandenen Superoxyde die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an andere oxydable Substanzen (Akzeptoren) leicht wieder abgeben, nahm Verf. an (1903), daß auch die stark ungesättigte Tranfettsäure sich so verhält, daß die Haut den aktiven Sauerstoff des primär entstandenen Peroxyds im status nascendi aufnimmt und sich gleichzeitig mit dem Rest des Peroxyds zu Sämischleder verbindet. Auf einen derartigen Vorgang wurde per Analogie aus dem Verhalten der Blöße gegen eine 0,1proz. Lösung von übermangansaurem Kali, welche als Verzögerungsmittel noch 2 Proz. Kochsalz enthielt, geschlossen. Es läßt sich deutlich verfolgen, wie diese Lösung bei ihrem allmählichen Eindringen in die Haut reduziert wird, während gleichzeitig das entstandene Mangandioxyd sich auf der Hautfaser niederschlägt. Schließlich ist die Blöße auf dem ganzen Querschnitt tiefbraun gefärbt. In Leder ist sie allerdings nicht übergegangen, beim Trocknen wird sie hart und bleichig.

Es wurde weiter angenommen, daß zu dem chemischen Prozesse, als dessen Produkt das Sämischleder betrachtet wurde, auch die Carboxylgruppe der oxydierten Tranfettsäure notwendig ist, daß also nur die freien Tranfettsäuren gerbend wirken. Solche freien Fettsäuren enthält schon der zum Gerben verwendete Tran in ziemlicher Menge, außerdem wird bei der Autoxydation des Tranes regelmäßig eine gewisse Menge Glycerin abgespalten, so daß der Degras mehr freie Fettsäuren enthält als der ursprüngliche Tran. Als Schlußresultat ergab sich: Das Sämischleder ist ein Salz, bei welchem die teilweise oxydierte Hautfaser die Rolle

---

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 33, 1101 (1900).

der Base, eine ungesättigte und ebenfalls teilweise oxydierte Tranfettsäure die Rolle der Säure spielt.

Gegen diese chemische Auffassung wurde von seiten der Kolloidchemiker Einspruch erhoben. Sehr leicht machte es sich Kopecky<sup>1)</sup>, welcher annahm, daß sich bei der Sämischgerbung einfach eine dünne Fettschicht auf die Hautfaser niederschlägt und sie dadurch in Leder verwandelt. Daß diese Ansicht unhaltbar war, zeigte R. Griffiths<sup>2)</sup>, indem er nachwies, daß das Sämischleder eine Behandlung mit verdünnter Alkalilauge, welche obige Fettschicht auflösen würde, ohne Veränderung aushält. Stiasny nahm eine primäre Adsorption und nachherige Oxydation des Fettes an. Auch Körner gab eine Autoxydation der ungesättigten Tranfettsäuren zu, wies aber darauf hin, daß eine solche Autoxydation immer stattfindet, wenn Tran in dünner Schicht der Luft ausgesetzt wird. Dieser chemische Prozeß diene aber nur zur Erzeugung des eigentlichen Gerbstoffes in Form amorpher (kolloidaler) Oxydationsprodukte, welche alsdann von der Haut adsorbiert werden. Aber auch dieser Einwand konnte vom Verf. in seiner zweiten Arbeit (1909) widerlegt werden.

Zunächst wurde gezeigt, daß tatsächlich das Glycerin des Tranes vollständig überflüssig ist, daß vielmehr die freie Clupanodonsäure das eigentliche gerbende Agens ist<sup>3)</sup>. Die freien Fettsäuren bieten den Vorzug, daß sie in alkoholischer Lösung verwendet werden können, welche den geringen Wassergehalt der Blöße aufnimmt, eventuell kann letztere vorher alkoholgar gemacht werden. Stearinsäure,  $C_{18}H_{36}O_2$ , ergab nur ein fettgares Leder, das durch Fettlösungsmittel wieder vollständig entgerbt wird. Ebenso verhielt sich Ölsäure. Dies stand im Einklang mit einem früheren Befunde des Verf.<sup>4)</sup>, wonach

---

<sup>1)</sup> Collegium 1907, S. 278.

<sup>2)</sup> Collegium 1908, S. 47.

<sup>3)</sup> Dadurch war eine von Procter herrührende Hypothese widerlegt, nach welcher sich aus dem Glycerin des Tranes Acrolein als eigentlicher Gerbstoff bilden sollte. In der Tat nahm Procter später diese Hypothese zurück.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 17, 1453 (1893).

Ölsäure, in feiner Verteilung der Luft ausgesetzt, keine Gewichtszunahme erleidet, wenigstens nicht im Verlaufe einiger Wochen. Erst die Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung und vor allen Dingen die Clupanodonsäure mit ihren vier Doppelbindungen waren fähig, unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs die Blöße in gelb gefärbtes und wasserbeständiges Sämischleder überzuführen. Sogar in Lösung konnte die Gerbewirkung der Clupanodonsäure erzielt werden, wenn in diese Lösung Luft eingeleitet wurde. Daß die Gerbung kein bloßer Adsorptionsprozeß ist, wurde dadurch gezeigt, daß aus sämischgar gemachtem Hautpulver die gerbende Substanz durch Verseifung abgeschieden wurde. Sie wurde wohl aus ihrer alkoholischen Lösung auf die Haut niedergeschlagen, aber ohne letztere in Leder überzuführen.

Die Meinung, die bei der Autoxydation entstehenden Peroxyde wirken nur im status nascendi gerbend (siehe S. 48 u. 53), erwies sich als revisionsbedürftig; es gelang, diese Peroxyde darzustellen, indem die flüssige Tranfettsäure in dünner Schicht längere Zeit der Luft ausgesetzt wurde. In dem stark verdickten Reaktionsprodukte ließ sich der aktive Sauerstoff durch Jodkalium nachweisen. Es erwies sich als ein vorzügliches Gerbemittel, wenn aber der aktive Sauerstoff durch längeres Erhitzen oder durch Verseifung zerstört wurde, so konnte das Umlagerungsprodukt kein richtiges Sämischleder mehr, sondern nur noch eine Scheingerbung zustande bringen.

Daß der aktive Sauerstoff tatsächlich mit einer basischen Gruppe des Collagenmoleküls in Reaktion tritt, konnte dadurch gezeigt werden, daß die Peroxyclypanodonsäure auch mit Wolle und Seide reagiert, nicht aber mit Baumwolle. Die Frage, ob jene basische Gruppe eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe ist, wurde offen gelassen, nachdem Bamberger in schönen Arbeiten<sup>1)</sup> gezeigt hat, daß alle diese drei Gruppen fähig sind, mit aktivem Sauerstoff in Reaktion zu treten. Lediglich, um durch Formeln anschaulicher zu wirken, wurde im Hautmolekül eine primäre Aminogruppe angenommen und

---

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 1898—1902.

die Sämischgerbung zu der Reaktion zwischen Anilin und Chinon, welch letzteres bekanntlich auch als Peroxyd reagieren kann, in Beziehung gebracht<sup>1)</sup>. Wenn daher neuerdings G. Pownin<sup>2)</sup>, welcher ebenfalls die chemische Gerbetheorie vertritt, behauptet, es sei im Collagenmolekül die Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{NH}$ , welche allgemein bei der Gerbung in Reaktion trete, so hat Verf. gegen diese Behauptung, sobald sie bewiesen ist, nichts einzuwenden<sup>3)</sup> und überläßt der Zukunft die Lösung dieser Frage.

Daß auch die Carboxylgruppe der Peroxycypanodonsäure zur Sämischgerbung notwendig ist, konnte Verf. durch vergleichende Gerbversuche mit flüssiger Tranfettsäure und mit ihrem Äthylester zeigen. Die Gerbung — unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs — war im ersten Falle normal, im zweiten nur gering. Aus der Unentbehrlichkeit der Carboxylgruppe wurde geschlossen, daß die erste Phase der Sämischgerbung eine Salzbildung ist, indem sich die Carboxylgruppe der Peroxycypanodonsäure an eine basische Gruppe des Collagenmoleküls anlagert. In der zweiten Phase reagiert dann der aktive Sauerstoff mit derselben basischen Gruppe (siehe später) unter Wasseraustritt. Andererseits wurde allerdings angenommen (siehe S. 54f.), daß hochmolekulare Fettsäuren, welche außer der Carboxylgruppe keinen weiteren Sauerstoff enthalten, mit dem Collagenmolekül nicht in chemische Reaktion treten können.

Diese letztere Annahme ist aber nach Versuchen von F. Garelli<sup>4)</sup> nicht richtig. Nur die Neutralfette üben keinerlei gerbende Wirkung aus, sondern geben lediglich fettgares Leder, dagegen werden auch freie gesättigte Fettsäuren, z. B. Stearinsäure, von der Haut aufgenommen und chemisch gebunden. Garelli führte seine Versuche zunächst in der Weise aus, daß die Haut mit einer wässerigen Lösung der Ammoniakseife 5 bis 6 Stunden geschüttelt und nachher mit Milchsäure

<sup>1)</sup> Vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 328 (1913).

<sup>2)</sup> Collegium 1914, S. 633.

<sup>3)</sup> Collegium 1914, S. 707.

<sup>4)</sup> R. Acad. des sciences de Turin 1910; Garelli und Apostolo, Collegium 1913, S. 425.

behandelt wurde. Später fand er, daß überhaupt kein Lösungsmittel nötig ist, sondern daß sich die Haut direkt durch Schütteln mit den Fettsäuren, mit Hilfe von Alkohol in Wasser suspendiert, in Leder überführen läßt. Im Falle der Stearinsäure wurde ein Leder erhalten, das nach der Behandlung mit Äther noch 2,0 bis 2,6 Proz. gebundene Stearinsäure enthielt, die erst bei der Verseifung abgespalten wurde. Das Stearinleder war sogar gegen heißes Wasser bis zu einem gewissen Grade beständig. Garelli bestreitet daher die Angabe des Verf. (siehe S. 54f.), daß Stearinsäure und Ölsäure nicht gerbend wirken, er gibt aber zu, daß die ungesättigten Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung energischer gerben.

Die abweichenden Befunde Garellis müssen darauf zurückgeführt werden, daß Verf. ohne Schüttelapparat arbeitete. Es ist ja eine bekannte Tatsache, daß die mechanische Bewegung alle Arten der Gerbung beträchtlich beschleunigt. Im übrigen ist die Garellische Stearingerbung sowohl für die physikalische als für die chemische Gerbetheorie von hohem Interesse.

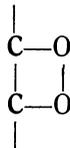
Schon Knapp hatte ein Stearinleder hergestellt, indem er alkoholgare Haut mit einer alkoholischen Stearinsäurelösung behandelte. Er fand es ziemlich weich und beständig, die Gerbung erklärte er gemäß seiner allgemeinen Theorie durch eine „Umkleidung“ der Fasern mit einer dünnen Stearinschicht. Man könnte hiergegen Einspruch erheben, da ja sowohl der Alkohol als die Stearinsäure Kristalloide sind, aber bei der Garellischen Stearingerbung muß man auch vom chemischen Standpunkte aus zugeben, daß hier lediglich eine Umkleidung vorliegen kann, weil ja die verwendete Stearinsäure überhaupt nicht gelöst ist. Auch die Annahme einer Adsorption hat hier viel mehr für sich als in anderen Fällen. Aber wie wollen die Kolloidchemiker die Nichtumkehrbarkeit des Vorgangs erklären? Ein Übergang vom Sol- in den Gelzustand ist ausgeschlossen, da ja die Stearinsäure von Anfang an als Gel vorhanden ist. Auch eine sekundäre chemische Veränderung ist ziemlich ausgeschlossen, denn die Stearinsäure ist weder einer Oxydation, noch einer Polymerisation fähig, eine Bildung

von Stearinsäureanhydrid findet nur unter erhöhtem Drucke statt<sup>1)</sup> und außerdem ist dieses Stearinsäureanhydrid in Äther löslich. Da die Neutralfette nicht gerbend wirken und da die Stearinsäure nur eine reaktive Gruppe, die Carboxylgruppe, enthält, so kommt man mit zwingender Notwendigkeit zu der Annahme, daß eine Salzbildung, bzw. eine Kondensation zwischen dem Collagen- und dem Stearinsäuremolekül stattgefunden haben muß. Diese Annahme erklärt ferner zwanglos, daß auch entfettetes Sämischleder bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge noch petrolätherlösliche Fettsäuren liefern kann (siehe S. 50 und 52).

Zusammenfassend wurde vom Verf. über die Vorgänge bei der Sämischgerbung folgendes ausgesagt. Das Gerbmateriale ist ein saurer Tran, der primäre Gerbstoff eine stark ungesättigte Tranfettsäure<sup>2)</sup>, der sekundäre ein Peroxyd dieser Fettsäure. Die Mitwirkung der Luft ist notwendig, das Licht wirkt beschleunigend.

Neben der eigentlichen Gerbung findet in geringerem oder größerem Maßstabe eine Pseudogerbung statt, die aber auf das fertige Produkt ohne wesentlichen Einfluß ist. Der primäre Pseudogerbstoff besteht aus Oxysäuren, entstanden durch Umlagerung überschüssiger Peroxyde, der sekundäre aus Lactonen.

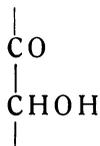
Auf diese „Lactongerbung“ soll zum Schlusse noch etwas näher eingegangen werden. In den primären Autoxydationsprodukten nahm Engler die symmetrische Atomgruppe



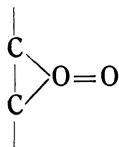
<sup>1)</sup> Vgl. Albitzky, Chem. Zentralbl. 1899, I, S. 1076.

<sup>2)</sup> Man darf annehmen, daß außer der Clupanodonsäure mit vier Doppelbindungen regelmäßig auch noch ungesättigte Fettsäuren mit drei Doppelbindungen die Gerbewirkung ausüben. Bei manchen Tranen, welche nur wenig Clupanodonsäure enthalten, kommen sie sogar hauptsächlich in Betracht.

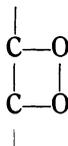
an. Da die Umlagerungsprodukte der „Peroxysäuren“, die schon früher (S. 48) beschriebenen „Oxysäuren“ sowohl mit Phenylhydrazin als mit Essigsäureanhydrid reagieren, so nahm Verf. in diesen eine Ketoxgruppe



an. Nach späteren Mitteilungen von Staudinger<sup>1)</sup> sind aber beide Annahmen unzutreffend, vielmehr kommt den primären Peroxyden die unsymmetrische Gruppe



zu. In der Tat bringt diese Formulierung die Sonderstellung des aktiven Sauerstoffatoms, das im Falle der Sämischgerbung mit einer basischen Gruppe des Collagenmoleküls in Reaktion tritt, wesentlich besser zum Ausdruck. Den Umlagerungsprodukten der Peroxyde, also im vorliegenden Falle den „Oxysäuren“ (siehe S. 48), schreibt Staudinger die symmetrische Gruppe



zu.

Verf. hat nun seinerzeit gefunden, daß eine derartige „Oxysäure“ beim Erhitzen auf 120° unter Schwarzfärbung und Gewichtsverlust in Alkohol teilweise unlöslich wird. Verseift man aber den unlöslich gewordenen Anteil mit alkoholischer Lauge, so wird er in Alkohol wieder löslich. Da die hochmolekularen Fettsäuren nur beim Erhitzen unter Druck Säure-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 1915 (1911).

anhydride liefern, so wurde auf eine Lactonbildung geschlossen.

Wurde ferner in die alkoholische Lösung der obigen (nicht erhitzten) Oxysäure Hautpulver gebracht, so schlug es unter Dunkelfärbung eine beträchtliche Menge unlöslicher Substanz auf sich nieder, welche durch Alkohol nicht mehr zu entfernen war. Dagegen ließen Wolle und Seide die obige Lösung unverändert. Es wurde daher auch hier wiederum auf Lactonbildung und ferner darauf geschlossen, daß der tierischen Haut als ganz spezifische Eigenschaft die Fähigkeit zukommt, aus gewissen Substanzen katalytisch Wasser abzuspalten und die entstehenden amorphen Anhydroderivate auf sich niederzuschlagen. Dies wäre also ein physikalischer Vorgang, eine Art Adsorption, und die Wasserabspaltung aus den Oxysäuren kann als eine Art Verdichtung des Adsorbens angesehen werden. Zu dem zweiten Schlusse lag übrigens auch noch ein zweiter Grund vor: aus einem mit überschüssiger Leinölfettsäure gegerbten Leder konnte ein in Petroläther lösliches und vollständig neutrales Öl extrahiert werden. Da ferner die Oxysäuren zwar kein richtiges Leder liefern, aber immerhin die Wasserbeständigkeit des Hautpulvers erhöhten, so wurde auch die Möglichkeit erwogen, daß die auf das Hautpulver niedergeschlagenen Lactone allmählich mit dem Collagen sich chemisch verbinden.

Aber nachdem die Oxysäuren noch eine Carboxylgruppe enthalten und nachdem diese direkt mit dem Collagenmolekül reagieren kann, so wird die Annahme einer Lactongerbung überflüssig, vielmehr wäre die den eigentlichen Sämischprozeß begleitende Pseudogerbung einfach eine solche von der Art der Stearingerbung. Ein richtiges Sämischleder kann sie aus dem Grunde nicht liefern, weil das zweite Stadium der echten Sämischgerbung, nämlich die Einwirkung des aktiven Sauerstoffs — die Oxydation der Hautfaser — fehlt. Man sieht, daß durch die dankenswerten Arbeiten Garellis die chemische Auffassung der Sämischgerbung wesentlich vereinfacht wurde. Ob die Fähigkeit der katalytischen Wasserabspaltung als eine

spezifische Eigenschaft der tierischen Haut bestehen bleibt, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Um die erhaltenen Resultate auch praktisch zu verwerten, reichte Verf. im Jahre 1907 ein deutsches Patentgesuch auf die Gerbung mit freien Fettsäuren anstatt mit Tranen ein. Dieses Gesuch wurde aber abschlägig beschieden, und zwar mit dem Hinweise auf die Veröffentlichung des Verf. aus dem Jahre 1903, aus welcher bereits hervorgehe, daß die Gerbewirkung den Fettsäuren zukomme. Dagegen erhielten im Jahre 1911 J. T. Wood und J. Lewkowitsch das englische Patent Nr. 13 126 mit folgenden Ansprüchen:

1. Die Umwandlung von Häuten in Sämischleder mit Hilfe der Fettsäuren, welche aus den handelsüblichen Ölen erhalten werden, wenn man sie in der in der Kerzen- und Seifenindustrie üblichen Weise verseift.

2. Anwendung der Fettkörper, welche aus den nach 1. gegerbten Häuten wiedergewonnen werden, zur Erzeugung von Degras, Moëllon, Sodoil usw.

Das Verfahren wurde in einer großen englischen Lederfabrik eingeführt und ergab ein tadelloses Sämischleder, dagegen war das abfallende Sodoil dem früheren nicht gleichwertig. Dies wird begreiflich, wenn man berücksichtigt, daß die zum Schmieren des lohgaren Leders dienenden Fette möglichst neutral sein sollen. Da aber naturgemäß das Abfallprodukt die Gerbung mit bezahlen muß, so wurde das Verfahren wieder aufgegeben.

Es gibt außer der Sämischgerbung noch einen anderen technischen Prozeß, der auf der Autoxydation ungesättigter Fettsäuren beruht, nämlich das Trocknen des Leinöls, bzw. der Leinölfirnisse und der Öllacke<sup>1)</sup>. Die am stärksten ungesättigte Fettsäure des Leinöls ist die Linolensäure,  $C_{18}H_{30}O_2$ , mit drei Doppelbindungen. Sie steht somit in ihrer Oxydationsfähigkeit der Clupanodonsäure,  $C_{18}H_{28}O_2$ , nach, außerdem ist der Luftzutritt beim Trocknen der Firnisse in-

---

<sup>1)</sup> Näheres hierüber findet sich in des Verf. Buch: Die Chemie der trocknenden Öle. Berlin, Verlag von Jul. Springer, 1911.

sofern ein beschränkter, als dieselben auf größere undurchdringliche Flächen aufgestrichen werden, so daß die Luft nur von einer Seite einwirken kann. Infolgedessen werden schon seit dem Mittelalter die sogenannten Trockenstoffe oder Sikkative zur katalytischen Beschleunigung des Trockenprozesses angewandt. Ihr wesentlicher Bestandteil ist ein Metall, und zwar weitaus vorwiegend Blei, Mangan oder neuerdings auch Kobalt. Zumeist werden die leinöl- oder abietinsäuren Salze der obigen Metalle verwendet, welche im Leinöl löslich sind. Auch in der Sämischgerberei wird man manchmal dadurch behindert, daß die Trane aus Mangel an Clupanodonsäure träge sind und nur langsam in den notwendigen Autoxydationsprozeß eintreten. Verf. hat nun gefunden, daß auch hier als Katalysatoren, als Sauerstoffüberträger, die obigen drei Metalle an erster Stelle stehen, und erhielt daraufhin ein deutsches Patent<sup>1)</sup> mit folgendem Anspruch:

Verfahren der Sämischgerbung, dadurch gekennzeichnet, daß in dem zur Gerbung verwendeten Trane oder anderem Öle oder in der zur Gerbung verwendeten Fettsäure eine gewisse Menge Metall, vorwiegend Blei, Mangan, Kobalt, auf irgendeine Weise gelöst wird, welches alsdann den Gerbeprozess katalytisch beschleunigt.

---

#### IV. Die vegetabilische Gerbung.

Die Loh- oder Rotgerberei, wie die Gerbung mit Pflanzenstoffen ebenfalls genannt wird, steht an wirtschaftlicher Bedeutung auch heute noch an erster Stelle, wenn auch das lohgare Leder in den letzten Jahrzehnten teilweise durch das Chromleder verdrängt wurde.

##### Die pflanzlichen Gerbstoffe

sind enthalten in Rinden (Eiche, Fichte, Mangrove), Hölzern (Eiche, Quebracho), Wurzeln (Canaigre), Blättern (Sumach), Früchten (Valonea, Myrabolane) oder pathologischen, durch

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 252 178 vom 6. August 1911.

Insekten verursachten Auswüchsen (Galläpfelgerbstoff oder Tannin, Knoppeln). Von gemeinsamen physikalischen Eigenschaften zeigen sie die Löslichkeit in Wasser und einen adstringierenden Geschmack dieser Lösung, von gemeinsamen chemischen Eigenschaften einen schwach sauren Charakter, eine dunkle Färbung der Lösung durch Eisensalze und eine Fällung derselben durch Leim, Alkaloide, Bleiessig.

Über die chemische Konstitution der pflanzlichen Gerbstoffe wissen wir noch nichts Sicheres. Knapp schrieb wörtlich: „Die den Harzen nahestehenden, aber in Wasser löslichen Körper, wie Gerbsäure und Pikrinsäure, werden von der Hautfaser mit größter Energie niedergeschlagen.“

Körner definierte die pflanzlichen Gerbstoffe als „eigentliche Carboxylderivate von cyclischen Kohlenhydraten, die in naher Beziehung zu aromatischen Phenolcarbonsäuren und zur Terpenreihe stehen“. Ferner bezweifelte er, daß sie eine freie Carboxylgruppe enthalten, sie seien eher Lactone.

Auch M. Nierenstein<sup>1)</sup> faßt sie nicht als Carbonsäuren, sondern als „Bisäuren“ bzw. Ester von Oxyssäuren auf. Als ihre hypothetische Muttersubstanz kann man das „Tannon“,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ , und als leimfällende und gleichzeitig gerbende (tannophore) Gruppe die Gruppe  $CO \cdot O$  ansehen.

Stiasny meinte, daß eine erweiterte Kenntnis der chemischen Konstitution der pflanzlichen Gerbstoffe zwar wünschenswert sei, aber für das Verständnis der Gerbvorgänge nur wenig Nutzen bringen werde, weil diese Konstitution beim ersten und hauptsächlichsten Stadium der Gerbung keine Rolle spiele, sondern nur für die sekundären Veränderungen des adsorbierten Gerbstoffs in Betracht komme.

Viele Gerbstoffe sind Glucoside, und der Zucker kann, auch wenn er im Verlaufe der Gerbung abgespalten wird<sup>2)</sup>,

---

<sup>1)</sup> Collegium 1904, S. 399; 1905, S. 21, 221. Genau genommen ist das „Tannon“ nichts anderes als Benzoesäure-Phenylester. D. Verf.

<sup>2)</sup> Ob dies ganz allgemein schon bei der Aufnahme des Gerbstoffs durch die Haut geschieht, ist nicht bekannt, trotzdem es für die Theorie der vegetabilischen Gerbung von großer Bedeutung wäre.

bei der Gerbung insofern eine Rolle spielen, als er in Milchsäure übergeht, welche auf die Haut schwellend wirkt. Er ist manchmal schwer nachzuweisen, z. B. wurde bei dem außerhalb der Lederindustrie bekanntesten Gerbstoffe, dem Tannin der Galläpfel, jahrzehntelang darüber gestritten, ob es ein Glucosid ist oder nicht. Erst vor kurzer Zeit haben Emil Fischer und Karl Freudenberg<sup>1)</sup> die Frage in positivem Sinne gelöst, das Tannin ist sehr wahrscheinlich Pentadigalloylglucose,  $C_{76}H_{52}O_{46}$  bzw.  $C_6H_7O_6[C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO]_5$ .

Wie das Tannin enthalten auch alle anderen pflanzlichen Gerbstoffe als Bausteine Polyphenole. Man erhält die letzteren bei der trockenen Destillation der Gerbstoffe, und zwar entweder Brenzkatechin (1,2-Dioxybenzol),  $C_6H_4(OH)_2$ , oder Pyrogallol (1,2,3-Trioxybenzol),  $C_6H_3(OH)_3$ . Demnach teilt man, gemäß dem Vorschlage von Stenhouse<sup>2)</sup>, die Gerbstoffe in zwei große Klassen ein, in Brenzkatechingerbstoffe und Pyrogallolgerbstoffe. Beide zeigen charakteristische Unterschiede. Die Brenzkatechingerbstoffe geben mit Eisensalzen mehr grünschwarze Färbungen bzw. Niederschläge, sie werden gefällt durch Bromwasser, sowie beim Kochen mit Formaldehyd und Salzsäure<sup>3)</sup>. Die Pyrogallolgerbstoffe geben mit Eisensalzen mehr blauschwarze Färbungen, sie werden durch Bromwasser und Formaldehyd nicht gefällt. Die bekanntesten Brenzkatechingerbstoffe sind diejenigen des Quebrachoholzes, der Fichten- und Mangrovenrinde, die bekanntesten Pyrogallolgerbstoffe sind diejenigen des Eichen- und Kastanienholzes, der Valonea und Myrabolane, des Sumachs. Die Eichenrinde enthält sowohl einen Brenzkatechin- als auch einen Pyrogallolgerbstoff.

Der Hauptgrund dafür, daß die chemische Konstitution der pflanzlichen Gerbstoffe noch nicht ergründet wurde, ist ihre große Veränderlichkeit. Sie sind weder gegen das Wasser,

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 45, 915, 2709 (1912); 43, 1116 (1913).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 7, 126 (1874).

<sup>3)</sup> Diese von Stiasny (Der Gerber 1905, S. 186, 202) aufgefundenene Reaktion ist für die Unterscheidung der einzelnen Gerbstoffe von großer Bedeutung geworden.

noch gegen den Luftsauerstoff beständig, die betreffenden Umwandlungsprodukte begleiten den Gerbstoff in geringeren oder größeren Mengen schon in der Pflanze und erschweren seine Untersuchung. Auch bezüglich dieser Umwandlungsprodukte zeigen die Brenzkatechin- und Pyrogallolgerbstoffe charakteristische Unterschiede.

Die Umwandlungsprodukte der Brenzkatechingerbstoffe heißen Phlobaphene (Gerberrot). Es sind amorphe, dunkel gefärbte, in Wasser teilweise schwer lösliche Substanzen. Ihnen verdankt das lohgare Leder seine charakteristische Färbung, denn die reinen, unveränderten Gerbstoffe sind wahrscheinlich samt und sonders farblos und würden daher ohne die Phlobaphene auch ein farbloses Leder liefern. Nach dem Vorgange von Etti betrachtete man die Phlobaphene früher als Anhydroderivate der Gerbstoffe, heute werden sie ziemlich allgemein als Oxydationsprodukte derselben angesprochen. Eine derartige Oxydation, besonders diejenige durch den Luftsauerstoff, schließt ja auch eine nachfolgende Wasserabspaltung keineswegs aus.

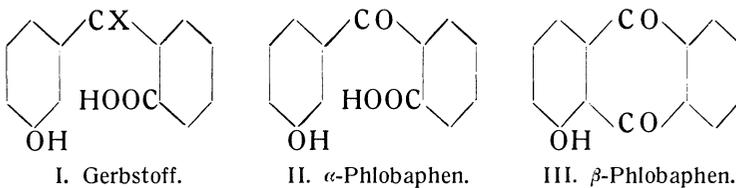
Th. Körner<sup>1)</sup> fand den reinen, farblosen Quebrachogerbstoff so leicht oxydabel, daß er sich „unter den Händen des Experimentators verändert“. Durch Einleiten von Luft in seine wässrige Lösung ließ er sich in das Phlobaphen überführen, das aber in seiner chemischen Zusammensetzung nur geringe Unterschiede vom Gerbstoff ergab. Körner vermutete daher, daß bei der Oxydation nicht Sauerstoff addiert, sondern Wasserstoff abgespalten werde. M. Nierenstein<sup>2)</sup> erhielt bei der Destillation des Quebrachophlobaphens mit Zinkstaub Anthracen und vermutete daher, daß es der Ruffigallussäure (Hexaoxyanthrachinon) nahe stehe. Auch beim Einleiten von Luft in die wässrige Lösung des Mangrovegerbstoffs fanden Nierenstein und Webster<sup>3)</sup>, daß der Phlobaphengehalt und die Dunkelfärbung ständig zunahmen, während der Gehalt an durch Hautpulver absorbierbarem Gerb-

<sup>1)</sup> Der Ledermarkt 1897, Nr. 37, 40, 53.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 41, 4575 (1907).

<sup>3)</sup> Zum Mechanismus der Phlobaphenbildung. Collegium 1909, S. 337.

stoff abnahm. Durch verschiedene Oxydationsmittel konnten aus dem Gerbstoff zwei verschiedene Phlobaphene erhalten werden. Das  $\alpha$ -Phlobaphen liefert bei der Zinkstaubdestillation Diphenylmethan, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das  $\beta$ -Phlobaphen über, welches bei der Zinkstaubdestillation Anthracen liefert. Nierenstein kommt daher zu der Auffassung, daß die Phlobaphenbildung zum Teil auf Oxydations-, zum Teil auf Anhydratationsvorgängen beruhe, und stellt ihren Verlauf folgendermaßen schematisch dar:

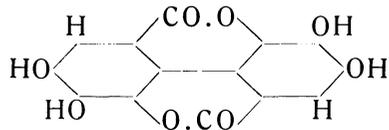


Die Phlobaphene sind wegen ihrer dunklen Farbe bei den Gerbern im allgemeinen nicht beliebt. Andererseits hat aber Böttinger<sup>1)</sup> die Behauptung aufgestellt, daß nur diejenigen Gerbstoffe richtiges Leder liefern können, welche Phlobaphene zu bilden vermögen. Zu dieser Behauptung war er allerdings dadurch gekommen, daß er beim Ausziehen von lohgarem Leder mit Lauge nur Phlobaphene fand, und Körner wendet daher ein, daß bei dieser Behandlung auch die Gerbstoffe in Phlobaphene umgewandelt werden. Ferner läßt sich gegen Böttingers Behauptung einwenden, daß auch mit bloßen Pyrogallolgerbstoffen ein gutes Leder zu erzielen ist.

Die Umwandlungsprodukte der Pyrogallolgerbstoffe unterscheiden sich von den Phlobaphenen durch ihre helle Farbe, in Wasser sind sie sehr schwer löslich. Sie entstehen als Niederschlag, wenn man die wässrige Lösung der Pyrogallolgerbstoffe an der Luft stehen läßt. Dieser Niederschlag heißt bei den Gerbern „Blume“, er bildet sich auch auf bzw. in den betreffenden Ledern und ist wegen seiner hellen Farbe nicht unbeliebt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **202**, 269 (1885).

Auch mit den Vorgängen bei der Bildung der Blume hat sich seit einigen 10 Jahren M. Nierenstein<sup>1)</sup> eingehend beschäftigt. Er zeigte, daß die Blume in den meisten Fällen aus Ellagsäure,  $C_{14}H_6O_8$ , besteht. Diese Säure ist schon seit langer Zeit bekannt, sie entsteht aus der Gallussäure und aus dem Tannin durch Oxydation. Ihre Konstitution wurde durch C. Graebe<sup>2)</sup> endgültig festgelegt als



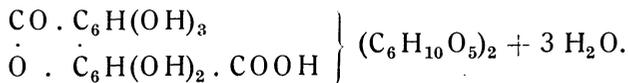
Nierenstein unterscheidet vier verschiedene Möglichkeiten der Bildung der Ellagsäure:

1. Durch Oxydation der Digallussäurekomponente des Gerbstoffgemisches. Tannin gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd Ellagsäure, als Zwischenprodukt konnte Luteosäure (Pentaoxybiphenylmethylolidcarbonsäure),



isoliert werden. Beide Säuren ließen sich auch aus Myrabolanen durch Ausziehen mit heißem Pyridin isolieren, die Luteosäure geht beim Kochen mit 10proz. Sodalösung in Ellagsäure über.

2. Durch Abspaltung der Luteosäure aus ihrem Glucosid und Übergang der freien Luteosäure in Ellagsäure. Die aus Myrabolanen nach Löwe<sup>3)</sup> dargestellte Ellagengerbsäure, welcher dieser Autor die Formel  $C_{14}H_{10}O_{10}$  zugeschrieben hatte, erkannte Nierenstein als ein Diglucosid der Luteosäure<sup>4)</sup>



<sup>1)</sup> Collegium 1905, S. 21; Berl. Ber. **41**, 3015 (1908); Chem.-Ztg. **33**, 87 (1909); Berl. Ber. **43**, 1267 (1910); **44**, 837 (1911); Collegium 1914, S. 464.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. **36**, 212 (1903).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. **14**, 44 (1875).

<sup>4)</sup> Schon Zölffel [Arch. d. Pharm. **229**, 123 (1891)] fand in den Myrabolanen ein leicht zersetzbares Glucosid der Digallussäure, daneben aber noch die Ellagengerbsäure,  $C_{14}H_{10}O_{10}$ , und etwas freie Gallussäure. D. Verf.

3. Durch Aufspaltung von Kondensationsprodukten der Ellagsäure und Gallussäure in ihre Komponenten. Auch die letztere Säure fand Nierenstein unter den Abbauprodukten des Myrabolanengerbstoffs. Ferner gelang es ihm, die Tetragalloyl ellagsäure,  $C_{22}H_{42}O_{24}$ , synthetisch darzustellen. Sie erwies sich als ein richtiger, leimfällender und eisenbläuender Gerbstoff. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Ellagsäure über.

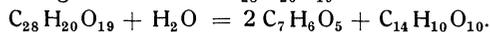
4. Durch Enzymwirkung auf den Kern der Luteosäure. Ein mit kochendem Wasser hergestellter Knoppernauszug gibt keine Blume, wohl aber ein mit kaltem oder mäßig warmem Wasser gewonnener. Analog fanden auch Päßler und Hoffmann<sup>1)</sup>, daß ein wässriger Myrabolanenauszug keine Blume bildet, wenn er sterilisiert wird. In der Blume nicht sterilisierter Auszüge fanden sie außer Ellagsäure auch noch Chebulinsäure,  $C_{28}H_{24}O_{19}$  oder  $C_{28}H_{22}O_{19}$ <sup>2)</sup>, welche unter dem Einflusse des Wassers allmählich Gallussäure abspaltet. Da die letztere bekanntlich nicht gerbt, so kann obige Umsetzung einen Gerbstoffverlust bis zu 20 Proz. verursachen.

#### Die Gerbextrakte.

Einen großen Fortschritt für die praktische Gerberei bedeutete die Einführung der Gerbextrakte. Es geht allerdings zu weit, wenn man diese Einführung als einen wissenschaftlichen Fortschritt preist, wie dies öfters geschieht, es waren vielmehr lediglich praktische Gründe, welche zu einer Arbeitsteilung in der Art führten, daß besondere Fabriken die Zerkleinerung und Extraktion der Gerbmateriale vornahmen und dem Gerber die eingedickten Auszüge anboten. Das Quebrachoholz, das seit einigen Jahrzehnten in großen Mengen aus Argentinien nach Deutschland eingeführt wird und für die Extraktindustrie das hauptsächlichste Rohmaterial bildet, ist

<sup>1)</sup> Ledertechnische Rundschau 5, 129 (1913).

<sup>2)</sup> Wenn die (kristallisierbare) Chebulinsäure, wie frühere Autoren angaben, ein Kondensationsprodukt von Ellagengerbsäure und Gallussäure ist, so müßte sie sogar die Formel  $C_{28}H_{20}O_{19}$  haben:



hart und daher schwer zu zerkleinern und die Auszüge bedürfen einer Reinigung.

An sich ist die Herstellung der Gerbextrakte eine einfache Sache, das zweckentsprechend zerkleinerte Material wird mit heißem Wasser ausgezogen, und die Auszüge werden zur Vermeidung einer Oxydation im Vakuum eingeeengt. Dabei scheidet sich infolge der Verminderung des Lösungsmittels ein Teil der schwer löslichen Phlobaphene aus, ferner auch harzartige und andere Verunreinigungen, so daß der Extrakt einer Klärung bedarf, wenn er in Wasser vollständig löslich sein soll. Als bestes Klärungsmittel erwies sich das Blut (System Gondolo), neuerdings werden auch andere Mittel empfohlen, z. B. Harzseife oder die umgewandelte Proteinsubstanz der Sojabohne<sup>1)</sup>. Aber eine derartige Klärung bringt naturgemäß für den Extraktfabrikanten Verluste, während dem Gerber daran liegt, klarlösliche Extrakte zu erhalten. Dies führte zu Differenzen, wobei die Extraktfabrikanten betonten, daß auch schwer lösliche und sogar unlösliche Gerbstoffe Leder liefern. Dies wird auch ziemlich allgemein zugegeben, nachdem schon Knapp gezeigt hatte, daß die Haut sich auch mit wasserunlöslichen Körpern verbinden kann. Immerhin suchten die Extraktfabrikanten auch nach Abhilfsmitteln.

Das erste derartige Mittel bestand darin, daß sie den Extrakten bzw. dem Extraktionswasser eine geringe Menge Alkali zusetzten. Aber die betreffenden Extrakte und auch die damit erhaltenen Leder zeigten eine unangenehme dunkle Farbe, und wenn die alkalischen Brühen mit sauren gemischt wurden, so fiel ein Teil der Phlobaphene wieder aus.

Einen wirklichen Fortschritt brachte alsdann die Verwendung von Reduktionsmitteln, besonders Sulfiten und Bisulfiten. Am bekanntesten wurde das Verfahren von Lepetit, Dollfus und Gansser<sup>2)</sup>. Die betreffenden Extrakte, die heute allgemein als „sulfitierte“ bezeichnet werden, weisen auf den ersten Blick große Vorzüge auf, sie sind von

---

<sup>1)</sup> E. Dammer, D. R.-P. Nr. 274 974.

<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 91 603 (1897).

heller Farbe und saurer Reaktion, schon in kaltem Wasser vollkommen löslich und ihr Gerbstoff dringt sehr rasch in die Haut ein. Andererseits werden ihnen aber auch Nachteile zugeschrieben, sie sollen schweflige Säure in freier Form enthalten oder wenigstens beim Vermischen mit sauren Gerbebrühen solche abspalten. Die schweflige Säure wird von der Haut aufgenommen und geht durch Oxydation in Schwefelsäure über, welche das fertige Leder im Laufe der Zeit brüchig macht<sup>1)</sup>. Von den Herstellern wird dies bestritten, ein Teil der schwefligen Säure werde organisch gebunden, der nicht gebundene Anteil werde bei der Gerbung wieder ausgewaschen<sup>2)</sup>.

Über die Vorgänge bei der Sulfitierung hat R. Lepetit<sup>3)</sup> gearbeitet. Er konstatierte, daß beim Ansäuern eines sulfitierten Quebrachoextraktes nicht mehr die Gesamtmenge der angewendeten schwefligen Säure entweicht, also ein Teil chemisch gebunden wurde. Er vermutet die Bildung von Sulfo-säuren, zweifelt aber nicht daran, daß daneben auch Reduktionsvorgänge stattfinden. Natriumsulfit wirkt schon bei niedrigerer Temperatur als Natriumbisulfit, aber die Produkte reagieren alkalisch und dunkeln rasch nach, sind daher ohne Ansäuern nicht zu verwenden. Interessant ist schließlich noch die Angabe, daß zu stark sulfitierte Extrakte eine mangelhafte Gerbewirkung zeigen, Lepetit glaubt daher mit Böttinger (siehe S. 66), daß eine gewisse Menge von Phlobaphenen für eine gute Gerbung notwendig seien.

Einige interessante Versuche mit sulfitierten Extrakten hat auch Stiasny<sup>4)</sup> angestellt. Er vermutete zuerst, daß das größere Diffusionsvermögen und die raschere Gerbewirkung dadurch verursacht seien, daß manche (z. B. die holzartigen) Extraktivstoffe des Quebrachoholzes, die bei der Adsorption hemmend wirken, durch den Sulfitierungsprozeß zerstört werden, analog wie bei der Darstellung der Sulfitcellulose eine Zerstörung vieler Holzbestandteile erfolgt. Der Versuch be-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. J. Päßler, Collegium 1903, S. 66.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Lepetit und Satta, Collegium 1904, S. 311.

<sup>3)</sup> Collegium 1903, S. 225.

<sup>4)</sup> Collegium 1908, S. 152; 1910, S. 142.

stätigte aber die obige Vermutung nicht, es konnte keine deutliche Verminderung oder Verzögerung der Gerbstoffaufnahme durch Zusatz von Nichtgerbstoffen konstatiert werden. Dementsprechend konnte aber Stiasny auch später nachweisen, daß das Diffusionsvermögen des Quebrachogerbstoffs durch das Sulfitieren nicht erhöht, sondern verringert wird. Er erklärt dies damit, daß nur die Nichtgerbstoffe rasch in die Haut eindringen, während durch die Sulfitierung hochkolloidale, wenig lösliche Teile in Lösung gebracht werden, die im gewöhnlichen Extrakte beim Abkühlen der Brühe zur Abscheidung gelangen, und daß diese langsam diffundierenden Teilchen die Diffusionskraft des Gesamtgerbstoffs herabdrücken.

L. Pollak<sup>1)</sup> fand, daß mit fortschreitender Sulfitierung die Löslichkeit des Quebrachogerbstoffs in Essigäther abnimmt, und schließt daraus auf tiefgehende chemische Veränderungen.

Außer der Schwefelsäuregefahr (siehe S. 70) wird bei den sulfitierten Extrakten auch eine ungenügende Gerbewirkung bzw. ein geringes „Rendement“ bemängelt<sup>2)</sup>. Nach E. O. Sommerhoff<sup>3)</sup> ist die Ursache hierfür ein teilweiser Abbau des schwer löslichen Quebrachogerbstoffs zu zuckerartigen Stoffen, welche von der Haut nicht aufgenommen werden. Er schreibt dem Natriumbisulfit eine dreifache Wirkung zu:

1. Als ein die Diffusionsvorgänge in der Haut erleichternder Elektrolyt, wobei es eine ähnliche Rolle wie das Kochsalz in der Mineralgerbung spielt.

2. Als schwefelhaltiges Sulfid, wobei es den Zug für Gerbstoffe auf die Haut begünstigt.

3. Durch seine reduzierende Eigenschaft, wobei es als Konservierungsmittel und Dekolorationsmittel für den Gerbstoffextrakt dient.

Als Beweis dafür, daß das Bisulfit in erster Linie reduzierend wirkt, kann man wohl den folgenden interessanten

---

<sup>1)</sup> Collegium 1912, S. 29.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. H. Franke, Collegium 1910, S. 200; W. Appellins, Collegium 1912, S. 8.

<sup>3)</sup> Collegium 1913, S. 484; 1914, S. 81.

Versuch Sommerhoffs ansehen. Er ließ eine Lösung von schwer löslichem, festem Quebrachoextrakt zusammen mit Schwefel (10 Proz. des Extrakts) und mit Häuten im Gerbfaß rotieren. Beim Öffnen zeigte sich ein intensiver Geruch nach schwefeliger Säure, entstanden aus dem Schwefel. Sommerhoff läßt es allerdings dahingestellt, ob der zur Oxydation nötige Sauerstoff aus der Luft oder aus dem Extrakte stammt.

Außer dem Quebrachoextrakt wurde für Deutschland besonders der Mangroveextrakt von Interesse, weil die Mangrove in ausgedehnten Wäldern in unseren Kolonien, besonders in Deutsch-Ostafrika, vorkommt. Die Rinde enthält bis zu 42 Proz. Gerbstoff, der für den Gerber sehr billig zu stehen kommt, aber den Nachteil hat, daß er dem Leder eine ausgesprochen rote Farbe erteilt. Aus diesem Grunde erließ die Deutsche Kolonialgesellschaft ein Preisausschreiben zur Herstellung eines „Mangroveextraktes, der dem Leder eine möglichst helle Farbe gibt, die auch unter dem Einfluß des Lichtes nur wenig nachdunkelt“. Es wurden auch verschiedene Reduktionsmittel vorgeschlagen, z. B. Chromoxydulsalze und aktiviertes Aluminium, doch scheinen sich dieselben nicht bewährt zu haben, man hilft sich vielmehr dadurch, daß man den dunklen Mangroveextrakt mit helleren Extrakten, besonders Quebrachoextrakten, mischt. Da beide Gerbstoffe zur Klasse der Pyrogallolgerbstoffe gehören, so wurde eine spezielle Methode zu ihrer Unterscheidung notwendig. Van Gijn und van der Waerden<sup>1)</sup> fanden, daß der Quebrachogerbstoff zwar Pentosen, aber nur Spuren von Methylpentosen, dagegen der Mangrovegerbstoff große Mengen von Methylpentosen enthält. Bei der Destillation mit 12proz. Salzsäure liefern die Pentosen Furfurol, die Methylpentosen Methylfurfurol, die sich im Destillat bestimmen lassen. Eine andere, von R. Lauffmann<sup>2)</sup> vorgeschlagene Methode beruht darauf, daß der Mangrovegerbstoff durch ein Gemisch von molybdänsaurem Ammoniak und Salmiak fast vollständig ausgefällt

---

<sup>1)</sup> Collegium 1913, S. 639.

<sup>2)</sup> Collegium 1913, S. 10.

wird, der Quebrachogerbstoff, auch in sulfitierten Extrakten, nur teilweise. Beide Methoden sind aber ihrem Werte nach zurzeit noch umstritten.

### Schnellgerbung.

Lohgares Leder guter Qualität muß satt durchgegerbt sein, es muß so viel Gerbstoff enthalten, als es binden kann. Dieses Ziel liegt aber auch im wohlverstandenen Interesse des Gerbers, weil das lohgare Leder ausschließlich nach Gewicht gehandelt wird. Nun ist es eine alte Erfahrungstatsache, daß man, um der Haut ein Maximum an vegetabilischem Gerbstoff einzuverleiben, mit dünnen Gerbstofflösungen beginnen und deren Konzentration sukzessive steigern muß. J. v. Schröder<sup>1)</sup> nannte dies die „goldene Grundregel der Gerberei“.

Nun war vor Einführung der Gerbextrakte die Herstellung hochkonzentrierter Gerbstofflösungen mit Schwierigkeiten verbunden und die letzten und stärksten Lösungen wurden ausschließlich in Form der sogenannten „Versenke“ in den „Gruben“ zur Anwendung gebracht. Die Grubengerbung unterscheidet sich von der „Brühengerbung“, deren einzelne Stadien „Farbengänge“ heißen, dadurch, daß die Extraktion des Gerbematerials mit der Gerbung kombiniert wird. In die Grube kommt zunächst eine Schicht des zerkleinerten Gerbematerials — früher ausschließlich Eichenlohe —, hierauf eine Haut, auf diese wieder eine Schicht Gerbematerial usw., dazu eine verhältnismäßig geringe Menge Wasser bzw. anderweitig erhaltene Gerbbrühe. Alsdann werden die Gruben abgedeckt, so daß die Luft so gut wie vollständig abgeschlossen ist. Da der Gerbstoff, welcher der Gerbbrühe entzogen und von der Haut aufgenommen, aus dem Gerbematerial sofort wieder ersetzt wird, so ist die Konzentration der Gerbstofflösung bei der Grubengerbung konstant und eine weitere Steigerung dieser Konzentration höchstens dadurch möglich, daß die

---

<sup>1)</sup> J. v. Schröder war Professor an der Forstakademie Tharand. Er starb, für seine Freunde viel zu früh, im Jahre 1895. Er hat sich um das Aufblühen der Gerbereichemie und um die deutsche Lederindustrie unvergängliche Verdienste erworben.

Temperatur etwas in die Höhe geht, im umgekehrten Falle wird die Konzentration sogar vermindert. Daher rührt die lange Dauer der Grubengerbung; ausschließlich mit Eichenlohe gegerbtes Sohlleder erforderte früher zu seiner Fertigstellung über ein Jahr Zeit. Natürlich bedeutet eine derartig lange Gerbedauer für den Gerber einen großen Zinsverlust und entspricht nicht der intensiven modernen Arbeitsweise. Es ist daher begreiflich, daß zahlreiche Versuche zur Abkürzung der Gerbedauer gemacht wurden, und ebenfalls begreiflich, daß diese Versuche öfters auf Abwege führten. P. v. Schröder<sup>1)</sup> äußerte hierüber folgendes: „Es wird kaum ein physikalisches oder chemisches Hilfsmittel geben, das nicht zur Erreichung einer Abkürzung des Gerbeprozesses versucht wurde. Die einen versuchten es durch Bewegung der Häute in den Brühen, die anderen durch Bewegung der Brühen, die dritten vereinigten beides. Hier sollte es die Erwärmung der Brühen tun, dort eine hohe Konzentration der Gerbstofflösung. Weiter versuchte man es mit einem luftverdünnten Raume über den Brühen, sofort komprimierten andere die Luft. Wieder andere preßten die Brühen mechanisch in die Häute. Besonders die Elektrizität sollte einen beschleunigenden Einfluß haben. Endlich setzte man chemische Stoffe den Brühen zu: Kochsalz, Bittersalz, Alaun, Soda, Säuren, Terpentinöl, Petroleum, Alkohol usw. Aber keiner der glücklichen Erfinder kann sich darüber Rechenschaft geben, ob und weshalb diese Mittel etwas nützen oder nicht, denn die wissenschaftlichen Grundlagen dieser Vorgänge sind noch so gut wie völlig in Dunkel gehüllt.“

Die meisten dieser Vorschläge scheiterten natürlich am Kostenpunkte, manche machten aber vorübergehend viel von sich reden und schienen große Aussichten zu haben. Dies gilt besonders von der elektrischen Gerbung<sup>2)</sup>, für welche vor einigen 20 Jahren eine intensive Propaganda gemacht wurde und die sogar heute noch zeitweilig wieder auftaucht. Procter

---

<sup>1)</sup> Collegium 1902, S. 19.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. D. R.-P. Nr. 41 516, 56 948, 72 053.

äußerte sich dahin, daß der elektrische Strom eine Erhöhung der Diffusion und gleichzeitig eine Erwärmung der Gerbeflüssigkeit bewirke, daneben aber auch eine partielle Zersetzung des Gerbstoffs. Nach Nierenstein<sup>1)</sup> beschleunigt Wechselstrom den Gerbeprozess überhaupt nicht, Gleichstrom beschleunigt ihn zwar, führt aber einen Teil der Gerbstoffe in Nichtgerbstoffe über.

Gute Resultate scheinen zuzeiten mit der Gerbung unter Druck erreicht worden zu sein. Ed. Nihoul<sup>2)</sup> untersuchte ein Lederstück, das unter erhöhtem Druck mit einem ganz schwachen Eichenrindenauszug in 60 Stunden gegerbt worden war. Es enthielt bei 51,1 Proz. Hautsubstanz nur 27,9 Proz. gebundenen Gerbstoff, zeigte aber eine sehr hohe Reißfestigkeit. Weniger günstig scheint Nihoul die Gerbung im Vakuum beurteilt zu haben, dagegen wird noch ganz neuerdings in einer amerikanischen Patentschrift<sup>3)</sup> behauptet, daß die Gerbedauer von 5 Monaten auf 2 Tage reduziert werden könne, wenn man den Druck im Gerbegefäß derart reduziere, daß zwar das Wasser in den Poren der Haut siede, dagegen die Gerbeflüssigkeit noch nicht.

Bei der elektrischen Gerbung (siehe oben) wurde öfters eine beobachtete günstige Wirkung dem Strome zugeschrieben, die in Wirklichkeit der Bewegung der Häute zukam. In den sogenannten Treib- oder Haspelfarben wurden auch früher schon die Häute bewegt, in den Gruben dagegen werden sie nur nach längeren Zeiträumen umgesetzt. Dagegen wurden mit den Extrakten auch die rotierenden Gerbefässer allgemein eingeführt, in welchen sowohl die Häute als auch die Gerbflüssigkeit bewegt werden. Nach Th. Körner (siehe Fußnote S. 27) kann sich der günstige Einfluß dieser Bewegung in zwei Richtungen bemerkbar machen. Infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Gerbstoffe gleichen sich die durch die Adsorption bedingten Konzentrationsänderungen nur langsam aus, durch die Bewegung wird dieser Ausgleich beschleunigt.

<sup>1)</sup> Collegium 1914, S. 464.

<sup>2)</sup> Collegium 1905, S. 133, 281.

<sup>3)</sup> C. W. Nance, Amer. Pat. Nr. 1065168.

Ferner zeigt die Haut besonders nach dem Angerben nur eine geringe Permeabilität, durch die im Gerbfasse stattfindenden Zerrungen der Häute werden dagegen ständig neue permeable Stellen geschaffen und dadurch die Gerbung beschleunigt.

Vor allen Dingen werden aber durch die Bewegung auch die Nachteile vermindert, welche eine direkte Behandlung der Blöße mit starken Gerbebrühen im Gefolge hat. Diese Nachteile äußern sich einerseits in einem starken Zusammenziehen des Narbens, der infolgedessen später leicht brüchig wird, andererseits im sogenannten „Totgerben“. Hierunter versteht man die Erscheinung, daß die äußeren Schichten der Haut in kurzer Zeit so viel Gerbstoff aufnehmen und ihr Volumen dadurch derart vermehren, daß sich die Poren verstopfen und die inneren Schichten ungar bleiben, weil der Gerbstoff nicht zu ihnen gelangen kann. Auch dieser Mißstand scheint sich durch die Bewegung bis zu einem gewissen Grade vermeiden zu lassen, wenigstens wurden bei einem Verfahren von G. Durio<sup>1)</sup> die Häute direkt mit sehr starken, mit Hilfe von Extrakten hergestellten Brühen behandelt, und es wurde behauptet, daß auf diesem Wege in weniger als einer Woche die dicksten Häute ebenso satt durchgegerbt werden, wie früher in einem Jahre. In diesem Zusammenhange mag gleich ein neueres Verfahren desselben Erfinders<sup>2)</sup> erwähnt sein, nach welchem sogar ohne jede Bewegung der Häute durch deren direkte Behandlung mit Gerbextrakten eine Schnellgerbung erzielt werden soll, wenn man nur die Häute vor der Gerbung völlig „neutral“ macht, und zwar durch Behandlung mit viel Wasser eventuell unter Druck.

Ein anderes Prinzip der Schnellgerbung ist dasjenige der Chemisch-Technologischen Studiengesellschaft oder, wie sie heute firmiert, der Anhydrot-Lederwerke-A.-G. in Hersfeld<sup>3)</sup>.

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 75324.

<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 275454.

<sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 253171, 254101. Laut späteren Patenten, z. B. D. R.-P. Nr. 258992, 258993, soll die entwässerte Blöße auch mit wasserunlöslichen Körpern, z. B. Harz, Asphalt, Cellulosederivaten usw., gelöst in Benzol, Terpentinöl, Alkohol usw., gegerbt werden.

Es besagt, daß eine entwässerte Haut für Gerbmittel, die selbst wieder ein wasserentziehendes Mittel enthalten, viel empfänglicher ist als eine nasse Haut. Demnach werden die entsprechend vorbereiteten Blößen zunächst durch eine wasser-verdrängende Flüssigkeit, z. B. Alkohol oder Aceton, entwässert und alsdann, am besten im Vakuum, getrocknet. Hierauf werden die getrockneten Blößen mit einer konzentrierten wässrigen Gerbstofflösung, welcher etwa 15 bis 20 Proz. Alkohol oder Aceton zugesetzt wurden, gegerbt und mit einer schwächeren, rein wässrigen Lösung kurz nachgegerbt. Das so erhaltene Leder soll alle Eigenschaften eines guten lohgaren Leders haben.

Zum Schluß mag noch M. C. Lamb<sup>1)</sup> erwähnt werden, welcher folgendermaßen verfährt. Aus Pflanzensamen läßt sich durch Wasser ein kolloidaler Körper, das Tragasol, 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 derartigen Mischung entsteht eine durchsichtige, dicke Flüssigkeit, in welche man trotz der hohen Gerbstoffkonzentration entkalkte Haut direkt einlegen kann, ohne daß sie „totgegerbt“ wird und ohne daß der Narben leidet. Durch dieses Verfahren soll die Gerbedauer von Sohlleder auf 30 Stunden reduziert werden können.

Aber es gibt heute noch Leute, und zwar sowohl unter den Gerbern als unter den Lederverbrauchern, welche behaupten, daß die gute Qualität des alten grubengaren Leders auf anderem Wege überhaupt nicht zu erreichen sei. Es muß auch zugegeben werden, daß die Grubengerbung zwar den Nachteil der langen Dauer, aber andererseits auch den Vorteil hat, daß sowohl die Gerbung als auch die Schwellung mit einer derartigen Gleichmäßigkeit vor sich gehen, wie sie bei anderen Verfahren nicht zu erzielen ist.

---

<sup>1)</sup> The Leather Trades Year Book 1914, S. 127.

### Beschwerung.

Es wurde schon früher erwähnt, daß das lohgare Leder nach dem Gewichte gehandelt wird. Da andererseits sein Preis naturgemäß ein hoher ist, so liegt die Versuchung nahe, das Gewicht in betrügerischer Weise durch Einverleibung von Fremdstoffen zu erhöhen. Als Beschwerungsmittel dienten früher hauptsächlich Traubenzucker und Chlorbaryum. Infolge der gesteigerten analytischen Kontrolle sind aber derartige Fälschungen, wenigstens bei uns in Deutschland, selten geworden, dagegen kommt eine direkte Beschwerung mit Gerbextrakten öfters vor. Die Leder werden im Gerbfasse mit hochkonzentrierten Brühen so lange behandelt, als sie überhaupt noch Gerbstoff aufnehmen. Rentabel sind natürlich derartige Manipulationen insofern, als die Trockensubstanz des Gerbextraktes immer noch ungleich billiger ist als das fertige Leder.

Selbstredend kann in solchen Fällen von einer richtigen Bindung des Gerbstoffs keine Rede mehr sein, er wird lediglich in die Zwischenräume der Haut eingelagert. Mit Recht weist Stiasny<sup>1)</sup> darauf hin, daß im Verlauf der Gerbung aus dem mehr homogenen Gebilde der geschwellten Blöße ein mehr differenziertes System mehr oder weniger stark gegerbter Fasern entsteht, so daß es sich in den letzten Stadien der Gerbung weniger um Diffusion als um kapillare Infiltration handelt. Die Grenze, wo die eigentliche Gerbung aufhört und lediglich eine mechanische Füllung des Leders beginnt, kann der Gerber naturgemäß nicht ganz genau treffen, auch das beste Leder wird eine geringe Menge überschüssigen Gerbstoffs enthalten, daran erkennbar, daß er durch Wasser verhältnismäßig leicht entfernbar ist. Die Menge dieses „auswaschbaren Gerbstoffs“, zu dessen Bestimmung man eine Methode vereinbart hat, wird aber begreiflicherweise bei den mit Extrakten beschwerten Ledern abnorm hoch. Aber auch hiergegen hat man neuerdings ein Mittel gefunden, indem die beschwerten Leder

---

<sup>1)</sup> Collegium 1910, S. 139.

zum Schluß noch mit einer Leimlösung behandelt werden, wodurch sich innerhalb derselben, oder wenigstens in den oberen Schichten, unlösliches Leimtannat bildet.

#### Die Vorgänge bei der Lohgerbung.

In den Zeiten vor Knapp hielt man, wie schon früher erwähnt, die Lohgerbung ziemlich allgemein für einen chemischen Vorgang, weil man sie mit der Fällung des Leims durch Tannin verglich und weil man diese Fällung als eine Salz- bildung betrachtete, trotzdem Davy<sup>1)</sup> schon vor über 100 Jahren feststellte, daß ihre Zusammensetzung nicht konstant ist. Er fand, daß im allgemeinen 100 Teile trockene Gelatine 85 Teile Tannin fällen, daß aber die Gelatine nicht im Überschuß vorhanden sein darf, weil sonst ein Teil des Niederschlags wieder aufgelöst wird. Spätere Forscher stellten fest, daß die Zusammensetzung des Niederschlags wechselt, je nachdem in der Lösung die Gelatine oder das Tannin im Überschuß vorhanden ist, sowie, daß sich dem Niederschlag durch heißes Wasser ein großer Teil des Tannins entziehen läßt. Nach J. T. Wood<sup>2)</sup> wird das Maximum an Tannin, nämlich 2,4 Teile auf 1 Teil Gelatine, erst dann gefällt, wenn mindestens 6 Teile Tannin zugegen sind. In dem, mit heißem Wasser ausgewaschenen Niederschlag fand er auf 1 Teil Gelatine noch 1,36 Teile Tannin. Wenn man aber beide Körper in Lösung genau in obigem Verhältnis zusammenbringt, so wird das Tannin wiederum nicht vollständig gefällt, sondern der Gleichgewichtszustand tritt früher ein. Während der Fällung wird keine Wärme entwickelt. Der Niederschlag ist fast geschmacklos, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, durch längeres Kochen mit Wasser wird er in Körper von wechselnder Zusammensetzung zerlegt.

Wood kam auf Grund seiner umfangreichen Versuche zu folgender Meinung. Der Leim-Tanninniederschlag ist keine rein chemische Verbindung, denn er hat keine konstante Zusammensetzung. Er ist aber auch keine rein physikalische

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1803, S. 233.

<sup>2)</sup> Collegium 1908, S. 261.

Verbindung, weil er den Gesetzen der Lösung nicht gehorcht, nach welchen die Menge des Tannins in der Lösung und im Niederschlag in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen müßten. Wahrscheinlich existieren mehr als eine Verbindung zwischen Gelatine und Tannin, und in den ersten Stadien der Reaktion wird nur ein Teil der Bindungen der Gelatine durch Tannin abgesättigt.

Diese mehr chemische Auffassung gab aber Wood<sup>1)</sup> später auf, und zwar auf Grund eines Befundes von Weiske<sup>2)</sup>, wonach nahezu aschenfreie Gelatine durch Tannin überhaupt nicht gefällt wird, die Lösung wird nur opaleszent. Fügt man aber eine geringe Menge eines Elektrolyten hinzu, so tritt die Fällung sofort ein. Wood fand bestätigt, daß aschenärmere Gelatine weniger Tannin fällt als aschenreichere. Die Fällung ist also auf die entgegengesetzte elektrische Ladung der beiden Komponenten zurückzuführen (siehe S. 10), bei der Gelatine ist diese Ladung positiv und wahrscheinlich durch ionisierte Kalksalze verursacht, beim Tannin ist die Ladung negativ und stammt vermutlich auch von Ionen her. Der Niederschlag adsorbiert dann infolge der Flächenanziehung noch weiteres Tannin, dessen Menge von der Konzentration der zurückbleibenden Tanninlösung abhängig ist. Die Reaktion ist daher sehr kompliziert, ihr Verlauf hängt von dem Zustande der Gelatine, von ihrem Gehalte an Elektrolyten und von noch anderen Faktoren ab, so daß die Zusammensetzung des Niederschlags, der als eine Kolloidfällung aufzufassen ist, schwankt.

Zu etwas anderen Ergebnissen kam Trunkel<sup>3)</sup>. Unter bestimmten Verhältnissen läßt sich ein Leimtannat fällen, das in seiner Zusammensetzung konstant und gegen Wasser, auch bei längerer Behandlung, beständig ist. Unter anderen Verhältnissen schwankt die Zusammensetzung des Niederschlags, und er ist gegen Wasser nur teilweise beständig. Auch dem wasserbeständigen Leimtannat lassen sich durch Alkohol bis zu 97 Proz. des Tannins entziehen, der Rückstand ist aber

<sup>1)</sup> Collegium 1908, S. 494.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 460 (1891).

<sup>3)</sup> Pharm. Zentralhalle 52, Nr. 38 (1912); Collegium 1912, S. 146.

noch kein Leim und in Wasser nur spurenweise löslich. Eine ältere Leimlösung bindet weniger Tannin als eine frische. Trunkel schließt, daß der Leim-Tanninniederschlag kein Salz, sondern eine Adsorptionsverbindung sei, bei deren Bildung auch die Gesetze der Adsorption gewahrt seien. Das Unlöslichwerden des Leimes erklärt er durch eine bei der Fällung stattfindende Wasserabspaltung, außerdem wird das Tannin bei der Fällung zu einem geringen Teile in Gallussäure übergeführt.

Stiasny führt außer der schwankenden Zusammensetzung des Leim-Tanninniederschlags noch weitere Gründe gegen dessen chemische Natur an. Er kann durch Schutzkolloide, z. B. Eisenhydroxydhydrosol, verhindert werden. Die Empfindlichkeit der Leim-Tanninfällung kann durch Salzzusatz oder auch durch Zusatz geeigneter Kolloide, z. B. Metaphosphorsäure, erhöht werden (siehe oben Weiske). Die leimfällenden Substanzen sind vorwiegend kolloidaler Natur, z. B. gibt die kristalloide  $\alpha$ -Kieselsäure keine Fällung, wohl aber die kolloide  $\beta$ -Kieselsäure, welche durch Erwärmen aus dem  $\alpha$ -Isomeren zu erhalten ist (siehe S. 17f.). Schließlich haben Dreaper und Wilson<sup>1)</sup> beobachtet, daß das Hydrogel der Gelatine auf Gallussäure adsorbierend wirkt, während das Hydrosol durch Gallussäure nicht gefällt wird. Wollte man die Aufnahme der Gallussäure durch feste Gelatine mit der Bildung einer unlöslichen salzartigen Verbindung erklären, so müßte man auch beim Zusatz von Gallussäure zur gelösten Gelatine eine derartige Verbindung, d. h. eine Fällung erwarten. Faßt man aber die Aufnahme der Gallussäure als Adsorptionsvorgang auf, so stehen die beiden Beobachtungen nicht im Widerspruch zueinander.

Aus obigen Tatsachen zog Stiasny zunächst den Schluß, daß die hydrolytischen Spaltungsprodukte der Haut für die chemische Theorie der Lohgerbung nicht herangezogen werden dürfen. Dem kann man aber auch vom chemischen Standpunkte aus zustimmen. Bei der Gerbung ist es die Haut selbst und nicht ein Abbauprodukt derselben,

---

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. **22**, 70 (1906).

das in Reaktion tritt. Daß sie chemischer Reaktionen fähig ist, kann heute nicht mehr zweifelhaft sein (siehe S. 22). Da gerade die echtsten Gerbstoffe, Formaldehyd und Chinon, Leim nicht fällen, so läßt man bei der generellen Erforschung des Gerbprozesses die viel zitierte Leim-Tanninfällung am besten überhaupt beiseite. In dem speziellen Falle der Lohgerbung ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Fällbarkeit durch Leim eine allgemeine Eigenschaft aller pflanzlichen Gerbstoffe ist. Wenn man also die Lohgerbung als einen chemischen Prozeß auffaßt, so wird man dies bei der Leim-Tanninfällung ebenfalls tun müssen, man wird annehmen müssen, daß in beiden Fällen beiderseits dieselben Atomgruppen beteiligt sind. Diese Auffassung vertritt M. Nierenstein (siehe S. 63), er kam allerdings in Fortsetzung seiner Studien<sup>1)</sup> zu dem Resultat, daß die Gruppe CO.O des Gerbstoffmoleküls für die Fähigkeit der Leimfällung nicht genügt. Er stellte folgende Liste auf:

Es geben die Gelatinereaktion:

Gallussäuremethylester,  $(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ ,

Digallussäure,  $(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ ,

Luteosäure,  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3 \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$  (in Pyridinlösung),

Ellagengerbsäure,  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3 \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH} \end{array} \left\{ (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \right.$

Tetragalloylellagsäure,  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}[\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}[\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2 \cdot \text{CO} \end{array}$ .

Es geben die Gelatinereaktion nicht:

Gallussäure,  $(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$ ,

Ellagsäure,  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \end{array}$  (in Pyridinlösung),

Pentaoxybiphenylmethylolid,  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3 \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \end{array}$ ,

Hexaoxybiphenylmethylolid,  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3 \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3 \end{array}$ .

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 44, 857 (1911).

Nierenstein schließt, daß die Gelatinefällung außer der Gruppe CO.O eine besondere Stellung der Hydroxylgruppen und auch die Anwesenheit der Carboxylgruppe verlangt, daß sie aber jedenfalls auf chemische Prozesse zurückzuführen ist.

Gegen diese Annahme spricht jedenfalls die schwankende Zusammensetzung des Niederschlags nicht unbedingt. Zwar muß eine vorhandene chemische Affinität bei seiner Bildung mehr zur Geltung kommen als bei der Gerbung, aber immerhin nicht in dem Maße, wie bei Ionenfällungen. Und auch bei diesen letzteren beobachtet man häufig, daß ein Niederschlag eine gewisse Menge löslicher Körper mit niederreißt, die sich auch durch Auswaschen nur schwer entfernen lassen. Auch das Trägerwerden des gelösten Leimes läßt sich chemisch, z. B. durch gegenseitige Absättigung aktiver Atomgruppen, erklären, und wenn man schließlich noch mit Wood die Möglichkeit verschiedener Stufen einer chemischen Leim-Tanninverbindung in Betracht zieht, so hat man genügend chemische Gründe gegen die konstante Zusammensetzung des Niederschlags.

Schwierig ist es allerdings, die Nichtfällbarkeit aschenfreier Gelatine chemisch zu erklären, denn die Annahme einer katalytischen Wirkung der Aschenbestandteile wäre wohl allzu bequem. Aber die physikalische Anschauung hat einen ähnlichen schwachen Punkt, wenn sie das Unlöslichwerden der Gelatine, und zwar in Gegenwart von überschüssigem Wasser, durch Wasserabspaltung erklärt. Warum läßt sich denn dieses wasserunlösliche Gelatineanhydrid nicht auch auf anderem Wege, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, herstellen? Jedenfalls kann man ruhig behaupten, daß die chemische Natur der Leim-Gerbstofffällung bis heute ebenso wenig widerlegt ist als die physikalische.

Gegen die chemische Auffassung der Lohgerbung wandte Stiasny weiter ein, daß die vegetabilischen Gerbstoffe nicht nur von der tierischen Haut, sondern auch von anderen animalischen Fasern (Wolle, Seide), von vegetabilischen Fasern (Baumwolle) und auch von mineralischen Stoffen (Kohle, Tonerde, Silikate) aufgenommen werden und daß diese Aufnahme in allen Fällen nach denselben Gesetzen vor sich gehe. Be-

züglich dieser Gesetze beruft sich Stiasny außer auf J. von Schröder und Päßler (siehe S. 33f.) auch auf Wood und Holmes<sup>1)</sup>, welche bei der Aufnahme von Tannin aus Lösungen wechselnder Konzentration durch chromiertes Hautpulver eine Kurve erhielten, wie sie für Adsorptionsvorgänge charakteristisch ist. Aber diese Kurve gilt eben wiederum nur für das erste Stadium der Gerbung, dessen physikalische Natur unbestritten ist.

Auch Stiasny läßt ja zwei Stadien des Gerbevorganges und für das zweite Stadium chemische Reaktionen gelten, aber nicht solche zwischen Haut und Gerbstoff, sondern nur chemische Veränderungen des letzteren durch Oxydation, Wasserabspaltung, Polymerisation. Als Beispiele solcher Veränderungen führt er an, daß nach der Adsorption durch Kohle Fuchsin polymerisiert, Ameisensäure und Glycerin oxydiert werden. Als Beispiel chemischer Veränderung der Gerbstoffe wird die Bildung der Blume genannt. Als Beweis dafür, daß die chemische Veränderung der Gerbstoffe nur langsam vor sich geht, werden einige Versuche von Stenhouse<sup>2)</sup> angeführt. Lohgares Leder, bald nach seiner Fertigstellung bei 2 Atm. mit 15 Proz. Kalk und mit Wasser behandelt, gab 25 Proz., nach einjähriger Lagerung bei derselben Behandlung nur Spuren von Leim. Dieser Befund läßt sich aber natürlich durch eine langsam verlaufende chemische Reaktion zwischen dem Gerbstoff und der Haut ebensogut erklären, und noch näher liegt eine derartige Erklärung bei der Leim-Gerbstofffällung, wo der Gerbstoff ganz plötzlich in Wasser unlöslich wird.

A. Ricevuto<sup>3)</sup> konstatierte, daß die pflanzlichen Gerbstoffe (Tannin, Sumach, Kastanie, Fichte, Quebracho) im elektrischen Strome in saurer Lösung zur Anode, in alkalischer zur Kathode wandern. Gelatine verhält sich umgekehrt. Wurden die Lösungen der obigen Gerbstoffe durch Dialyse gereinigt und mit Natronlauge sorgfältig neutralisiert, so wurden sie

<sup>1)</sup> Collegium 1906, S. 301.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1857, S. 239.

<sup>3)</sup> Kolloid-Zeitschr. 3, 114 (1908).

durch Gelatine nicht gefällt, vielmehr trat die Fällung erst ein nach einem Zusatze von Säure (Essigsäure oder Salzsäure), deren Menge abhängig ist von dem Dissoziationsgrad der Säure und der Konzentration der Gelatinelösung. Durch den Säurezusatz erhält der Gerbstoff eine von derjenigen der Gelatine verschiedene elektrische Ladung. Bei einem größeren Zusatz von Salzsäure werden die Ladungen wieder gleich und es tritt keine Fällung ein. Auf Grund dieser Resultate betrachtet Ricevuto auch die vegetabilische Gerbung als einen der Leimfällung analogen physikalischen Prozeß. Aber man kann seine Befunde auch chemisch erklären: Zur Bildung des Niederschlags ist die saure Funktion des Gerbstoffs nötig und in überschüssiger Salzsäure ist der Niederschlag löslich.

Auch Herzog und Adler<sup>1)</sup> schlossen sich der Ansicht Stiasnys an, ihre Versuche beziehen sich auf die Adsorption einer großen Anzahl von Körpern, besonders von Phenolen, durch Hautpulver und ergaben folgende Resultate:

1. Bei der Adsorption (jedenfalls des Phenols und vermutlich aller Stoffe, die keine Niederschläge mit der Hautsubstanz bilden) durch Hautpulver handelt es sich um ein bewegliches Gleichgewicht, das von der Temperatur nur sehr wenig abhängig ist.

2. Die Gleichung  $c = Ka^m$  ist nur in einigen Fällen ein brauchbarer analytischer Ausdruck für die Adsorption durch Hautpulver. Die Konstante  $m$  dürfte in Beziehung zum Molekulargewicht des zu adsorbierenden Stoffes stehen; der Gesamtverlauf der Kurve wird aber im wesentlichen durch konstituive Momente diktiert, wie die Versuche mit den verschiedenen Phenolen und mit Kohlehydraten deutlich zeigen; ein ganz ähnliches Resultat liefern die Versuche mit Säuren. Ist  $m = \operatorname{tg} a$ , dann ist  $a$  meist  $> 90^\circ$ .

3. Die Gegenwart mittlerer Salzmengen ist nicht von merkbarem Einfluß in den untersuchten Fällen, wohl aber die von Säuren und Alkalien, was jedenfalls mit der Quellung der Haut erheblich zusammenhängt.

---

<sup>1)</sup> Collegium 1908, S. 178.

4. In zwei Fällen (bei Anwendung von Zucker und Eiweiß) wurde negative Adsorption beobachtet.

5. Die Adsorption der Kolloide entspricht der Regel von Hardy: Dem Gel entgegengesetzt geladene Kolloide werden adsorbiert, gleichsinnig geladene nicht.

Aus Satz 2 darf man wohl schließen, daß Herzog und Adler chemische Prozesse beim Gerbevorgang jedenfalls nicht für ganz ausgeschlossen halten. Von besonderem Interesse sind aber ihre Befunde mit Brenzkatechin und Pyrogallol, d. h. den beiden Phenolen, welche dem Molekül der pflanzlichen Gerbstoffe zugrunde liegen (siehe S. 64). Sie schreiben darüber wörtlich: „Bei der Einwirkung von Brenzkatechin und besonders von Pyrogallol beobachtet man eine braune bis schwarze Färbung des Hautpulvers, während die Flüssigkeit völlig klar bleibt. Das betreffende Hautpulver unterscheidet sich von anderen, es ist weniger klebrig, riecht nicht mehr nach Blöße, erscheint überhaupt geerbt.“ Jedenfalls hat also bei den beiden obigen Phenolen etwas Besonderes stattgefunden. Herzog und Adler nehmen an, daß sich Oxydationsprodukte der beiden Phenole gebildet haben, daß diese Oxydationsprodukte in kolloidaler Lösung vorhanden sind und daher stärker adsorbiert werden als die Phenole selbst. Nach Stiasnys Theorie (siehe S. 37 u. 84) würde umgekehrt zuerst die Adsorption und dann erst die Oxydation des Gerbstoffs stattfinden. Wenn man diesen beiden Annahmen die dritte vorzieht, daß zuerst die Adsorption und dann eine chemische Reaktion zwischen dem Collagenmolekül und dem Phenol, eventuell unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, stattfindet, so steht diese dritte Annahme jedenfalls mit den Resultaten von Herzog und Adler nicht im Widerspruch.

Was die chemische Reaktion zwischen Haut und vegetabilischem Gerbstoff betrifft, so nahm Verf. zunächst (1903) an, daß die Lohgerbung ein vollkommenes Analogon der Sämischerbung sei, daß die pflanzlichen Gerbstoffe partiell hydrierte Benzolringe enthalten und daher wie die Clupanodonsäure ungesättigte Säuren seien. Lederbildend wirken daher nicht die Gerbsäuren selbst, sondern ihre primären

Oxydationsprodukte, welche peroxyartigen Charakters sind und disponiblen Sauerstoff enthalten, den sie bei der Gerbung an die Hautfaser abgeben. Durch Erhitzen oder durch längere Einwirkung von Wasser werden sie zerstört und gehen in Phlobaphene<sup>1)</sup> über, welche keinen disponiblen Sauerstoff mehr enthalten. Aus diesem Grunde werden die in den Gerbmaterialien vorhandenen primären Oxydationsprodukte bei der Brühengerbung nur sehr unvollkommen ausgenutzt, die Extrakte enthalten gar nichts, die direkt gewonnenen Bühen nur wenig mehr davon. Dagegen kann bei der Brühengerbung durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf unoxydierte Gerbsäuren eine Neubildung jener Primäroxyde stattfinden, hauptsächlich in den Treibfarben, im Gerbfasse, sowie nach vollendeter Gerbung beim Trocknen usw. Umgekehrt kann während der Grubengerbung, welche bei Luftabschluß erfolgt, eine solche Neubildung nicht stattfinden, wohl aber werden die im Gerbmaterial schon vorhandenen Primäroxyde in diesem Falle voll ausgenutzt, weil die Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, und weil im Moment der Extraktion auch die Hautfaser schon zugegen ist. Außerdem wurde, besonders bei der Brühengerbung, die Mitwirkung von Fermenten, ähnlich der Oxydase und Peroxydase, angenommen.

Stiasny wandte ein, daß die pflanzlichen Gerbstoffe gemäß ihrem Verhalten bei der Kalischmelze und bei der Acetylierung keinerlei Äthylenbindungen enthalten können. Dieser Einwand ist berechtigt, aber es kann erwidert werden, daß gewisse Phenole auch ohne Äthylenbindungen Peroxyde, d. h. Chinone bilden können (siehe später).

Eine Bestätigung seiner obigen Ansichten erblickte Verf. in einer Mitteilung von Lumière und Seyewetz<sup>2)</sup>, laut welcher die als photographische Entwickler dienenden Phenole nur bei Luftzutritt die Gelatine unlöslich machen, bzw. gerben. Somit sind die Oxydationsprodukte jener Phenole

---

<sup>1)</sup> Dieser Ausdruck gilt hier allgemein für alle Umwandlungsprodukte, also auch für die „Blumen“.

<sup>2)</sup> Collegium 1906, S. 205.

das eigentliche gerbende Prinzip und per Analogie wurde geschlossen, daß auch bei der Gerbung der Häute der Luftsauerstoff eine große Rolle spiele. Stiasny wandte ein, daß zur Oxydation der Phenole außer Sauerstoff auch Alkali (Soda) nötig sei. Als Oxydationsprodukte bilden sich hochmolekulare kolloidale Stoffe, welche von der Gelatine adsorbiert werden und sie dadurch unlöslich machen. Aber Meunier und Seyewetz<sup>1)</sup> konnten diesen Einwand zurückweisen durch ihren Befund, daß das kristallisierbare Benzochinon ohne jede Mitwirkung von Alkali die Gelatine gerbt.

Nierenstein<sup>2)</sup> betrachtete, in Analogie mit der Leimfällung, auch die Lohgerbung als einen chemischen Prozeß, und zwar als einen Kondensationsprozeß, indem er die Entstehung des lohgeraren Leders mit derjenigen der Schiffischen Basen in Parallele stellte:



Aber nachdem Nierenstein gefunden hat, daß die Gruppe CO.O für die leimfällende Wirkung der Gerbstoffe nicht genügt, wird man auch die obige Gleichung für die Erklärung der Lohgerbung als nicht mehr genügend ansehen müssen. Außerdem wandte Stiasny ein, daß, abgesehen von dem wahrscheinlichen Fehlen einer primären Aminogruppe im Collagenmolekül, keine Verbindungen der organischen Gerbstoffe mit primären Aminen bekannt seien und daß auch das hypothetische Tannon mit Aminen nicht im Sinne Nierensteins reagieren würde.

Ganz neuerdings hat G. Powarnin<sup>3)</sup> die Theorie Nierensteins in der Weise verallgemeinert, daß er in den pflanzlichen Gerbstoffen „aktives Carbonyl“ annimmt. Das betreffende Sauerstoffatom soll in ständiger Bewegung sein, so daß das Gerbstoffmolekül sowohl als Phenol, wie auch als Peroxyd, Keton, Chinon, Lacton usw. reagieren kann. Auch die Phlobaphenbildung soll auf „aktivem Carbonyl“ beruhen.

---

<sup>1)</sup> Collegium 1908, S. 195.

<sup>2)</sup> Collegium 1904, S. 397; 1906, S. 45.

<sup>3)</sup> Collegium 1914, S. 633.

Es fehlt indessen noch eine eingehende experimentelle Begründung dieser Theorie<sup>1)</sup>.

Verf. kam in seiner zweiten Arbeit (1909) zu dem Resultat, daß weniger der Luftsauerstoff als das Wasser bei der Lohgerbung eine wichtige Rolle spielen müsse. Läßt man wässrige Lösungen von Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallussäure bei Luftabschluß stehen, so findet beim Resorcin und bei der Gallussäure keinerlei Reaktion statt, bei den drei anderen Phenolen dagegen färbt sich die Lösung gelb bis rot und enthält eine geringe Menge aktiven Sauerstoff, nachweisbar durch Jodkali. Wenn man fragt, woher der zur Oxydation nötige Sauerstoff stammt, so muß man in erster Linie an eine gleichzeitig stattfindende Reduktion denken, und tatsächlich sind derartige Vorgänge bekannt. Durch die Luft und das Licht wird die Reaktion stark beschleunigt, noch mehr durch eine geringe Menge Alkali. Setzt man aber außer Alkali auch etwas Anilin zu, so wird keinerlei aktiver Sauerstoff gebildet. Läßt man Hautpulver mit den wässrigen Lösungen der obigen fünf Phenole stehen, so tritt beim Brenzkatechin und der Gallussäure nur eine schwache Gelbfärbung der Lösung und des Hautpulvers, bei den übrigen drei Phenolen eine tiefe Gelbfärbung der Lösung und eine Braunfärbung des Hautpulvers ein (siehe S. 86). Ferner hat das Hautpulver beim Resorcin und bei der Gallussäure seine W. B. (siehe S. 28) so gut wie gar nicht, in den anderen drei Fällen beträchtlich erhöht, und zwar am stärksten beim Hydrochinon, das von den obigen drei Phenolen am meisten zur Chinonbildung befähigt ist. Da ferner auch ein wässriger Eichenrindenauszug beim Stehen aktiven Sauerstoff entstehen ließ, so wurde angenommen, daß ganz allgemein aus den pflanzlichen Gerbstoffen beim Stehen ihrer wässrigen Lösung Peroxyde bzw. Chinone entstehen und daß diese Chinone das eigentliche gerbende Agens sind, indem die Haut einerseits als schwaches Alkali ihre Bildung beschleunigt und andererseits vermittelt ihrer stickstoffhaltigen Gruppen mit dem

---

<sup>1)</sup> Vgl. Fahrion, Collegium 1914, S. 707.

aktiven Sauerstoff in Reaktion tritt. Diese Reaktion wurde nicht mehr als eine reine Salzbildung, sondern, wie bei der Sämischgerbung, als eine durch Kondensation veranlaßte Komplexbildung aufgefaßt.

Andererseits wurde gezeigt, daß das Wasser auf Benzo-  
chinon auch zersetzend einwirkt, beim Stehen seiner wässerigen Lösung nimmt der Gehalt an aktivem Sauerstoff sukzessive ab und es entstehen amorphe Substanzen, welche mit den Phlobaphenen in Beziehung gebracht wurden. Es wäre somit die Aufgabe der Lohgerbung, die vorhandenen Phenole nach Kräften auszunutzen und das Maximum an aktivem Sauerstoff mit ihnen zu erzeugen. Zu diesem Zwecke ist eine Einwirkung des Wassers auf die Phenole unerläßlich, andererseits müssen aber die gebildeten Chinone vor einer weitergehenden, zersetzenden Einwirkung des Wassers geschützt, es muß dafür gesorgt werden, daß der gesamte aktive Sauerstoff nicht mit Wasser, sondern mit Collagenmolekülen reagiert. Von den verschiedenen Methoden der Lohgerberei wird entschieden die Grubengerbung der obigen Aufgabe am meisten gerecht. Wasser ist nur in geringer Menge vorhanden, so daß nur ein beschränktes Quantum von Phenolen in Lösung gehen kann, und die entstehenden Chinone finden schon im Entstehungszustande Collagenmoleküle als Akzeptoren vor. Die Konzentration der Lösung bleibt immer dieselbe (siehe S. 73), nur in dem Maße, als Chinone durch die Haut zersetzt werden, gehen neue Phenole in Lösung. Darin liegt ein Schutz der Phenole gegen die zersetzende Einwirkung des Wassers, andererseits aber auch ein den Gerbeprozess verzögerndes Moment. Weitere solche Momente sind die niedrige Temperatur, sowie der Abschluß des Lichtes und des Luft-sauerstoffs.

Im Gegensatz zur Grubengerbung ist bei der Brühengerbung der gesamte Gerbstoff schon in wässriger Lösung vorhanden, und es liegt auf der Hand, daß schon bei der Herstellung dieser Lösung ein gewisser Teil der entstehenden Chinone durch das Wasser zersetzt werden kann, ohne daß der aktive Sauerstoff für die Gerbung nutzbar gemacht worden

wäre. Der Verlust wird mit der Extraktionstemperatur steigen, und in der Tat ist ja der Vorteil niedriger Extraktionstemperaturen schon lange bekannt. Auch wenn die Brühen mit Häuten beschickt sind, wird eine Zersetzung neugebildeter Chinone durch das Wasser nicht ganz zu vermeiden sein, weil das Volumen der Gerbstofflösung ungleich größer ist als dasjenige der Häute, so daß es an der allseitigen Berührung fehlt. Instinktiv sucht man diesem Mangel durch Bewegung (Treib- und Haspelfarben) abzuhelfen, wobei gleichzeitig auch die begünstigende Wirkung des Lichtes und des Luftsauerstoffs ausgenutzt wird. Im Gerbfasse fällt diese Mitwirkung weg, dafür ist aber hier das Mißverhältnis zwischen dem Volumen der Haut und demjenigen der Gerbbrühe nicht so groß.

Nun kann aber die Lohgerbung keine reine Chinongerbung sein, weil die Haut bei letzterer nur geringe Substanzmengen aufnimmt (siehe später) und daher ein „leeres“ Leder gibt, während ein sattgegerbtes lohgares Leder ungefähr ebensoviel Gerbstoff als Hautsubstanz enthält und daher „voll“ erscheint. Es wurde deshalb neben der Chinongerbung eine zweite Art von Gerbung, die Phlobaphengerbung, angenommen. Sie wurde als Pseudogerbung angesprochen und mit der „Lactongerbung“ (siehe S. 58f.) in Parallele gestellt. Daß die Phlobaphene und die „Blumen“ den „Oxysäuren“ chemisch nahe stehen, kann kaum zweifelhaft sein, wenn auch die beiden ersteren der aromatischen Reihe angehören. Ist doch die in den Oxysäuren enthaltene Gruppe identisch mit der Lacton- und auch mit Nierensteins tannophorer Gruppe. Letztere schreibt Nierenstein allerdings nur den Gerbsäuren selbst zu, während er in den Phlobaphenen nur die Gruppe CO annimmt (siehe S. 66). Andererseits enthält aber die Ellagsäure (siehe S. 67), trotzdem sie Leim nicht fällt, die CO.O-Gruppe sogar zweimal, und Verf. hält es daher für wahrscheinlicher, daß auch die Phlobaphene diese Gruppe noch enthalten und sich von den „Blumen“ nur durch die Zahl und Stellung der Hydroxylgruppen unterscheiden. Daß die Phlobaphene noch freie Carboxylgruppen enthalten, wie die Oxysäuren, ist allerdings nicht anzunehmen, aber die Ellagsäure enthält auch

keine freie Carboxylgruppe und vermag doch Salze zu bilden. Analog dürften bei den Phlobaphenen die sauren Funktionen zwar maskiert, aber immer noch vorhanden sein. Andererseits haben die Phlobaphene vor der Stearinsäure voraus, daß ihre Moleküle sicher auch noch Hydroxylgruppen enthalten, welche Kondensationsprozesse ermöglichen. Dem Verf. scheint daher die Annahme nichts Gezwungenes zu haben, daß die allmähliche Zunahme der Wasserbeständigkeit des lohgaren Leders (siehe S. 84) nicht lediglich einer sekundären chemischen Veränderung des adsorbierten Gerbstoffs zuzuschreiben ist, sondern einer langsam verlaufenden chemischen Reaktion zwischen dem Collagen und den Umlagerungsprodukten des Gerbstoffs, den Phlobaphenen und „Blumen“. Aber es soll nicht bestritten werden, daß die vorstehenden Ausführungen über die Lohgerbung experimentell nicht so eingehend begründet sind wie diejenigen über die Sämischgerbung.

Ähnlich wie Procter (siehe S. 41f.) bei allen Gerbearten die physikalische und die chemische Auffassung gelten läßt, so nimmt Meunier<sup>1)</sup> speziell bei der vegetabilischen Gerbung eine vermittelnde Stellung ein. Er konnte (gemeinsam mit Seyewetz) nachweisen, daß sich durch bloßes Bromwasser sowohl die Gelatine als die Haut gerben lassen. Die Menge des aufgenommenen Gerbstoffs ist hierbei im Vergleich zur Lohgerbung eine sehr geringe, und so kommt Meunier zu der Ansicht, daß zu einer richtigen Gerbung sowohl eine Oxydation der Hautfaser als auch eine Kolloidfällung notwendig seien.

Als Anhang der vegetabilischen Gerbung soll die

### Ligningerbung

kurz besprochen werden, weil der Gerbstoff, soweit man überhaupt von einem solchen sprechen kann, ebenfalls aus dem Pflanzenreiche stammt. Das Lignin ist ein Körper, oder vielleicht ein Gemisch von Körpern unbekannter Konstitution, es ist der ständige Begleiter der Cellulose im Holze, und die letztere muß, ehe sie zur Papierfabrikation verwendbar ist,

---

<sup>1)</sup> Collegium 1911, S. 289.

vom Lignin befreit werden. Dies geschieht zumeist nach einem vor längerer Zeit von Mitscherlich erfundenen Verfahren, durch Behandlung mit Calciumsulfid. Das Lignin fällt dabei in Form eines wasserlöslichen, stark aschenhaltigen Körpers ab, und zwar in großen Mengen, welche den Cellulosefabrikanten schon viel Kopfzerbrechen verursachten, weil die Einführung in die Flußläufe verboten wurde. Man sucht daher schon seit Jahrzehnten nach einer geeigneten industriellen Verwendung der lästigen Abfälle. Über die chemische Zusammensetzung des organischen Anteiles ist nichts Sicheres bekannt, manche sprechen ihn als Ligninsulfosäure an.

Schon im Jahre 1893 erhielt A. Mitscherlich<sup>1)</sup> ein Patent auf die Herstellung eines Gerbstoffs aus der Sulfidcellulose-Abfallauge. Sie wurde durch Dialyse gereinigt, das Zurückbleibende enthielt den Gerbstoff als Calciumverbindung, durch Schwefelsäure wurde er daraus in Freiheit gesetzt. Es wurde hauptsächlich seine Billigkeit gerühmt und behauptet, daß sich ein gutes Leder damit herstellen lasse. Es gelang aber diesem Gerbstoff nicht, in der Lederindustrie festen Fuß zu fassen. Aus seiner Darstellungsweise geht jedenfalls hervor, daß er ein Kolloid ist und in dieser Beziehung der Knappschen Forderung entspricht.

Einige spätere Gerbeverfahren<sup>2)</sup> kombinierten die Sulfidcelluloselauge mit Metallsalzen, hatten aber auch keinerlei Erfolg.

Erst vor einigen Jahren wurden solche „Sulfidcelluloseextrakte“, die aber nach dem oben Gesagten besser „Ligninextrakte“ heißen würden, unter verschiedenen Namen erneut den Gerbern angeboten. Die Reinigung der rohen Abfallaugen scheint in verschiedener Weise zu geschehen, nachfolgende Methoden sind bekannt geworden.

W. H. Philippi<sup>3)</sup> neutralisiert die Lauge mit Soda und setzt dann 2 bis 3 Proz. Alaun zu. Die filtrierte Lösung soll

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 72 161.

<sup>2)</sup> C. Op1, D. R.-P. Nr. 75 351; A. Ziegler, D. R.-P. Nr. 105 669.

<sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 195 643, 211 348.

direkt zum Gerben geeignet sein, wozu noch ein Zusatz von etwas Salzsäure empfohlen wird.

A. Kumpfmiller<sup>1)</sup> dampft die Lauge ein, wobei die freie schweflige Säure entweicht und der größte Teil des Calciumsulfits ausfällt. Die restliche, freie und gebundene schweflige Säure wird durch Ozon zu Schwefelsäure oxydiert und diese durch Baryumcarbonat ausgefällt. Eventuell wird noch Alaun zugefügt<sup>2)</sup>. Derselbe Erfinder<sup>3)</sup> schlägt andererseits eine Reinigung mit Soda und Salzsäure und Vermischen des so erhaltenen Extrakts mit  $\frac{1}{3}$  Quebrachoextrakt vor.

D. Stewart<sup>4)</sup> empfiehlt, die rohe Abfallauge direkt zum Ausziehen pflanzlicher Gerbmateriale zu verwenden. Beim Eindampfen der Brühen soll die schweflige Säure bleichend wirken, so daß sehr helle Extrakte erhalten werden.

Auch die reinen Ligninextrakte zeigen in Konsistenz und Aussehen Ähnlichkeit mit normalen Gerbextrakten, ebenso zeigt das Lignin in einigen Punkten ein ähnliches Verhalten wie die pflanzlichen Gerbstoffe, seine Lösung wird durch Leim und Alkaloide gefällt. Dagegen gibt es mit Eisensalzen keine Färbung. Auch von der Haut wird das Lignin aufgenommen und nach W. Möller<sup>5)</sup> so fest gebunden, daß das Produkt gegen Wasser beständig ist<sup>6)</sup>. Richtiges Leder ist es aber nicht, sondern hart, bleichig und unverkäuflich. Dem Gerber wird daher auch von den Lieferanten empfohlen, das Lignin nur im Gemisch mit anderen Gerbstoffen zu verwenden. Dabei soll sich ein Vorteil insofern ergeben, als schwer lösliche Phlobaphene, z. B. des Quebrachogerbstoffs, leicht löslich werden. Zu diesem Zwecke wurden auch billige Quebrachoextrakte mit Ligninextrakten gemischt, ebenso Mangroveextrakte zum Zwecke der Aufhellung der roten Farbe. Es wurde daher eine

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 207 776.

<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 216 284.

<sup>3)</sup> Amer. Pat. Nr. 940 394.

<sup>4)</sup> Amer. Pat. Nr. 909 343.

<sup>5)</sup> Collegium 1914, S. 152, 382, 488.

<sup>6)</sup> Von anderer Seite wird dies allerdings bestritten, vgl. A. Gansser, Collegium 1914, S. 324.

chemische Reaktion zur Unterscheidung des Lignins von den pflanzlichen Gerbstoffen notwendig, und eine solche fanden Procter und Hirst<sup>1)</sup> in dem Verhalten der wässerigen Lösung (0,4proz., 5 ccm) beim Schütteln mit Anilin (0,5 ccm) und Salzsäure (2 ccm). Reine Gerbextrakte geben eine klare Lösung, ligninhaltige eine flockige Fällung.

Über den Wert oder Unwert der Ligninextrakte wurde viel diskutiert, im allgemeinen überwiegen bis jetzt die ungünstigen Urteile, zum wenigsten in der Literatur. Es mag hier nur W. Eitner<sup>2)</sup> zitiert sein, welcher meint, die Ligninextrakte können unter Umständen die Gerbung beschleunigen, indem sie das spezifische Gewicht der Brühen erhöhen, sie seien aber keine richtigen Gerbstoffe, sondern lediglich Füllmittel und unter allen Umständen viel zu teuer.

#### **V. Die Gerbung mit anderweitigen organischen Substanzen.**

Von organischen Körpern, welche weder dem Tier- noch dem Pflanzenreich entstammen, aber von der Haut aufgenommen werden, hat Knapp hauptsächlich die Pikrinsäure erwähnt, ein brauchbares Leder ist indessen damit nicht erhältlich. Seither sind aber einige andere Substanzen bekannt geworden, welche, wie die Pikrinsäure, Kristalloide sind, mit deren Hilfe aber ein vor allen Dingen sehr wasserbeständiges Leder erzeugt werden kann, nämlich der Formaldehyd und das Chinon. Nachdem die pflanzlichen Gerbstoffe als Derivate von Polyphenolen betrachtet werden dürfen, ist auch das gerberische Verhalten einfacher Phenole, z. B. der Naphthole, von einiger Wichtigkeit. Von hoher technischer Bedeutung ist schließlich das Neradol D, eine künstliche Nachahmung der Pflanzengerbstoffe, das seit einigen Jahren praktische Verwendung findet. Es ist, im Unterschied zu den oben genannten Substanzen, wiederum amorph, seine Konstitution ist noch unbekannt.

<sup>1)</sup> Collegium 1909, S. 185.

<sup>2)</sup> Collegium 1913, S. 170.

### A. Aldehydgerbung.

Nachdem im letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts der Formaldehyd als Desinfektionsmittel aufkam, lag es nahe, ihn zu diesem Zwecke auch für die Rohhaut anzuwenden. In der Tat zeigte er auch hier eine stark desinfizierende Wirkung; nach einer Angabe von Eitner ist eine Haut schon nach 20 Minuten Liegens in einer 2proz. Formaldehydlösung nicht mehr fäulnisfähig. Aber eine derartige Konservierung brachte auch einen Nachteil. Das sogenannte „Leimleder“, d. h. Blößen-teile, die vor der Gerbung entfernt und an die Gelatinefabri-kanten verkauft werden, ließen sich nicht mehr zu Leim ver-kochen. Daraus folgt eine gerbende Wirkung des Formaldehyds, und tatsächlich wurden noch im vorigen Jahrhundert zwei deutsche Patente auf die Aldehydgerbung erteilt. J. und E. Pullmann<sup>1)</sup> verwenden außer Formaldehyd Alkali, be-sonders Soda, R. Combret<sup>2)</sup> Säure. Mit Formaldehyd allein ist ein technisch brauchbares Leder nicht zu erzielen. Anstatt Soda kann man nach R. Griffiths<sup>3)</sup> auch andere Salze ver-wenden. Kochsalz wirkt ungünstig, besser sind Natriumsulfit oder -thiosulfat, und am besten wirkt Alaun,  $\frac{1}{2}$  bis 1 Proz. vom Gewicht der Blöße genügen<sup>4)</sup>.

Nach vollendeter Gerbung wird das Aldehydleder in der Regel noch gefettet bzw. gelickert, d. h. mit einer wässrigen Fettemulsion im Fasse behandelt. Das Produkt ähnelt in seinem Aussehen dem Sämischleder, ist aber rein weiß. Es ist sehr wasserbeständig und kann sogar ohne Entgerbung mit Wasser gekocht werden. Auch ein trockenes Erwärmen auf 110° hält es aus<sup>5)</sup>. Eine Zeitlang glaubte man, das Aldehyd-leder werde dem Chromleder starken Abbruch tun, doch hat sich diese Erwartung nicht erfüllt.

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 111 408 (1898).

<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 112 183 (1899).

<sup>3)</sup> Collegium 1908, S. 44.

<sup>4)</sup> Diese Gerbeart ist schon als eine Kombination von Aldehyd- und Weißgerbung anzusehen. D. Verf.

<sup>5)</sup> Vgl. Payne, Collegium 1906, S. 28.

Auch als Hilfsstoff bei anderen Gerbearten wird der Formaldehyd verwendet. Er wirkt selbst nicht schwellend auf die Haut, verhindert aber das Zurückgehen der durch Säuren bewirkten Schwellung. Ferner macht er die Blöße widerstandsfähiger gegen konzentrierte Gerbebrühen, von welcher Eigenschaft man bei der vegetabilischen Schnellgerbung (siehe S. 76) Gebrauch machen kann.

Was die Vorgänge bei der Aldehydgerbung betrifft, so wurde eigentlich nur von einer Seite behauptet, sie sei ein rein physikalischer Prozeß. F. K. Kopecky<sup>1)</sup> nahm an, die Aldehydgerbung sei nur ein spezieller Fall der Sämischerbung. Der Formaldehyd wirke lediglich emulgierend auf das natürliche Fett der Haut; aus dieser Fettemulsion schlage sich ein dünner Überzug auf die Hautfaser nieder, welche dadurch gegerbt werde. Diese Erklärung wurde aber durch Stiasny widerlegt, indem er zeigte, daß auch vollkommen entfettete Haut aldehydger gemacht werden kann.

Von Interesse für die Theorie der Aldehydgerbung ist naturgemäß auch das Verhalten der Gelatine gegen Formaldehyd. Hiermit hat sich als erster P. v. Schröder<sup>2)</sup> beschäftigt. Er fand, daß bei fortschreitender Einwirkung des Formaldehyds der Schmelzpunkt der Gelatine ständig steigt, bis sie schließlich unschmelzbar wird. Die Unschmelzbarkeit bzw. Durchgerbung läßt sich bei jeder Konzentration der Formaldehydlösung erreichen, die Geschwindigkeit der Durchgerbung ist der Konzentration proportional. Die unschmelzbare Gelatine ist auch in Wasser unlöslich, bei längerem Kochen damit geht sie aber allmählich in Lösung. Verdünnte, mit Formaldehyd versetzte Gelatinelösungen vermindern andauernd ihre innere Reibung, während auf Zusatz von Alaun und Chromalaun, welche ebenfalls die Gelatine zu gerben vermögen, die innere Reibung konstant bleibt. P. v. Schröder schloß aus seinen Versuchen, daß wohl die übrigen Gerbearten auf physikalischen Prozessen, bedingt durch Flächenanziehung, Adsorption und

---

<sup>1)</sup> Collegium 1907, S. 278.

<sup>2)</sup> Collegium 1901, S. 11.

osmotischen Druck, beruhen, daß aber der Aldehydgerbung eine Sonderstellung zukommt und hier chemische Prozesse wahrscheinlich sind. Auch eine chemische Verbindung zwischen Gelatine und Formaldehyd hielt er für wahrscheinlich.

Dagegen kamen Lumière und Seyewetz<sup>1)</sup> zu dem Schluß, daß Gelatine und Formaldehyd höchstens eine Additionsverbindung von konstanter Zusammensetzung bilden können. Gelatinelösungen werden durch Formaldehyd nicht gefällt, aber der Verdunstungsrückstand ist in Wasser unlöslich. Taucht man Gelatineplatten in eine Formaldehydlösung, so nehmen sie im Maximum 4 bis 4,8 Proz. auf, die Schnelligkeit der Aufnahme wächst mit der Konzentration der Lösung. Dampfförmiger Formaldehyd wird langsamer, aber in annähernd derselben maximalen Menge aufgenommen. Die gegerbte Gelatine wird durch heißes Wasser langsam zersetzt und durch wiederholte Behandlung mit heißem Wasser völlig in Lösung gebracht. Durch 15proz. Salzsäure wird sie schon in der Kälte entgerbt, und auch beim Erhitzen auf 110° wird der Formaldehyd allmählich in Freiheit gesetzt.

In Übereinstimmung hiermit fanden Meunier und Seyewetz<sup>2)</sup>, daß aldehydgares Leder zwar unmittelbar nach der Gerbung weich ist, aber beim Lagern infolge allmählicher Entgerbung hart und brüchig wird. Von anderer Seite wurde zwar diese Ansicht bestritten, von U. J. Thuau<sup>3)</sup> aber dadurch gestützt, daß er im Aldehydleder regelmäßig noch freien Formaldehyd nachweisen konnte.

In einer letzten Arbeit konstatierte L. Meunier<sup>4)</sup>, im Anschluß an seine Versuche über die Entwässerung der Haut durch Pottasche (siehe S. 26), daß bei der Gerbung mit Formaldehyd und Pottasche das Leder um so besser ausfällt, je konzentrierter die Pottaschelösung ist. Er schloß daraus, daß die Aldehydgerbung in zwei Phasen vor sich gehe. In der ersten wirkt die Pottasche entwässernd, die Fasern werden

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 35, 872 (1906).

<sup>2)</sup> Collegium 1908, S. 208.

<sup>3)</sup> Collegium 1909, S. 211.

<sup>4)</sup> Collegium 1912, S. 420.

voneinander isoliert und das Leder wird weich. In der zweiten Phase wirkt der Formaldehyd in der Weise auf die Hautfasern ein, daß er sie in dem isolierten Zustande fixiert und gegen die Einwirkung kalten Wassers unempfindlich macht.

Stiasny, der Hauptvertreter der physikalischen Gerbethorie, gab, wenn auch ungerne, für die Aldehydgerbung eine Ausnahmestellung zu. Während er bei zahlreichen Versuchen mit Hautpulver keinerlei Anhaltspunkte dafür fand, daß das Collagenmolekül chemische Reaktionen eingehen kann, ergaben die Versuche mit Formaldehyd ein anderes Resultat. Das Aufnahmevermögen des Hautpulvers gegenüber Säuren (Ameisen-, Essig-, Pikrinsäure) wurde stark vermindert, was auf ein Verschwinden basischer Gruppen hindeutet. Die schwellungshemmende Wirkung des Formaldehyds konnte nicht die Ursache sein, denn durch Zusatz von Kochsalz, das ebenfalls die Schwellung hindert, wurden die Resultate nicht wesentlich beeinflußt. Stiasny nahm zunächst an, daß eben durch die Formaldehydbehandlung die Adsorptionskraft der Haut vermindert werde. Er dachte ferner an die Bildung kolloidaler Polymerisationsprodukte des Formaldehyds. Daß solche existieren, hatte Auerbach<sup>1)</sup> gezeigt, aber Stiasny gab zu, daß man nicht berechtigt sei, ihre Bildung bei der Aldehydgerbung anzunehmen, nachdem der Formaldehyd durch Tierkohle gar nicht adsorbiert wird und das Formaldehydleder gegen heißes Wasser sehr beständig ist. Stiasny räumte daher schließlich ein, daß bei der Aldehydgerbung eine chemische Einwirkung des Formaldehyds auf die Hautfaser stattfindet.

Auch H. R. Procter<sup>2)</sup>, der früher mehr der rein physikalischen Gerbethorie zuneigte, fand es, angesichts der geringen Mengen Formaldehyd, welche zur Gerbung genügen, schwer, sich vorzustellen, daß derselbe durch bloße Umhüllung der Hautfasern gerbend wirken könne. Andererseits sei bekannt, daß die Aldehyde sich mit verschiedenen Stoffen unter Bildung unlöslicher Verbindungen vereinigen können. Wahrscheinlich

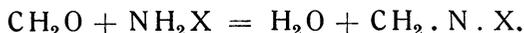
---

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 1734.

<sup>2)</sup> Collegium 1910, S. 320.

sei daher auch die Aldehydgerbung ein chemischer Vorgang. Daraus, daß ein Überschuß an Formaldehyd ein hartes und brüchiges Leder liefert, schloß er, daß die Verbindung zwischen Hautfaser und Formaldehyd nur in den oberen Schichten der Haut zustande kommt.

Was die Reaktion zwischen dem Collagenmolekül und dem Formaldehyd betrifft, so nahm M. Nierenstein<sup>1)</sup> eine Kondensation in der Art an, wie sie bei der Bildung Schiffischer Basen stattfindet, d. h. das Collagenmolekül müßte in diesem Falle eine primäre Aminogruppe enthalten:



Im Gegensatz zu den Angaben von P. v. Schröder (siehe S. 97), sowie von Lumière und Seyewetz (siehe S. 98) bezüglich aldehydgerbter Gelatine fand Nierenstein beim aldehydgaren Leder, daß es an Wasser nur einen Teil des aufgenommenen Gerbstoffs abgibt, den restlichen, chemisch gebundenen aber erst nach der Behandlung mit Schwefelsäure.

Verf. behandelte Hautpulver mit Formaldehyd in wässriger und alkoholischer Lösung und fand in beiden Fällen auch nach seiner Methode (siehe S. 28) hohe Zahlen für die W. B. Dagegen ergaben Blößenstücke, lediglich mit Formaldehyd gerbt, nur ein mangelhaftes Leder. Den Gerbevorgang glaubte Verf. wiederum in Analogie zur Sämischerbung bringen zu können, nachdem Engler und Weißberg<sup>2)</sup> die Vermutung ausgesprochen hatten, die desinfizierende Wirkung des Formaldehyds beruhe auf der intermediären Bildung von Peroxyden. Indessen ergaben Versuche keine Anhaltspunkte für einen ähnlichen Vorgang bei der Aldehydgerbung. Vor allen Dingen zeigte Benzaldehyd, der, in feiner Verteilung der Luft ausgesetzt, verhältnismäßig leicht in Benzoylsuperoxyd übergeht, und ebenso dieses letztere Superoxyd keine bzw. nur eine sehr geringe gerbende Wirkung. Verf. schloß sich daher

---

<sup>1)</sup> Collegium 1905, S. 159.

<sup>2)</sup> Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 91. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1904.

der Nierensteinschen Auffassung an, ohne dieselbe aber für endgültig bewiesen zu halten.

Gegen diese Auffassung brachte Stiasny<sup>1)</sup> folgenden Einwand vor. 2,3-Dioxybenzaldehyd ist gelb, die daraus entstehenden Schiffischen Basen sind scharlachrot. Die Haut dagegen wird durch obigen Aldehyd nur gelb gefärbt. Aber Nierenstein<sup>2)</sup> wies diesen Einwand mit der Begründung zurück, daß der Formaldehyd kein aromatischer, sondern ein aliphatischer Aldehyd sei und außerdem auch keine Hydroxylgruppen enthalte. Infolgedessen könne es zu einer Farbstoffbildung nicht kommen und das Formaldehydleder sei farblos. Eine Bestätigung seiner Theorie habe sich dadurch ergeben, daß das Formaldehydleder bei der Hydrolyse Formylderivate von Aminosäuren liefere. Nähere Mitteilungen hierüber wurden in Aussicht gestellt, sind aber bis jetzt nicht erfolgt.

### B. Chinongerbung.

Schon im Jahre 1903 hatte Verf. auf den nahen Zusammenhang zwischen den Peroxyden der Fettreihe und den Chinonen der aromatischen Reihe hingewiesen und die Vermutung ausgesprochen, daß in manchen Fällen in den Gerbmaterien Peroxyde in labiler Form, etwa in der Art des Chinhydrons, vorhanden seien. Diese Vermutung hat sich allerdings später nicht bestätigt.

Nachdem Lumière und Seyewetz (siehe S. 87f.) gefunden hatten, daß die Phenole in Gegenwart des Luftsauerstoffs die Gelatine wesentlich rascher gerben als bei Luftabschluß, setzten Meunier und Seyewetz<sup>3)</sup> diese Versuche fort, hier mögen nur diejenigen mit Hydrochinon und Chinon angeführt sein. Eine wässrige Lösung von Hydrochinon fällt die Gelatine aus ihrer Lösung, der Niederschlag löst sich aber in heißem Wasser wieder auf und der Erstarrungspunkt dieser Lösung ist gegen früher nicht geändert. Taucht man aber ein Blatt Gelatine in eine 1proz. Lösung von Hydrochinon, welche außer-

<sup>1)</sup> Collegium 1910, S. 300.

<sup>2)</sup> Collegium 1910, S. 460.

<sup>3)</sup> Collegium 1908, S. 195.

dem einige Prozent Soda enthält, und läßt bei Luftzutritt stehen, so ist die Gelatine nach einigen Tagen in heißem Wasser vollkommen unlöslich geworden.

Versetzt man 5- bis 20proz. Gelatinelösungen mit einer  $\frac{1}{2}$ proz. Chinonlösung, so tritt nur eine rötlichgelbe Färbung, aber keine Fällung ein. Läßt man aber nunmehr die Lösung erstarren, so ist die Gallerte in kochendem Wasser vollkommen unlöslich. Ebenso werden Gelatineblätter nach mehrstündigem Eintauchen in eine 0,4proz. Chinonlösung in heißem Wasser unlöslich, und eine derartig gegerbte Gelatine ist beständiger als alle sonstwie gegerbten; sie widersteht nicht nur der Einwirkung kochenden Wassers, sondern sogar verdünnten Säuren und Alkalien.

Natürlich wurde die obige Erfahrung auch auf die Haut übertragen<sup>1)</sup>, und auch hier erwies sich das Chinon als ein so vorzügliches Gerbemittel, daß das Gerbeverfahren auch durch Patente geschützt wurde<sup>2)</sup>. Man kann so verfahren, daß man auf die enthaarte Haut in Gegenwart von Alkali und bei Luftzutritt eine Lösung von Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol usw. einwirken läßt. Dasselbe Ziel läßt sich viel schneller erreichen, wenn man Lösungen des Chinons oder Chinhydrons verwendet. Beispielsweise werden 100 kg gut getrocknete Schafblöße mit einer Auflösung von 400 g Chinon in 100 Liter Wasser in einem Rührwerk behandelt; nach 5 Stunden ist der Gerbeprozess beendet. Die Haut färbt sich nacheinander rosa, violett, braun. Das erhaltene Leder ist beständiger gegen Wasser, Alkalien und Säuren als alle bisher bekannten Leder einschließlich des Chromleders; ferner zeigt es einen guten Griff und einen festen Narben, mit Anilinfarben läßt es sich besonders gut färben.

Zu erwähnen ist noch die Angabe von Meunier und Seyewetz, daß die Chinongerbung durch Alkali beschleunigt, durch Säure verhindert wird.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 146, 987 (1908).

<sup>2)</sup> Z. B. D. R.-P. Nr. 206 957 vom 30. April 1907 (Seyewetz und Meunier).

Nachdem Verf. gefunden hatte, daß die Peroxycupanon- säure nicht nur im status nascens gerbt, sondern existenz- fähig ist (siehe S. 55), lagen auch für ihn Versuche mit Chinon sehr nahe, und tatsächlich waren diese Versuche schon ab- geschlossen, als die diesbezügliche Mitteilung von Meunier und Seyewetz (siehe S. 101f.) erschien. Die Versuche hatten, in Übereinstimmung mit obiger Mitteilung, gleich zu Anfang ergeben, daß das Chinon ein ganz hervorragendes Gerbemittel ist. Sogar seine Dämpfe greifen das Collagen an, läßt man festes Chinon und trockenes Hautpulver in einer Entfernung von einigen Zentimetern liegen, so färbt sich letzteres deutlich rosa. Alkoholische Chinonlösungen gerben Hautpulver unter Braunfärbung sehr rasch bis zur W. B. 92 bis 93<sup>1)</sup>. In der restlichen Lösung läßt sich Chinhydron nachweisen, ein Teil des Chinons wird somit bei der Gerbung zu Hydrochinon reduziert. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß auf 100 Teile wasser- und aschefreies Collagen 5,1 Teile Chinon nötig sind, um das Maximum an Wasserbeständigkeit zu erzielen.

Der zur Bildung des Hydrochinons (siehe oben) nötige Wasserstoff braucht nicht unbedingt aus der Hautfaser zu stammen, G. Ciamician<sup>2)</sup> hat gefunden, daß eine alko- holische Chinonlösung unter dem Einfluß des Lichtes derart verändert wird, daß das Chinon zu Hydrochinon reduziert, der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird. Man könnte daher einwenden, daß das Hautpulver lediglich diesen Prozeß katal- ytisch beschleunige, daß die Chinongerbung in Wirklich- keit eine Aldehydgerbung sei, und daß die Färbung des Hautpulvers von kolloidalen, hochmolekularen Nebenprodukten des obigen Prozesses herrühre, welche von ihm adsorbiert wurden. Dieser Einwand erledigt sich aber dadurch, daß das Chinon auch im Dunkeln und auch in wässriger Lö- sung gerbt.

---

<sup>1)</sup> Höhere Zahlen waren mit dem betreffenden Hautpulver überhaupt nicht zu erreichen, wahrscheinlich waren die fehlenden 7 Proz. schon ab- gebautes Collagen.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. **16**, 111 (1886).

Wässrige Chinonlösungen gerben langsamer als alkoholische, weil das Wasser auf das Chinon zersetzend einwirkt (siehe S. 90). Läßt man eine wässrige Chinonlösung längere Zeit stehen, so nimmt sie eine rote Färbung an, welche allmählich in ein stumpfes, an gebrauchte Lohbrühen erinnerndes Braun übergeht. Parallel mit der Verfärbung verschwindet, wie sich durch Titration des aus Jodkalium freigemachten Jods mit Thiosulfat feststellen läßt, der aktive Sauerstoff. Licht, Luft und besonders Alkali beschleunigen den obigen Zersetzungsprozeß, geringe Mengen von Salzsäure sind ohne Einfluß, größere Mengen verzögern die Zersetzung. Das Endprodukt der Reaktion zwischen Chinon und Wasser ist ein amorpher, nahezu schwarzer, in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslicher Körper. Er wird vom Hautpulver begierig aufgenommen und auch bei der Behandlung mit heißem Alkohol festgehalten, er ist aber kein Gerbstoff, die W. B. des Hautpulvers steigt nur unbedeutend. Durch diesen Versuch war der etwaige Einwand widerlegt, daß die Haut nur die Reaktion zwischen Chinon und Wasser katalytisch beschleunige, um die kolloidalen Zersetzungsprodukte zu adsorbieren.

Es wurden auch Hautstücke mit Chinon gerberbt. Das erhaltene Chinonleder war in der Farbe dem lohgaren ähnlich. Es war zwar sehr wasserbeständig, aber Weichheit und Geschmeidigkeit ließen zu wünschen übrig. Diesem Mangel ließe sich wohl in der Praxis abhelfen, aber das chinongare Leder erscheint „leer“, es würde für den praktischen Gebrauch einer „Aufpolsterung“ bedürfen.

Was nun den chemischen Vorgang bei der Chinongerbung betrifft, so ist nicht zu bezweifeln, daß, wie bei der Sämischgerbung, der aktive Sauerstoff mit einer basischen Gruppe des Collagenmoleküls in Reaktion tritt. Dies ließ sich wiederum durch vergleichende Versuche mit Baumwolle, Seide, Wolle und Hautpulver beweisen. Die Baumwolle reduziert nur eine minimale, die Seide eine wesentlich größere Menge. Das Reduktionsvermögen des Hautpulvers war, wie auch bei der Peroxycylopanodonsäure (siehe S. 55) zwei- bis dreimal so groß wie dasjenige der Seide, die Wolle reduzierte in alkoholo-

lischer Lösung etwas weniger, in wässriger beträchtlich mehr Chinon als das Hautpulver. Die Baumwolle war bei der Chinonbehandlung rein weiß geblieben, die Seide hatte sich rötlichgrau, die Wolle hellbraun und das Hautpulver tief rotbraun gefärbt.

Auch Meunier und Seyewetz hatten bei der Chinongerbung die Bildung von Hydrochinon konstatiert und daher jene Gerbung mit der Bildung des Dianilinochinons in Beziehung gebracht. Diese letztere Reaktion wird zumeist folgendermaßen formuliert:



so daß dem Dianilinochinon die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  zukäme. Verf. wandte gegen die obige Gleichung ein, daß dabei der aktive Sauerstoff als solcher erhalten bliebe, was nicht wahrscheinlich ist, da er jedenfalls mit der Aminogruppe des Anilins reagiert. Da nun Wichelhaus<sup>1)</sup> sich schon vor langer Zeit für die Dianilinochinorformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  anstatt  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  ausgesprochen hat, so wurde eine andere Gleichung für wahrscheinlicher gehalten, nämlich



Wie die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  aufzulösen ist und wie das Chinon mit dem Collagen reagiert, soll hier nicht weiter erörtert werden<sup>2)</sup>, man stellt derartige Erörterungen am besten zurück, bis mit Sicherheit bekannt ist, welche reaktionsfähigen Gruppen das Collagenmolekül enthält.

Wenn die obige Gleichung richtig wäre, so würde sich aus dem Chinonverbrauch für das Collagen ein ungefähres Molekulargewicht von 2300 berechnen, doch ist dieser Zahl natürlich nur ein beschränkter Wert beizumessen. Wahrscheinlich verläuft die Chinongerbung nicht ganz so einfach, vielleicht ist auch eine saure Gruppe des Collagenmoleküls dabei beteiligt. Zincke und Hebebrand<sup>3)</sup> fanden bei der Reaktion zwischen Chinon und c-Aminophenol, daß außer der Amino- auch die Hydroxylgruppe angegriffen wird.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 5, 851 (1872).

<sup>2)</sup> Vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 26 (I), 328 (1913).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 226, 60 (1884).

Neuerdings haben Meunier und Seyewetz<sup>1)</sup> auch Derivate und Homologe des Chinons auf ihre Gerbewirkung geprüft, wobei als Objekt wiederum Gelatineblätter verwendet wurden. Es ergab sich, daß das Chinon, trotzdem es der stärkste aller bis jetzt bekannten Gerbstoffe ist, in sehr verdünnter Lösung die Gelatine auch nur allmählich wasserunlöslich macht. Die substituierten Chinone, wie das Chlor-, Brom- und Sulfoderivat, wirken anscheinend noch rascher als das Chinon selbst, aber nur oberflächlich, denn je rascher die Gerbewirkung, desto schwächer ist das Durchdringungsvermögen. Toluchinon gerbt schwächer als Benzochinon.

Nach der Meinung von E. O. Sommerhoff<sup>2)</sup> wird das Chinon bei der Gerbung sowohl reduziert als oxydiert; ersteres werde durch die zuerst eintretende Violettfärbung bewiesen, die Bildung eines Oxychinons durch die Braunfärbung. Das Chinon spalte die Elemente des Wassers auf und lagere in zwei getrennten Phasen Wasserstoff und Sauerstoff an verschiedenen Stellen an.

### C. Naphtolgerbung.

Im Jahre 1907 erhielt A. Weinschenk ein Patent<sup>3)</sup> auf die Gerbung mit Naphtol und Formaldehyd. Laut Patentschrift sollen die entsprechend vorbereiteten Häute zuerst mit einer  $\frac{1}{4}$ - bis  $\frac{1}{2}$ proz. Formaldehydlösung behandelt und hierauf durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Formaldehyd befreit werden. Alsdann werden sie unter Bewegung mit einer wässerigen Suspension von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol so lange behandelt, bis sie nichts mehr aufnehmen. Man kann auch in umgekehrter Reihenfolge operieren, auch kann man eine Mischung von wässriger Formaldehydlösung mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol direkt zur Gerbung verwenden.

---

<sup>1)</sup> Collegium 1914, S. 523.

<sup>2)</sup> Collegium 1914, S. 225.

<sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 184 449 vom 20. Juni 1905. In einem Zusatzpatent, D. R.-P. Nr. 185 050, wurden an Stelle von Formaldehyd Acetaldehyd und andere Aldehyde vorgeschlagen.

In einer Erläuterung seines Verfahrens wies der Erfinder<sup>1)</sup> darauf hin, daß die den pflanzlichen Gerbstoffen zugrunde liegenden Phenole zu teuer, die Naphtole dagegen billig sind. Die Wirkung des Formaldehyds sei eine doppelte, einmal mache er die Hautfaser allmählich in Wasser unlöslich und erleichtere dadurch dem Naphtol das mechanische Anhaften, in zweiter Linie wirke er aber auch chemisch, indem er sich mit dem Naphtol zu einem leimfällenden Gerbstoff verbinde. Als Beweis für die letztere Behauptung wurden einige Versuche angeführt, laut welchen eine mit Kochsalz versetzte Gelatine-lösung bestimmter Konzentration durch aufeinander folgenden Zusatz von Naphtol und Formaldehyd oder umgekehrt gefällt wird. Das  $\alpha$ -Naphtolleder ist frisch farblos, färbt sich aber allmählich durchgehend braun, so daß es von lohgarem Leder kaum zu unterscheiden ist. Das  $\beta$ -Naphtolleder ist cremefarbig und wird höchstens gelb.

Indessen sind nach A. Ricevuto<sup>2)</sup> die von Weinschenk beobachteten Fällungen lediglich als Ausflockungen von Formaldehydgelatine aufzufassen, welche eine gewisse Menge Naphtol mechanisch mit niederreißen.

Besonders wandte sich aber E. Stiasny<sup>3)</sup> gegen die Naphtolgerbung. Er stellte fest, daß Hautstücke bei dreitägiger Behandlung mit einer Aufschlammung von  $\beta$ -Naphtol nur oberflächlich angefärbt werden. Beim Auftrocknen werden sie hart und bleichig und, wieder in Wasser gebracht, beginnen sie zu faulen. Ferner verbinden sich  $\beta$ -Naphtol und Formaldehyd weder in neutraler, noch in saurer Lösung zu einem leimfällenden Gerbstoff. Schließlich erleidet aldehydgares Leder bei der Behandlung mit  $\beta$ -Naphtol keinerlei Veränderung. Stiasny kam daher zu dem Resultat, daß bei dem Weinschenkschen Verfahren nur der Formaldehyd die gerbende Wirkung ausübt, während die Naphtole lediglich als Füllmittel dienen.

---

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **31**, 549, 657 (1907); **32**, 266 (1908).

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **32**, 383 (1908).

<sup>3)</sup> Der Gerber 1907, S. 185; Chem.-Ztg. **32**, 383, 586 (1908).

Auch M. Nierenstein<sup>1)</sup> bestätigte, daß zwischen Formaldehyd und Naphtolen eine der Bildung der Oxyaurincarbon-säure (siehe später) entsprechende Kondensation nicht stattfindet.

Dagegen glaubte Verf.<sup>2)</sup>, zum mindesten dem  $\alpha$ -Naphtol eine schwache Gerbewirkung, ähnlich derjenigen des Brenzkatechins und Pyrogallols (siehe S. 86), nicht ohne weiteres absprechen zu dürfen. Wake und Ingle<sup>3)</sup> hatten gefunden, daß sich das  $\alpha$ -Naphtol wie die o- und p-Polyphenole verhält und aus Wijslösung Jod frei macht, während die m-Polyphenole, wie  $\beta$ -Naphtol, obige Lösung aufhellen. Als eine fernere Stütze dieser Ansicht glaubte Verf. betrachten zu dürfen, daß nur das  $\alpha$ -Naphtolleder sich an der Luft braun färbt, sowie, daß Stiasny seine Gegenversuche ausschließlich mit  $\beta$ -Naphtol anstellte.

Nicht ganz im Einklang mit vorstehender Annahme steht allerdings ein Befund von Meunier und Seyewetz<sup>4)</sup>, daß bei den Naphtolen unter Mitwirkung von Luft und Soda eine Gelatine gerbende Wirkung zukommt, und zwar dem  $\beta$ -Naphtol die stärkere.

Weinschenk hielt sämtliche gegen sein Verfahren vorgebrachten Einwände für nicht stichhaltig. Er berief sich auch auf praktische Versuche von Päßler, aus denen hervorging, daß Formaldehyd allein kein handelsfähiges Leder lieferte, wohl aber bei einer Nachbehandlung mit Naphtol. Indessen konnte sich das Naphtolleder nicht dauernd einbürgern.

#### D. Neradolgerbung.

Das Neradol D ist eine künstliche Nachahmung der pflanzlichen Gerbstoffe. Die Herstellung derartiger künstlicher Gerbstoffe geht in ihren Anfängen auf Baeyer zurück, welcher schon im Jahre 1872<sup>5)</sup> Pyrogallol und Gallussäure mit Form-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 31, 620 (1907); 32, 430 (1908).

<sup>2)</sup> Collegium 1910, S. 258 f.

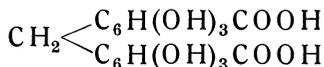
<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, I, S. 2060.

<sup>4)</sup> Collegium 1908, S. 197.

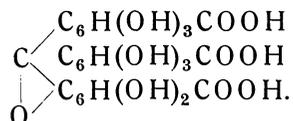
<sup>5)</sup> Berl. Ber. 5, 280, 1096 (1872).

aldehyd kondensierte. Im ersteren Falle erhielt er außer einem wasserunlöslichen auch einen amorphen, wasserlöslichen Körper, der „Leim fällt und sich auch sonst wie Tannin verhält“.

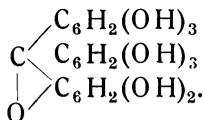
Der wasserunlösliche Körper ist, wie später N. Caro<sup>1)</sup> feststellte, Methylendipyrogallol bzw. Hexaoxydiphenylmethan  $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \end{cases}$ . Aus Gallussäure und Formaldehyd erhielt Caro die wasserunlösliche Methylendigallussäure (Hexaoxydiphenylmethandicarbonsäure)



und die wasserlösliche Hexaoxyaurintricarbonsäure



Diese Studien nahmen im Jahre 1905 M. Nierenstein<sup>2)</sup> und E. Stiasny<sup>3)</sup> wieder auf. Ersterer gab dem von Baeyer erhaltenen tanninartigen Körper, analog der Hexaoxyaurintricarbonsäure die folgende Formel:



Er hielt zunächst die Gruppe CO für die „tannophore“ Gruppe des Moleküls, welche sowohl die leimfällende als die gerbende Eigenschaft bedingt; bezüglich seiner späteren Resultate vgl. S. 63 u. 82.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. **25**, 946f. (1892); vgl. auch L. Kahl, Berl. Ber. **31**, 144 (1898). Aus Formaldehyd und Gallussäure erhielten Möhlau und Kahl [Berl. Ber. **31**, 266 (1898)] sogar vier verschiedene Kondensationsprodukte, zwei kristallinische und zwei amorphe.

<sup>2)</sup> Collegium 1905, S. 221.

<sup>3)</sup> Der Gerber 1905, S. 233.

Stiasny befaßte sich mehr mit der Einwirkung des Formaldehyds auf die pflanzlichen Gerbstoffe (siehe S. 64) und äußerte andererseits schon im Jahre 1905 die Vermutung, daß es auf dem Wege der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd gelingen werde, künstliche Gerbstoffe synthetisch darzustellen. Aber es dauerte noch längere Zeit, bis ihm dies tatsächlich gelang. Erst im Jahre 1913 erhielt er ein Patent<sup>1)</sup> mit folgendem hauptsächlichen Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gerbender Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß Phenole oder Phenolsulfosäuren oder Gemische von Phenolen und Phenolsulfosäuren mit Formaldehyd bzw. Formaldehyd entwickelnden Stoffen und Schwefelsäure bzw. substituierten Schwefelsäuren in solchen Mengen, so lange und unter derartig milden Bedingungen, insbesondere unter Vermeidung allzu lebhafter Wärmeentwicklung, zur Reaktion gebracht werden, daß ganz oder doch im wesentlichen in Wasser lösliche Produkte erhalten werden.

Im besonderen werden Kresole mit Schwefelsäure einige Stunden auf 100 bis 120° erhitzt; der erkalteten Masse wird unter Umrühren Formaldehyd — 1 Molekül auf 2 Moleküle Phenol — zugesetzt und dann die überschüssige Schwefelsäure neutralisiert.

So hergestellte Produkte nennt Stiasny<sup>2)</sup> allgemein Syntane. Ihre Herstellung übernahm die Badische Anilin- und Sodafabrik. Sie bringt bis jetzt ein Produkt unter dem Namen Neradol D in den Handel; es ist teigförmig und erinnert in seinem Aussehen an pflanzliche Gerbextrakte. In Wasser ist es leicht löslich, und die Lösung gibt die meisten Gerbstoffreaktionen, z. B. mit Eisensalzen eine blauschwarze Färbung, mit Leimlösung und Bleiacetat Fällungen. Dagegen gibt die Lösung, im Gegensatz zu den pflanzlichen Gerbstoffen, auch die Reaktion Procter-Hirst (siehe S. 95), d. h. eine Fällung mit salzsaurem Anilin.

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 262 558 vom 12. September 1911.

<sup>2)</sup> Collegium 1913, S. 139, 165, 320, 429.

Zur Unterscheidung von Neradol D und Ligninextrakten gibt Stiasny folgende Reaktion an: 10 ccm einer etwa 5proz. Lösung werden mit 1 bis 2 Tropfen einer 1proz. Alaunlösung und etwa 5 g festen Ammoniumacetats kräftig durchgeschüttelt. Bei reinem Neradol D bleibt die Lösung auch nach 24stündigem Stehen klar, bei Ligninextrakt entsteht eine flockige Fällung. Die Haut wird durch Neradol D in ein rein weißes Leder übergeführt, das aber noch der Fällung bedarf, so daß das Neradol D entweder nur zum Angerben, oder im Gemisch mit Gerbextrakten verwendet wird. Auf letztere soll es eine bleichende und auf ihre schwer löslichen Bestandteile eine lösende Wirkung ausüben.

Naturgemäß hat das Erscheinen des ersten künstlichen Gerbstoffs großes Aufsehen hervorgerufen. Vom volkswirtschaftlichen Standpunkte kann man derartige Surrogate nur begrüßen, wenn man bedenkt, daß z. B. in Frankreich jährlich 14 000 ha Kastanienwald der Extraktindustrie zum Opfer fallen und daß die argentinischen Quebrachowälder auch nicht unerschöpflich sind. Andererseits ist es verständlich, daß die Kreise der Extraktindustrie, eine Konkurrenz befürchtend, sich dem neuen Gerbstoff feindlich gegenüberstellten und ihn in jeder Richtung bemängelten, ihre Einwände gipfelten in der Behauptung, daß das Neradol die Haut nicht gerbe, sondern auflöse. In streng sachlichen Erwiderungen wies Stiasny<sup>1)</sup> die verschiedenen Angriffe zurück und rief die Praxis als entscheidende Instanz an. Es mag daher noch das Urteil eines erfahrenen Praktikers, W. Eitner<sup>2)</sup>, angeführt sein: Das Neradol D ist kein eigentlicher Gerbstoff, das Neradolleder gleicht einigermaßen dem Formalinleder, es wird nach dem Trocknen hornig, durch Stollen läßt es sich aber wieder weich machen und bleibt dann, im Gegensatz zum alaungaren Leder, auch bei nochmaliger Waschung weich. Das Neradol D ist geeignet zum Angerben und zur gemischten Gerbung, aber nicht mit sulfitierten Extrakten. Zum Bleichen von Extrakten

---

<sup>1)</sup> Collegium 1913, S. 528, 597.

<sup>2)</sup> Der Gerber 1913; vgl. Collegium 1913, S. 441.

ist es nicht geeignet, wohl aber, trotzdem es selber lichtempfindlich ist, zum Aufhellen dunkler Leder.

Daß das Neradol ein brauchbares Gerbstoffsurrogat ist, aber an Wirkung die pflanzlichen Gerbstoffe nicht erreicht, wird auch durch interessante biologische Versuche von R. Kober<sup>1)</sup> wahrscheinlich gemacht. Er kommt zu dem Resultat, daß die Gerbekraft proportional der agglutinierenden Einwirkung auf die Blutkörperchen und daß diese letztere Wirkung beim Neradol D wesentlich geringer ist als beim Galläpfeltannin.

Auch durch bloße Kondensation von Phenolsulfosäuren und Kresolsulfosäuren ohne Formaldehyd lassen sich Gerbmittel herstellen<sup>2)</sup>, wenn man diese Sulfosäuren unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck für sich oder unter Zusatz von kondensationsbefördernden Mitteln erhitzt. Die Produkte sind dicke, amorphe, in Wasser leicht lösliche Körper.

Schließlich wollen Röhm und Haas<sup>3)</sup> bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd die Schwefelsäure durch neutrale Sulfite ersetzen.

---

## VI. Mineralgerbung.

Es wurde in der Einleitung erwähnt, daß die Alaungerbung schon Jahrhunderte alt ist. Andererseits war der Alaun bis vor einigen 30 Jahren das einzige, in technischem Maßstabe verwendete mineralische Gerbmittel. Umsonst hatte sich Knapp bemüht, die den Tonerdesalzen am nächsten stehenden Eisenoxydsalze in die praktische Gerberei einzuführen, erst vor einigen Jahren wurden diese Versuche erneut aufgenommen. Dagegen hat sich die Gerbung mit Chromoxydsalzen in den letzten drei Jahrzehnten eine ständig steigende praktische Bedeutung errungen. Noch einer Reihe weiterer Oxyde kommt

---

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Pharm. Ges. 24, 470 (1914).

<sup>2)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 260 379, 266 124, 266 139.

<sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 265 855, 265 915.

eine Gerbewirkung zu, und wenn die betreffenden Versuche auch nicht zur praktischen Anwendung gediehen sind, so haben sie doch teilweise wissenschaftliches Interesse und sollen daher ebenfalls kurz erwähnt werden.

#### A. Tonerdegerbung.

Diese Gerbemethode ist den Praktikern unter dem Namen Weißgerberei besser bekannt. Als Gerbemittel dient noch heute hauptsächlich der Alaun, und zwar stets in Kombination mit Kochsalz. Das Verfahren ist sehr einfach, in manchen Fällen der Pelzgerberei wird die nasse Haut auf der Fleischseite direkt mit einem Gemisch von Alaun und Kochsalz eingestreut, worauf die Häute zusammengerollt oder aufeinander geschichtet werden. Die Salze lösen sich in dem Quellwasser der Haut, vermehrt um das Kristallwasser des Alauns, auf, und diese Gerbbrühe dringt in das Innere der Haut ein. In anderen Fällen werden die Häute wiederholt in eine mäßig konzentrierte Lösung von Alaun und Kochsalz eingetaucht. Die mit dem Gerbstoff imprägnierten und getrockneten Häute sind aber noch lange kein marktfähiges Leder, sie sind vielmehr ziemlich hart und steif und bedürfen einer energischen mechanischen Bearbeitung — heute zumeist durch Stollmaschinen —, bis sie genügend weich und geschmeidig sind. Auch dann haben sie noch den Nachteil einer sehr geringen Wasserbeständigkeit; wirft man sie in Wasser, so entzieht ihnen dieses den Gerbstoff und führt sie nahezu in den Zustand der Rohhaut zurück. Erst durch längeres Lagern wird die Verbindung zwischen der Hautfaser und einem gewissen Teile des Gerbstoffs eine innigere, so daß dieser Teil auch beim Waschen festgehalten wird. Aus diesem Grunde wird die Tonerdegerbung häufig noch mit einer anderen Gerbeart kombiniert, z. B. enthält bei der Glacégerberei die sogenannte „Nahrung“ außer Alaun und Salz auch noch Weizenmehl und Eigelb.

Was die Vorgänge bei der Tonerdegerbung betrifft, so äußerte schon Berzelius die Meinung, daß die Haut ein basisches Aluminiumsulfat aufnehme. Andererseits war vor Knapps Zeiten auch die Ansicht verbreitet, daß aus

Alaun und Kochsalz durch doppelte Umsetzung Natriumsulfat und Aluminiumchlorid entstehen, daß letzteres durch die Hautfaser zerlegt werde und daß das weißgare Leder als ein Salz Hautfaser-Tonerde anzusprechen sei.

Knapp<sup>1)</sup> hielt diese beiden Ansichten für falsch und glaubte, eine Umsetzung der Salze finde nicht statt, der Alaun werde als solcher aufgenommen und diese Aufnahme durch das Kochsalz beschleunigt. Die garmachenden Bestandteile der Nahrung (siehe oben) seien der Kleber des Mehls in Verbindung mit Tonerde und das Fett des Eigelbs. Knapp hatte nämlich gefunden, daß die tierische Haut auch feste Körper aufnehmen kann, sofern dieselben nicht körnig, derb oder kristallinisch sind, sondern die Form eines lockeren, zarten, aufgequollenen Niederschlags haben.

Nach Reimer<sup>2)</sup> ist die Wirkung des Alauns eine mehrfache, er wirkt einmal als Säure, zweitens als Gerbstoff und drittens durch seine adstringierenden und fäulniswidrigen Eigenschaften. Er erleidet bei der Gerbung stets eine Spaltung in schwefelsaures Kali, welches in der Flüssigkeit verbleibt, und schwefelsaure Tonerde, welche in verschiedener Form sich mit der Hautfaser verbindet. Bei vollständiger Abwesenheit von Kalk und mäßigem Überschuß von Kochsalz wird neutrales Aluminiumsulfat auf der Haut niedergeschlagen. Mit steigendem Kalkgehalt der Haut und steigendem Kochsalzüberschuß wird das fixierte Salz immer basischer. Das Kochsalz befördert die Endosmose und daher die Ausscheidung der am Gerbeprozess nicht beteiligten Verbindungen, des Kaliumsulfats und der Schwefelsäure, deren schwellende Wirkung es noch aufhebt.

Daß das teure Kaliumsulfat von der Haut nicht aufgenommen wird und daher für den Gerbeprozess wertlos ist, wird bestätigt durch seine Anreicherung in den gebrauchten Gerbebrühen, sowie dadurch, daß sich der Alaun ohne Nachteil durch schwefelsaure oder essigsäure Tonerde ersetzen läßt. Was die Wirkung des Kochsalzes betrifft, so glaubt Körner,

---

<sup>1)</sup> Dingl. pol. Journ. **181**, 311 (1866).

<sup>2)</sup> Dingl. pol. Journ. **205**, 253 (1872); **258**, 457 (1885).

daß es einfach wasserentziehend wirke und dadurch die Gerbung beschleunige.

W. Eitner<sup>1)</sup> äußerte die Ansicht, daß bei der Alaungerbung ein basisches Salz,  $3 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , ausgewaschen werde, während die Haut ein saures Salz absorbiere. Dagegen wandte sich M. Philip<sup>2)</sup>. Er behandelte Hautpulver mit einer 2proz. Aluminiumsulfatlösung und fand für das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$  vorher 7,12 : 100, nachher 5 : 100, folglich muß ein basisches Salz aufgenommen worden sein<sup>3)</sup>.

Aber mit Recht wies H. R. Procter<sup>4)</sup> darauf hin, daß derartige Diskussionen wertlos sind, weil das obige Verhältnis mit den Versuchsbedingungen schwankt. Auch die Wolle wird öfters mit Alaun gebeizt, und hier hatte Havrez schon im Jahre 1872 festgestellt, daß aus verdünnten Alaunlösungen ein stark basisches, aus konzentrierten ein stark saures Aluminiumsulfat aufgenommen wird. G. v. Georgievies<sup>5)</sup> fand dies bestätigt, und es gelang ihm, unter bestimmten Bedingungen auch ein gerade neutrales Aluminiumsulfat von der Wolle absorbieren zu lassen. Stiasny<sup>6)</sup> fand auch bei Versuchen mit Hautpulver dasselbe Resultat wie Havrez. Jedenfalls hat er, auch wenn er es nicht ausdrücklich angibt, aus diesem Resultat auch denselben Schluß gezogen, wie v. Georgievies bei der Wolle, nämlich: Die Haut hat keinerlei „Zerlegungsvermögen“ für Salze, die Zerlegung besorgt vielmehr schon das Wasser, und die Haut hat nur für die Produkte der Hydrolyse, Tonerde und Schwefelsäure, ein verschiedenes Adsorptionsvermögen.

Aus einigen Arbeiten über die Alaungerbung der Gelatine muß man den Schluß ziehen, daß hier aus der Alaunlösung letzten Endes nur Tonerde aufgenommen wird und daß die

---

<sup>1)</sup> Der Gerber 1896, S. 14; 1900, S. 71.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 680 (1897).

<sup>3)</sup> Für  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  berechnet sich obiges Verhältnis zu 42,5 : 100, also war die Gerbeflüssigkeit stark sauer. D. Verf.

<sup>4)</sup> Collegium 1911, S. 44.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. **8**, 122 (1895).

<sup>6)</sup> Collegium 1908, S. 340.

alaungare Gelatine wasserbeständiger ist als das alaungare Leder. Lumière und Seyewetz<sup>1)</sup> fanden, daß Tonerdesalze in heißen Gelatinelösungen keine Fällung hervorrufen, daß jedoch beim Abkühlen Gelatinierung eintritt, daß die Ausscheidung in heißem Wasser nicht mehr löslich ist und trotz energischen Auswaschens eine beträchtliche Menge Tonerde enthält. Diese bewirkt eine Erhöhung des Erstarrungspunktes, im Maximum nimmt die Gelatine 3,6 Proz. davon auf, gleichgültig, an welche Säure die Tonerde gebunden war. Lumière und Seyewetz sind daher geneigt, an eine chemische Bindung zwischen Gelatine und Tonerde zu glauben. Auch Lüppecramer<sup>2)</sup> gibt an, daß sich aus einer mit Alaun behandelten Gelatine die Schwefelsäure vollständig auswaschen läßt, aber das Produkt der Gerbung hält er für eine Adsorptionsverbindung.

Verf. definierte (1903) das alaungare Leder als eine salzartige Verbindung, bei welcher die Haut vorwiegend die Rolle der Säure spielt, indem sie sich mit der Tonerde chemisch verbindet. Gleichzeitig fungiert sie aber auch als Base, indem sie außer der Tonerde auch eine gewisse Menge Schwefelsäure aufnimmt, die derjenigen der Tonerde nicht äquivalent zu sein braucht. Daß das alaungare Leder nicht wasserbeständig ist, wurde der fehlenden Oxydation der Hautfaser (siehe S. 39) zugeschrieben. Zur Stütze dieser Anschauung wurde hauptsächlich angeführt, daß C. Paal nicht nur im Glutinpepton eine Carboxylgruppe einwandfrei nachgewiesen hat (siehe S. 14), sondern daß er auch eine Doppelverbindung des Albuminpeptons mit Bleisulfat darstellen konnte<sup>3)</sup>. Die Wasserlöslichkeit dieser Verbindung beweist eine vorausgegangene Spaltung des Bleisulfats, deren Ursache in diesem Falle eine Hydrolyse nicht sein kann.

Man könnte versucht sein, als eine weitere Stütze der obigen chemischen Auffassung eine Arbeit von Procter und Law<sup>4)</sup> zu zitieren, welche konstatierten, daß beim Hinein-

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 35, 676 (1906).

<sup>2)</sup> Kolloid-Zeitschr. 1, 353; 2, 171 (1907).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 27, 1827 (1894).

<sup>4)</sup> Collegium 1909, S. 199.

diffundieren einer Alaunlösung in Gelatinegallerten die Schwefelsäure dem basischen Bestandteil vorseilt, und daraus schlossen, daß die Säure und die kolloidale Base unabhängig voneinander von der „amorphen“ Gelatine oder Hautfaser aufgenommen werden, doch nimmt Procter gemäß einer späteren Mitteilung<sup>1)</sup> an, daß nur die Säure chemisch gebunden, das basische Salz dagegen adsorbiert wird. Außerdem sei nur ein Teil des Leders alaungar, für einen anderen Teil komme auch die kombinierte Wirkung von Säure und Salz (siehe S. 26f.) in Betracht, welche den Einzelfasern Wasser entziehen und sie dadurch vor dem Zusammenkleben beim Trocknen schützen. Bei der Einwirkung von Wasser wird das Salz entfernt und dadurch die schwellende Wirkung der Säure ausgelöst, ferner wird ein beträchtlicher Teil des aufgenommenen Aluminiumsalzes unter Zurücklassung eines dauernd hydrolysierten basischen Anteiles gelöst, so daß das ausgewaschene Leder zwar hart und hornig auftritt, jedoch nicht vollständig in den Zustand ungegerbter Rohhaut zurückverwandelt wird.

Speziell gegen den Satz von der fehlenden Oxydation (siehe S. 39) wendet Stiasny die Resultate eines interessanten Versuchs ein. Von einer Schafblöße wurde die eine Hälfte mit Wasserstoffsperoxyd behandelt, dann wurden beide Hälften glacégar gemacht. Das Leder aus der oxydierten Hälfte enthielt ebensoviel nicht auswaschbare Tonerde als dasjenige aus der nicht oxydierten.

Es ist zuzugeben, daß der aktive Sauerstoff nicht unter allen Umständen gleich günstig wirkt. Derjenige des Wasserstoffsperoxyds ist aus dem Grunde unwirksam, weil er nicht im Molekül des Gerbstoffs enthalten ist. Aber auch dies genügt nicht immer, z. B. enthält die Chromsäure auch aktiven Sauerstoff, sie wird auch von der Haut aufgenommen und ist doch kein Gerbstoff.

Daß die Tonerdegerbung ein Analogon der Chromgerbung ist, kann nicht zweifelhaft sein, und so erklärte Verf. später (1909) den Vorgang nicht mehr als eine reine Salzbildung,

---

<sup>1)</sup> Collegium 1911, S. 44.

sondern als eine durch Kondensationsprozesse veranlaßte Komplexbildung. Daß die Tonerde weniger Neigung zur Komplexbildung hat als das Chromoxyd, ist wiederum sicher, und dies wurde als Grund für die mangelhafte Wasserbeständigkeit des weißgaren Leders betrachtet.

### B. Chromgerbung.

Salze des Chroms wurden zuerst von Cavalin im Jahre 1853 zum Gerben verwendet, und zwar saure Chromate in Verbindung mit Tonerde- und reduzierend wirkenden Eisenoxydsalzen. Knapp nahm den Gedanken auf und schrieb im Jahre 1858 wörtlich: „Die saure Reaktion der Eisensalze und Chromsalze bedingt selbst bei dünnen Häuten ein allzu steifes, besonders dem Narbenbruch unterworfenen Leder. Versetzt man aber die salzsaure Lösung des Eisen- oder Chromoxyds mit so viel Soda oder Natron, als sie verträgt, ohne einen bleibenden Niederschlag zu bilden, so wird die Verbindung des Oxyds auf diese Art leichter und reichlicher auf die Haut niedergeschlagen.“ Hiermit hat Knapp das Prinzip des heutigen Einbad-Chromgerbverfahrens restlos ausgesprochen und es ist nur zu bedauern, daß er, wahrscheinlich wegen des billigeren Preises der Eisensalze, sich in erster Linie die Erzeugung eines brauchbaren Eisenleders zum Ziele setzte.

Nach Knapp war es hauptsächlich Heinzerling<sup>1)</sup>, welcher die Chromgerbung einzuführen suchte. Er benutzte sowohl Bichromate als Chromoxydsalze und kombinierte dieselben mit einer ganzen Anzahl anderer Chemikalien. Bei den Bichromaten schenkte er aber der Reduktion der Chromsäure zu wenig Aufmerksamkeit, und so blieb die Erfindung des Zweibadchromgerbverfahrens einem Amerikaner Schultz<sup>2)</sup> vorbehalten. Das Prinzip dieses Verfahrens ist sehr einfach: die Häute werden mit einer angesäuerten Lösung von Kalium-

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 5298, 10 665, 14 769.

<sup>2)</sup> Amer. Pat. Nr. 291 784/85 (1884).

bichromat getränkt und alsdann die Chromsäure auf der Hautfaser durch ein Bad von Natriumthiosulfat reduziert, wobei die tiefgelbe Farbe der chromierten Haut in Blaugrün übergeht. Zu diesem, dem sogenannten Zweibadverfahren, kam dann im Jahre 1893, ebenfalls als amerikanische Erfindung, deren Prinzip aber, wie oben erwähnt, schon viel früher von Knapp angegeben worden war, das Einbadverfahren von Dennis<sup>1)</sup>. Von Amerika aus verbreitete sich dann die Chromgerbung über alle Kulturstaaten. Das Chromleder unterscheidet sich von dem lohgaren Leder durch eine höhere Wasserbeständigkeit und eine viel kürzere Gerbedauer. Ferner nimmt die Trockensubstanz der Blöße bei der Chromgerbung nur wenig an Gewicht zu, das Chromleder wird daher nicht, wie das lohgare, nach Gewicht, sondern nach Maß gehandelt. Seine hauptsächliche Verwendung findet es als Schuhoberleder, als Sohlleder ist es nicht geeignet.

Im Grunde laufen das Zwei- und das Einbadverfahren auf dasselbe hinaus, in beiden Fällen sind es Salze des Chromoxyds, welche letzten Endes die Gerbung bewirken. Man sollte daher glauben, daß das Einbadverfahren als das einfachere und billigere das Zweibadverfahren allmählich verdrängt hätte. Aber die Produkte sind praktisch doch nicht ganz dieselben, es soll hier nur auf einen Unterschied hingewiesen werden, darin bestehend, daß beim Zweibadverfahren infolge Einwirkung der Säure auf das Thiosulfat als Nebenprodukt auch Schwefel entsteht, der vom Leder aufgenommen wird und ihm eine besondere Weichheit und Hitzebeständigkeit verleiht, Eigenschaften, die hauptsächlich bei dem Leder für Autobereifung geschätzt werden. Das Zweibadleder wurde daher durch das Einbadleder zwar zurückgedrängt, aber nicht verdrängt.

#### Zweibadverfahren.

Es mögen wiederum einige Versuche über das Verhalten der Gelatine gegen Chromsäure vorausgeschickt sein. Lumière und Seyewetz<sup>2)</sup> fanden, daß mit Kalium-

<sup>1)</sup> Amer. Pat. Nr. 495 028.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 33, 1032, 1040 (1905).

bichromat behandelte Gelatine unter dem Einfluß des Lichtes in Wasser unlöslich, d. h. gegerbt wird. Die gegerbte Gelatine enthielt Chromoxyd und neutrales Kaliumchromat. Der Gehalt an Chromoxyd wuchs mit der Dauer der Belichtung. Als das Kaliumbichromat durch Chromsäure ersetzt wurde, ging die Reduktion wesentlich rascher vor sich.

Heal und Procter<sup>1)</sup> konstatierten, daß Kaliumbichromat von der Blöße gar nicht aufgenommen wird, dagegen die durch Salzsäure freigemachte Chromsäure rasch und vollständig. Nach Procter und Hamer<sup>2)</sup> wird die Aufnahme des Bichromats durch die Gegenwart von Kochsalz begünstigt, es wirkt aber nicht gerbend und eine Reduktion durch die Hautsubstanz erfolgt nur bei Belichtung.

Körner nahm an, daß das Kaliumbichromat wie ein Gemisch von neutralem Kaliumchromat und freier Chromsäure wirke und daß die Diffusion der letzteren durch die Anwesenheit des Salzes „mit gleichem Ton“ beschleunigt werde.

Stiasny<sup>3)</sup> fand, daß Hautpulver nur eine ganz geringe Menge neutrales Kaliumchromat, dagegen beträchtlich mehr Kaliumbichromat aufnimmt. Im letzteren Falle enthält die zurückbleibende Flüssigkeit neutrales Kaliumchromat, es findet also eine Hydrolyse und eine Adsorption der hydrolytisch abgespaltenen Chromsäure statt. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Aufnahme der Chromsäure ganz beträchtlich beschleunigt, aber nur bis zu einer gewissen Grenze, welche ungefähr bei dem in der Praxis angewendeten Verhältnis: 5 Proz. Bichromat und 2,5 Proz. Salzsäure (bezogen auf das Blößen-gewicht) liegt. Ein Zusatz von Salz zu dem Kaliumbichromat-Salzsäuregemisch erniedrigt in allen Fällen die Aufnahme der Chromsäure, wobei die Natur des Kations von geringer, diejenige

---

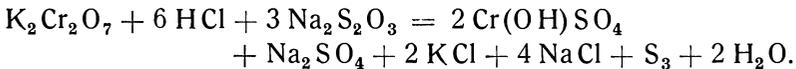
<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **14**, 248 (1895).

<sup>2)</sup> Collegium 1901, S. 6.

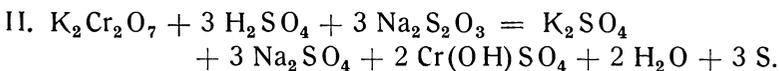
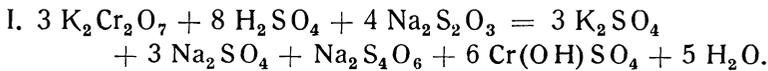
<sup>3)</sup> Vgl. die Fußnote S. 16, ferner: Beitrag zur Theorie der Chromgerbung, Der Gerber **28**, 121 (1902); Zur Chemie der Chromgerbung, Collegium 1908, S. 337. Stiasny und Das, Die Einwirkung von Natriumthio-sulfat auf ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Ein Beitrag zur Chemie der Zweibadchromgerbung. Collegium 1912, S. 461.

des Anions von ausschlaggebender Bedeutung ist. Natriumchlorid, -nitrat und -acetat ergaben, in äquivalenter Menge verwendet, ungefähr dieselbe, Natriumsulfat eine wesentlich größere Verminderung der Chromsäureaufnahme.

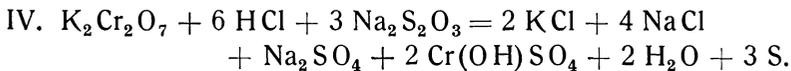
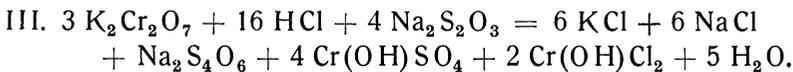
Stiasny stellte ferner fest, daß, auch wenn beide Bäder Salzsäure enthalten, trotzdem bei der Reduktion nur ganz wenig Chromichlorid, dagegen in der Hauptsache Chromisulfat entsteht. Er erklärte dies dadurch, daß das basische Sulfat gegenüber dem basischen Chlorid einen stärkeren Kolloidcharakter, bzw. eine geringere Löslichkeit zeige und daher von der Haut lieber aufgenommen werde. Er stellte zunächst die folgende Gleichung auf:



Später fand er, daß in Wirklichkeit viel weniger Schwefel gebildet wird, als der obigen Gleichung entsprechen würde. Bei Anwendung von Schwefelsäure spielt sich der Vorgang in der Hauptsache in zwei nebeneinander verlaufenden Reaktionen ab, deren relativer Anteil von den Versuchsbedingungen abhängig ist:

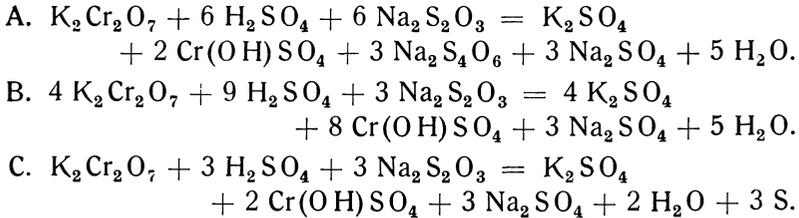


Bei Anwendung von Salzsäure sind diese Gleichungen folgendermaßen abzuändern:



Die Bildung des basischen Chromichlorids gemäß Gleichung III wird verhindert durch die Gegenwart des gemäß Gleichung IV entstehenden Natriumsulfats.

In seiner letzten Arbeit konnte Stiasny den komplexen Vorgang der Zweibadgerbung in drei Einzelreaktionen auflösen:



Die entstandenen Schwefelmengen sind nur gering und entziehen sich dadurch der unmittelbaren Beobachtung, daß sie zum größeren Teil im status nascens mit Tetrathionaten unter Bildung von Pentathionaten reagieren, zum geringeren Teil kolloidal gelöst bleiben. Wahrscheinlich entsteht aber außerdem Schwefel durch direkte Einwirkung der Säure auf überschüssiges Thiosulfat. Seine Menge wird daher um so geringer sein, je sorgfältiger ein Überschuß von Säure und Thiosulfat vermieden wird.

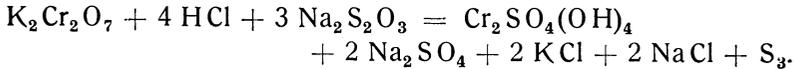
Zu der Annahme Stiasnys, daß das eigentliche gerbende Agens das basische Chromisulfat  $\text{Cr(OH)SO}_4$  sei, hatten auch Versuche von Richards und Bonnet<sup>1)</sup> beigetragen. Sie schüttelten die wässrige Lösung des grünen Chromisulfats mit Alkoholäther aus, lösten den grünen Verdunstungsrückstand in Wasser, zogen diese Lösung wiederum mit Alkoholäther aus und wiederholten dies zwölfmal. Der Verdunstungsrückstand hatte nunmehr die Zusammensetzung  $\text{Cr(OH)SO}_4$ , welche sich bei Fortsetzung der obigen Behandlung nicht mehr änderte. Ein noch basischeres Salz,  $\text{Cr}_5(\text{OH})_7(\text{SO}_4)_4$ , erhielten sie allerdings, als sie die wässrige Lösung des grünen Chromisulfats mit frisch gefälltem Chromhydroxyd sättigten.

Von der Ansicht ausgehend, daß das entstehende Chromisalz um so reichlicher und um so rascher von der Haut aufgenommen werde, je basischer es ist, nimmt E. Giusiana<sup>2)</sup> sogar im zweiten Bade die Bildung eines Chromisulfats an,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 1904, S. 29.

<sup>2)</sup> Collegium 1911, S. 33.

bei dem nur noch ein Drittel der Chromivalenzen durch Schwefelsäure abgesättigt ist:



Verf. fand bestätigt, daß die Chromsäure für sich allein kein Gerbstoff ist; Hautpulver erhöhte bei bloßer Behandlung mit Chromsäure seine W. B. nicht, wohl aber stieg dieselbe auf 27,5 als chromsäurehaltiges, trockenes Hautpulver 5 Tage an der Luft liegen gelassen wurde (siehe S. 119f.). In der Praxis des Zweibadverfahrens kann aber eine derartige Reduktion der Chromsäure deshalb nicht in Betracht kommen, weil schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit das viel energischer reduzierende Thiosulfat in Wirkung tritt.

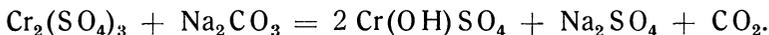
Aber wenn die Chromsäure auch nicht gerbt, so hat sie doch eine chemische Verwandtschaft zum Collagen. Von Filtrierpapier und Baumwolle wird sie überhaupt nicht aufgenommen, Seide, Wolle und Hautpulver halten einen gewissen Prozentsatz auch beim Auswaschen mit heißem Wasser fest, und zwar die beiden letzteren wiederum mehr als doppelt soviel als die Seide. Neutrales Kaliumchromat wird bei derselben Versuchsanordnung in keinem Falle aufgenommen. Somit ist von der Chromsäure die saure, vom Collagen die basische Funktion (einer stickstoffhaltigen Gruppe) notwendig, und dies spricht dafür, daß die erste Phase der Verbindung eine Salzbildung ist. Diese Salzbildung geht, wie durch weitere Versuche gezeigt werden konnte, nur sehr langsam vor sich, und es folgt ihr eine Reduktion der Chromsäure, bzw. eine Oxydation des Collagens, wobei der aktive Sauerstoff der Chromsäure, welche ja nicht nur eine Säure, sondern auch ein Peroxyd ist, sukzessive verschwindet. Durch das Licht werden beide Reaktionen sehr stark beschleunigt.

Um ein Analogon zu haben, wurde das Verhalten des Anilins gegen Chromsäure etwas näher untersucht. Mischt man berechnete Mengen beider Substanzen in Eisessiglösung, so scheidet sich chromsaures Anilin in gelben Kriställchen ab. Das Salz ist aber sehr unbeständig, schon während der

Isolierung und noch mehr beim Lagern färbt es sich grünlich-schwarz. Behandelt man es nunmehr mit Wasser, so geht der größere Teil mit gelber Farbe in Lösung, im Rückstand bleibt ein schwarzes amorphes Pulver. Das zuerst vollkommen klare, gelbe Filtrat trübt sich bald unter weiterer Abscheidung von Anilinschwarz. Letzteres muß aus dem chromsauren Anilin entstanden sein, und da das Anilin nur eine basische Gruppe enthält, so muß man annehmen, daß diese Gruppe zunächst durch die saure Hydroxylgruppe der Chromsäure neutralisiert und alsdann durch das aktive Sauerstoffatom oxydiert wird. Daraus wäre zu schließen, daß auch beim Collagenmolekül eine und dieselbe basische Gruppe durch die Chromsäure zuerst neutralisiert und dann oxydiert wird. Aber, wie schon oben erwähnt, kommt diese Reaktion beim Zweibadverfahren nicht über das Anfangsstadium hinaus und daher praktisch nicht in Betracht. Vielmehr fungiert als Gerbstoff das bei der Reduktion der Chromsäure entstehende Chromisalz, und es muß zugegeben werden, daß bei der Chromgerbung eine Mitwirkung aktiven Sauerstoffs nicht stattfindet.

#### Einbadverfahren.

Als Gerbemittel dient noch heute vielfach der Chromalaun,  $\text{SO}_4 = \text{Cr}-\text{SO}_4-\text{K} + 12 \text{H}_2\text{O}$ , trotzdem dabei das teure Kaliumsulfat verloren geht. Es wird allerdings auch eine Anzahl anderer, auch organischer Chromisalze verwendet, die aber zumeist amorph und manchmal feucht sind, so daß der Chromalaun den Vorteil der bequemen Dosierung voraus hat. Zu seiner wässrigen Lösung setzt man Soda so lange, als der entstehende Niederschlag sich beim Umrühren wieder auflöst. Wenn man also mit Stiasny (siehe S. 121f.) ein Chromoxysulfat  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  als eigentlichen Gerbstoff annimmt, so hätte man folgende Reaktion:

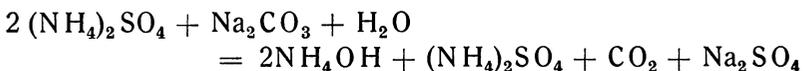


In Wirklichkeit verwendet man weniger Soda, weil schon früher ein bleibender Niederschlag eintritt. Mit dieser Gerbeflüssigkeit werden die Häute so lange behandelt, bis sie (nach

Procter) mindestens 3 Proz. Chromoxyd, berechnet auf die Trockensubstanz, also etwa 0,6 Proz. auf die nasse Blöße, aufgenommen haben. Analytisch kontrolliert wird dies allerdings nur selten, auch bei guten Einbadledern kann der Chromgehalt ziemlich stark schwanken. Durch die obige Behandlung nimmt die Blöße die blaugrüne Färbung an, welche beim Zweibadverfahren erst im zweiten Bade entsteht.

Das derart gegerbte Einbadleder wird aber nicht direkt aufgetrocknet, es bedarf vielmehr — wie übrigens auch das Zweibadleder — noch einer Neutralisierung bzw. Entsäuerung. Hierzu bedient man sich schwacher Alkalien, zumeist wird Borax, aber auch Natriumbicarbonat und Natriumphosphat werden verwendet. Die Entsäuerung ist ein heikler Prozeß, man darf nicht zu viel Säure im Leder belassen, weil ein Überschuß dasselbe beim Lagern brüchig machen könnte, andererseits darf man aber die Säure auch nicht vollständig entfernen, weil sonst, wie P. Kauschke<sup>1)</sup> gezeigt hat, das Leder zusammenschrumpft, bzw. entgerbt wird. Er empfahl, das Leder zuerst mit Natriumphosphat und dann mit einer schwachen Lösung von Natriumbicarbonat zu behandeln. Diese Methode bietet den Vorteil, daß etwa zu viel entzogene Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt und die frei gewordene Schwefelsäure durch das Bicarbonat unschädlich gemacht wird. Dabei etwa entstandenes Chromiphosphat ist in Wasser unlöslich.

Stiasny<sup>2)</sup> empfahl zum Entsäuern ein Gemisch gleicher Teile Kristallsoda und Salmiak oder Ammoniumsulfat. Das Ammoniumsalz wirkt als Kontrollsubstanz, indem es freies Ammoniak entstehen läßt, dessen Menge aber durch das überschüssige Salz begrenzt wird. Bei der Reaktion



hindert das überschüssige Ammoniumsulfat die Ionisation des Ammoniumhydroxyds, so daß die Hydroxylionenkonzentration

<sup>1)</sup> Collegium 1907, S. 354.

<sup>2)</sup> Collegium 1911, S. 144; 1912, S. 293.

nicht über einen gewissen Betrag steigen kann. Infolgedessen wirkt auch ein Überschuß des obigen Gemisches nicht schädlich.

Wieviel man nun aber dem chromgaren Leder Säure entziehen soll, bzw. wie das Verhältnis  $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$  in dem zurückgelassenen Chromisalz sein soll, darüber ist bis heute nichts Sicheres bekannt, man hat eben in den einzelnen Lederfabriken empirisch das Optimum herausgefunden. Wie bei der Tonerdegerbung wurde auch bei der Chromgerbung darüber gestritten<sup>1)</sup>, ob basisches oder neutrales oder gar saures Chromisulfat von der Hautfaser aufgenommen werde. Aber auch hier war der Streit überflüssig, Verf. wies darauf hin, daß die Versuchsbedingungen und vor allen Dingen der Säuregehalt der Blöße von Einfluß sind; und Stiasny konnte wiederum zeigen, daß die Konzentration der Lösung eine Rolle spielt, indem aus verdünnter Lösung eher basische, aus konzentrierter eher saure Salze aufgenommen werden. Richtiggestellt, lautet die Frage auch nicht: Welches Salz wird von der Haut aufgenommen? sondern: Welches Salz bleibt nach der Entsäuerung in der Haut zurück? und diese letztere Frage ist, wie schon oben erwähnt, bis heute nicht sicher beantwortet. Sehr wahrscheinlich kann das Verhältnis  $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$  auch in guten Einbadledern innerhalb gewisser Grenzen schwanken.

Was nun den eigentlichen Vorgang bei der Chromgerbung betrifft, so faßte Körner (siehe die Fußnote S. 27) die Gerbeflüssigkeit als eine kolloidale Lösung von Chromoxyd in neutralem Chromisulfat auf und die Gerbung als eine Adsorption dieses kolloidalen Chromoxyds. In Konsequenz dieser Auffassung machte er auch direkte Gerbeversuche mit kolloidal gelöstem Chromoxyd, also ohne jede Säure. Er konstatierte, daß auch in diesem Falle Chromoxyd von der Haut aufgenommen wird, machte aber keine näheren Angaben über das erhaltene Produkt. Analoge Versuche waren auch mit kolloidal gelösten Farbstoffen angestellt, aber brauchbare Färbungen waren dabei nicht erzielt worden. So dürfte auch mit kolloidal gelöstem

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Krutwig und Dalimier, Collegium 1899, S. 33; Procter und Griffith, Collegium 1899, S. 50.

Chromoxyd ein brauchbares Leder nicht erhältlich sein, nachdem Kauschke (siehe S. 125) auf Grund seiner Entsäuerungsversuche zu dem Resultat gekommen war, daß das Chromhydroxyd selbst als Gerbemittel wertlos sei, daß vielmehr eine genügende Menge Säure an das Chrom gebunden bleiben müsse. Körner gab zwar zu, daß die in den Chrombädern noch vorhandenen Salze und freien oder gebundenen Säuren ebenfalls eine für den günstigen technischen Effekt nicht zu entbehrende Wirkung ausüben, er blieb aber darauf bestehen, daß die Annahme basischer Chromsalze als des gerbenden Prinzips überflüssig sei.

Mit dieser Körnerschen Ansicht stehen in einem gewissen Einklang die Resultate, welche bei der Chromgerbung der Gelatine erhalten wurden. Lumière und Seyewetz<sup>1)</sup> setzten zu Gelatinelösungen Chromalaun bzw. Chromchlorid und ließen die Lösungen erstarren. Die Gallerte war in Wasser unlöslich geworden, falls sie eine genügende Menge Chromoxyd enthielt. Aber auch die Gerbedauer war von Einfluß. Beim Auswaschen der gegerbten Gelatine ließ sich zwar nicht die Salzsäure, wohl aber die Schwefelsäure vollkommen entfernen, ohne daß dadurch die Eigenschaften der Gallerte sich änderten. Die Schwefelsäure scheint also an dem Gerbeprozess überhaupt nicht beteiligt zu sein. Dagegen läßt sich ein Minimum an Chromoxyd, und zwar 3,3 bis 3,5 Proz. der trockenen Gelatine, durch Auswaschen nicht entfernen. Andererseits wird die gegerbte Gelatine durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser teilweise gelöst, wobei sich im Rückstand der Chromgehalt anreichert. Die Zersetzung durch heißes Wasser kann aber verhindert werden, wenn man die Gelatine vor der Gerbung mit so viel Ammoniak behandelt, daß die an Chrom gebundene Säure gerade neutralisiert wird, oder wenn man die gegerbte Gelatine mit kaltem Wasser wäscht und dann mit Ammoniak behandelt. Lumière und Seyewetz kamen daher zu dem Schluß, daß die Gerbung lediglich durch das Chromoxyd bewirkt werde und daß die Säure sogar schädlich wirke. Sie

---

<sup>1)</sup> Collegium 1904, S. 151.

nahmen ferner eine bestimmte Verbindung zwischen Gelatine und Chromoxyd, allerdings nur eine Art Additionsverbindung, an.

Auch Lüppto-Cramer<sup>1)</sup> fand, daß der mit Chromalaun gegerbten Gelatine durch Waschen mit Wasser die Schwefelsäure vollständig zu entziehen sei.

Stiasny faßte natürlich die Chromgerbung ebenfalls als eine reine Kolloidfällung auf, er legte sich aber nicht auf den begrenzten Standpunkt Körners fest. Je nachdem man die basischen Chromisalze als Lösungen von Chromihydroxyd in Neutralsalzen oder als chemische Individuen betrachtet, wird entweder das Chromihydroxydhydrosol primär von der Haut adsorbiert und sekundär in das Gel verwandelt, oder es werden jene löslichen basischen Salze adsorbiert und unter katalytischer Mitwirkung der Haut verändert, einerseits durch Übergang vom Sol- in den Gelzustand, andererseits vielleicht durch fortgesetzte Hydrolyse beim Waschen und Neutralisieren. Jedenfalls ist eine Hydrolyse der zunächst vorhandenen Chromsalze unbedingt nötig. Dies geht daraus hervor, daß Chromichlorid in alkoholischer Lösung nicht gerbt, ebensowenig das Hexaharnstoffchromchlorid,  $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , in wässriger Lösung, weil diese Lösung neutral reagiert, also nicht hydrolytisch gespalten ist. Infolge der Hydrolyse zerfällt das neutrale Chromisulfat in freie Schwefelsäure und einen chromhaltigen basischen Anteil. Die Blöße nimmt beide auf, aber in verschiedener Weise. Die Schwefelsäure wird durch die Hautfaser rasch adsorbiert und es tritt (bei Abwesenheit von Chloriden usw.) eine starke Schwellung der Faser ein, wodurch letztere oberflächlich wirksamer wird. Die Adsorption des basischen Anteils geht weniger plötzlich, aber doch anfangs rascher vor sich als im weiteren Verlauf der Gerbung. Durch die Entziehung der hydrolytischen Spaltungsprodukte wird in der zurückbleibenden Lösung die Hydrolyse stets weiter fortschreiten können, so daß auch die Säureaufnahme eine stetige, wenn auch stark abnehmende sein wird. Der Unterschied zwischen der Aufnahme von Säure und der Aufnahme von

---

<sup>1)</sup> Kolloid-Zeitschr. 1, 353 (1907).

basischem Anteil ist in dem kristalloiden Charakter der Säure und in dem kolloiden Charakter des basischen Teiles begründet. Die Säure wird reversibel adsorbiert, der basische Anteil aber — wegen seiner Umwandlung aus dem Sol in das unlösliche Gel — irreversibel. Beim Auswaschen und besonders beim Neutralisieren wird die aufgenommene Säure wieder hergegeben, während die adsorbierte Chromverbindung höchstens eine weitere hydrolytische Veränderung in stärker basisches Salz erleidet. Diese Vorstellung verlangt, daß im Anfang der Gerbung ein säurereicherer Teil aufgenommen wird, während im weiteren Verlauf der Gerbung säureärmere Anteile der Brühe entzogen werden. Dies konnte auch in mehreren analytisch verfolgten Fällen (Gerbung mit Chromalaun, mit Chromalaun und Soda, mit Chromalaun, Soda und Kochsalz) bestätigt werden.

Eine vollständige Hydrolyse des Chromisulfats in Säure und Hydroxyd tritt nicht ein und ist auch nicht wünschenswert. Es tritt vielmehr nur ein Gleichgewichtszustand ein, an welchem sich das basische Salz und die Schwefelsäure einerseits, das ungespaltene Molekül andererseits beteiligen. In der lückenlosen Reihe, welche von den Kristalloiden zu den Kolloiden führt, bilden die basischen Chromsalze eine Art Übergangsform, sie sind durch Elektrolyte nicht so leicht fällbar wie die kolloidal gelösten reinen Hydroxyde und zeigen noch eine merkliche Membrandiffusion. Demgemäß wird auch die Aufnahme des Chroms durch Hautpulver aus einer wässrigen Chromchloridlösung durch Zusatz von Kolloiden (Eieralbumin, Gelatine, Hautpeptone) nicht beeinflußt. Wahrscheinlich entstehen infolge der Hydrolyse primär Hydroxoverbindungen, welche alsdann, vermutlich infolge von Polymerisationsprozessen, zu kolloiden Komplexen zusammentreten. Aber auch diese Komplexe zeigen keinen hochgradigen Kolloidcharakter, sondern noch ein beträchtliches Diffusionsvermögen.

Verf. stellte zunächst einige Gerbversuche mit grünem, kristallisiertem Chromisulfat (50 g in 1 Liter Wasser) an. Je 1 g Baumwolle, Seide, Wolle (alle drei klein geschnitten und mit Wasser ausgekocht) sowie Hautpulver wurden mit

50 ccm der Lösung übergossen und unter zeitweiligem Schütteln 6 Tage lang stehen gelassen. Hierauf wurde durch Leinwand filtriert, abgepreßt, der Rückstand noch zweimal mit überschüssigem kalten Wasser geschüttelt und wiederum filtriert und abgepreßt. In der lufttrockenen Substanz wurden Wasser und Asche bestimmt und der Aschengehalt auf die Trockensubstanz umgerechnet. Folgende Werte wurden gefunden:

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

Die Mehraufnahme seitens der Haut ist eine ganz auffallende, sie wurde aber durch einen Kontrollversuch bestätigt, welcher 7,55 Proz. Asche ergab.

Um zu sehen, ob das Hautpulver auch gegenüber anderen Sesquioxiden ein so hervorragendes Aufnahmevermögen zeigt, wurden in 100 ccm Wasser 5 g Chromisulfat, bzw. die äquivalenten Mengen Ferrisulfat und Aluminiumsulfat gelöst und mit diesen Lösungen je 2 g Hautpulver unter zeitweiligem Umschütteln 6 Tage lang behandelt. Hierauf wurde wie oben durch Leinwand filtriert, abgepreßt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die Trockensubstanz ergab 9,23 bzw. 2,71 bzw. 1,02 Proz. Asche. Somit kommt nicht nur der Haut gegenüber den Textilstoffen, sondern auch dem Chromoxyd gegenüber den anderen Sesquioxiden eine Ausnahmestellung zu.

Wie läßt sich diese Ausnahmestellung vom physikalischen Standpunkt aus erklären? Zwar ist ja nach Stiasny (siehe S. 38) die Adsorbierbarkeit nicht proportional dem Kolloidcharakter und z. B. beim Chromhydroxyd größer als bei dem kolloidalen Eisenhydroxyd. Aber andererseits soll doch die Adsorptionsfähigkeit proportional der Oberflächenentwicklung

sein (siehe S. 7), und diese Oberflächenentwicklung ist zweifellos z. B. bei der Wolle größer als beim Hautpulver.

Verf. schloß seinerseits aus den obigen Versuchen, daß bei der Chromgerbung sowohl eine ganz spezifische Eigenschaft der Haut, als auch eine ganz spezifische Eigenschaft des Chromoxyds bzw. Chromhydroxyds zur Wirkung kommen. Als die erstere Eigenschaft wurde diejenige der katalytischen Wasserspaltung (siehe S. 60), als die letztere die besondere Neigung zur Komplexbildung angenommen, durch welche sich das Chromoxyd vor anderen Oxyden auszeichnet.

Verf. führte dann noch einen Gerbeversuch mit Chromalaun aus. 10 g desselben wurden zusammen mit 1 g Soda in 150 ccm Wasser aufgelöst, 5 g Hautpulver wurden unter zeitweiligem Umschütteln 6 Tage lang mit dieser Lösung behandelt, dann durch Leinwand filtriert, abgepreßt und zweimal mit einem Überschuß kalten Wassers gewaschen. Die Analyse für die Trockensubstanz ergab 4,17 Proz.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 6,63 Proz.  $\text{SO}_3$ , es war also unter den obigen Versuchsbedingungen aus der basischen Lösung annähernd neutrales Chromisulfat aufgenommen worden. Aber das Hautpulver war auch nicht richtig gegerbt, es ging bei längerem Erhitzen mit Wasser glatt in Lösung. Der Rest des chromierten Hautpulvers, etwa 2 g, wurde daher einer Entsäuerung in der Weise unterzogen, daß er mit einer Lösung von 0,25 g Borax in 30 ccm Wasser über Nacht stehen gelassen und dann mit Wasser gründlich gewaschen wurde. Das entsäuerte Hautpulver enthielt in der Trockensubstanz 4,30 Proz.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 2,75 Proz.  $\text{SO}_3$  und zeigte nunmehr die hohe W. B. 93,3 (siehe S. 29). Das in der Haut verbliebene Restsalz kommt mit seiner Basizität dem Salz  $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$  näher als dem Salz  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ . Doch stehen, wie schon früher erwähnt, Versuche darüber noch aus, welche Basizität des obigen Restsalzes die optimale ist und eventuell, innerhalb welcher Grenzen diese Basizität variieren kann.

Verf. kam auf Grund der oben beschriebenen Versuche zu folgender Anschauung über das Wesen der Chromgerbung. Durch die unerläßliche Hydrolyse des Chromisulfats entstehen basische Sulfate mit freien Hydroxylgruppen.

Andererseits ist die Neigung der Chromisalze zur Komplexbildung zweifellos, schon das Chromisulfat erwies sich, wenigstens teilweise, als eine Komplexverbindung. Wurde seine wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt, so fiel außer Chromhydroxyd auch ein Teil der Schwefelsäure mit aus. Auch bei der direkten Fällung mit Chlorbarium fiel nur ein Teil der Schwefelsäure aus, so daß das Ammoniak bei der zuerst erwähnten Fällung nicht beteiligt sein kann. Es wurde geschlossen, daß die Komplexbildung der Chromisalze nicht, wie Stiasny annimmt, auf Polymerisations-, sondern auf Kondensationsprozessen beruht, es wurde ferner aus der Existenz des Hexaharnstoffchromchlorids (siehe S. 128) geschlossen, daß sich an jener Komplexbildung auch stickstoffhaltige amphotere Körper beteiligen können. Zu dieser Klasse von Körpern gehört aber auch das Collagen. Nach Werner ist es beim Hexaharnstoffchromchlorid das Sauerstoffatom des Harnstoffs, welches die Bindung mit dem Chromatom vermittelt, man müßte somit beim Collagenmolekül zunächst an die saure Gruppe denken. Andererseits schloß Verf. aus dem zuletzt angeführten Gerbeversuch, daß auch bei der Chromgerbung eine basische Gruppe des Collagenmoleküls in Funktion tritt. Neutrales Chromisulfat wird wohl von der Haut aufgenommen, vermag sie aber nicht wasserbeständig zu machen, bzw. in Leder überzuführen. Wohl aber tritt die Wasserbeständigkeit ein, wenn man den größeren Teil der Schwefelsäure wegnimmt. Da diese Schwefelsäure durch Wasser nicht zu entfernen war, so muß sie chemisch gebunden gewesen sein, und zwar sehr wahrscheinlich teilweise an Chrom, teilweise an eine basische Gruppe des Collagenmoleküls. Durch die Einwirkung der Boraxlösung wurde die basische Gruppe frei, die an Chrom gebundene Schwefelsäure wurde durch Hydroxylgruppen ersetzt, es war also Gelegenheit zur Kondensation gegeben. Vielleicht ist auch der Entstehung des Hexaharnstoffchromchlorids eine Kondensation vorausgegangen, denn es wird ja aus einer wässrigen, also hydrolysierten Lösung des Chromchlorids gewonnen, so daß sein Chrom wenigstens teilweise an Hydroxyl gebunden war. Tatsächlich haben Werner und

Kalkmann<sup>1)</sup> die Vermutung ausgesprochen, daß bei der Bildung des Hexaharnstoffchromchlorids auch Sauerstoffatome beteiligt seien.

Zum Schluß mag wiederum eine Auffassung der Chrom-, bzw. allgemein der Mineralgerbung angeführt sein, welche zwischen der physikalischen und der chemischen Theorie in der Mitte steht. Nach R. W. Griffith<sup>2)</sup> müssen alle Gerbstoffe Sauerstoff enthalten, das Grundprinzip der Gerberei ist die Verwendung eines geeigneten Vehikels für den Sauerstoff. Weiterhin ist eine kolloidale Lösung dieses Vehikels notwendig, z. B. nimmt die Haut Chromsäure begierig auf, hat aber trotzdem keine richtige Verwandtschaft zu ihr, während das kolloidale Chromhydroxyd gerbt. Die Vollständigkeit der Gerbung hängt von dem Verhältnis des Sauerstoffs zu der mineralischen Base ab, und je inniger deren schließliche Verbindung mit der Haut ist, desto beständiger ist die Gerbung. Wie man sieht, erinnert diese Anschauungsweise an diejenige von Meunier (siehe S. 92).

### C. Eisengerbung.

Um die Einführung der Eisengerbung hat sich Knapp drei Jahrzehnte lang bemüht<sup>3)</sup>. Er ging von dem Gedanken aus, daß die üblichen Methoden der Lohgerbung und der Glacégerbung zu teuer und daher im Interesse der Volkswirtschaft durch billigere Methoden zu ersetzen seien. Die vegetabilischen Gerbmaterien können nur zu bestimmten Zeiten geerntet werden, und der Gerber muß sich daher große Vorräte halten. Ferner besteht höchstens  $\frac{1}{5}$  des Gerbmateriens aus Gerbstoff, der sich überdies nur langsam mit der Hautfaser verbindet und daher eine lange, große Zinsverluste mit sich bringende Gerbedauer erfordert. Bei der Glacégerbung werden Eier und

---

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 428.

<sup>2)</sup> Collegium 1909, S. 182.

<sup>3)</sup> Vgl. seine Schrift: Mineralgerbung mit Metallsalzen und Verbindungen aus diesen mit organischen Substanzen als Gerbmittel. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1892.

Mehl ihrer eigentlichen Bestimmung als wertvolle Nahrungsmittel entzogen.

Als Gerbmittel benutzte Knapp basisches Ferrisulfat und als rationellste Darstellungsmethode fand er nach einer großen Zahl von Versuchen die folgende:

- a) 100 Gewichtsteile reiner kristallisierter Eisenvitriol, gelöst in 120 Gewichtsteilen Wasser.
- b) 51 Gewichtsteile Natriumnitrat in 80 Gewichtsteilen Wasser.
- c) 35 Gewichtsteile Schwefelsäure, mit gleichen Teilen Wasser verdünnt.
- d) 200 Gewichtsteile reiner Eisenvitriol in 600 Gewichtsteilen Wasser.

Die Lösungen a), b) und c) werden gemischt und erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, dann fügt man der warm gehaltenen Lauge die ebenfalls erwärmte Lösung d) allmählich zu. Man erhält eine Gerbbrühe von 18 bis 20° Bé, von nußbrauner Farbe, niemals kristallisierend, zu einem klaren Firnis eintrocknend, der auch in Alkohol vollkommen löslich ist. Auch bei genauer Einhaltung der obigen Vorschrift entstehen manchmal störende, gelbe, ockerartige Niederschläge, die sich aber rasch absetzen. Wenn eine konzentrierte Lösung des Gerbmittels mit einem derartigen Bodensatz längere Zeit stehen bleibt, so bildet sie zuweilen blumenkohlartige Ausscheidungen ohne erkennbare geometrische Formen, welche oft über den Spiegel der Flüssigkeit hinauswachsen.

Wenn man die Analysenresultate Knapps in unsere heutigen Anschauungen überträgt, so kommt der obigen Ausscheidung die Zusammensetzung:  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  zu. Außer diesem enthält die Gerbeflüssigkeit aber noch ein weiteres basisches Salz, denn die Zusammensetzung des wasserfreien Gesamtrückstandes entspricht der Formel:  $3 \text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Schließlich muß die ockerartige Abscheidung außer einer geringen Menge Natriumsulfat und viel basischem Salz  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  noch ein stärker basisches Salz,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ , oder wahrscheinlicher Eisenoxydhydrat,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , enthalten.

Jedenfalls ergibt sich die interessante Tatsache, daß das gerbende Prinzip bei der Knappschen Eisengerbung, in Übereinstimmung mit Stiasnys Theorie der Chromgerbung, das basische Ferrisulfat  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  war.

Nun wurde zwar dieses Salz von der Haut rasch und in beträchtlicher Menge aufgenommen. Dabei hat die Gerbung noch den Vorteil, daß man nicht mit verdünnten Lösungen zu beginnen braucht, wie bei der Lohgerbung. Vielmehr kann man die Haut direkt in die konzentrierte Gerbbrühe einlegen, ohne den Narben zu schädigen, und nach zwei- bis dreitägigem Verweilen in der Brühe waren auch dicke Häute satt durchgerbt. Aber das erhaltene Leder war ganz unbrauchbar, weil der Gerbstoff auf der Hautfaser in Form einer zwar amorphen, aber spröden und leicht zerreiblichen Masse zurückblieb. Knapp verglich die eisengare Hautfaser mit dem Docht einer Stearinkerze, der mit der Kerze bricht, wenn sie entzwei geht. Dagegen erhielt er durch Fällung der obigen Eisenlösung mit gewissen organischen Substanzen amorphe, weiche, unlösliche Niederschläge, welche sich in ihren Eigenschaften den Anforderungen der Lederbereitung vorzüglich anpaßten.

Von derartigen, in Wasser unlöslichen Gerbemitteln verwandte Knapp zunächst Eisenseife. Die Häute wurden mit einer Seifenlösung bearbeitet, bis das Quellungswasser so weit als möglich durch sie ersetzt war. Hierauf wurden die Häute einige Stunden in der Eisengerbbrühe bewegt. Die Eisenseife wurde zwar von der Hautfaser fest gebunden, aber in zu geringer Menge aufgenommen, so daß das Verfahren einigemal wiederholt werden mußte. Es erwies sich daher als vorteilhafter, die Häute direkt mit der fertigen Eisenseife in Form eines feinen Schlammes zu behandeln. Zur Vermeidung von Klumpenbildung wurde diesem Schlamm etwas feiner heller Ton beigemischt, als Ersatz des Eigelbs ein fettes Öl und schließlich als regelmäßiger Bestandteil der „Nahrung“ Kochsalz. Mit dieser Mischung ließen sich lockere Felle, wie Schaf-, Lamm- und Ziegenfelle in einwandfreier Weise glacégar machen und lieferten ein bräunlichgelbes, sehr zügiges und zur Handschuhfabrikation durchaus geeignetes Leder. Auch ließ

sich die Eisenseife durch Aluminium- oder Chromseife ersetzen, die betreffenden Leder waren rein weiß bzw. graublau. Dagegen waren Kalbfelle und besonders schwere Rindshäute mit obigem Verfahren nicht gar zu erhalten.

In zweiter Linie verwandte Knapp zur Fällung seiner Eisenlösung Blut oder Serum. Der Niederschlag ist sehr voluminös und auch im trockenen Zustande nicht spröde. Die Häute wurden wiederum 1 bis 3 Tage in das Blut — durch Zusatz von etwas Soda sterilisiert — eingelegt, welches besser eindringt als die Seifenlösung. Hierauf folgte wiederum die Behandlung mit der Eisenlösung. Das erhaltene Leder war gut und griffig, bei Blut von dunkelbrauner, bei Serum von etwas hellerer Farbe. Es enthielt über 50 Proz. Gerbstoff und nahm auch Fett noch begierig auf. Aber die Gerbung vertrug sich nicht mit der Schwellung, auch wenn die letztere durch Mineralsäuren vorgenommen wurde, so verfielen die Häute in der basischen Gerbbrühe wieder, so daß ein brauchbares Sohlleder mittels der Blut- und Eisengerbung nicht zu erzielen war.

Schließlich fand Knapp im Urin eine, dem Blute noch überlegene organische Substanz, welche, hauptsächlich vermöge ihres Harnstoffgehaltes, seine Eisenlösung quantitativ fällte. Der Niederschlag ist graugelb, rehfarbig, zartflockig, geruchlos, aber im Überschuß der Eisenlösung löslich. Diese Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen amorphen, durchsichtigen Rückstand und wird vom Hautgewebe ebenso rasch und energisch aufgenommen wie das reine Eisensalz. 100 ccm frischen Harns erfordern zur Fällung 0,4 bis 0,5 g trockenes basisches Ferrisulfat, zum Wiederauflösen des Niederschlages sind etwa 1,9 g des trockenen Eisensalzes notwendig. 1 kg des trockenen Niederschlages erfordert etwa 200 Liter Urin.

Noch besser als das basische Ferrisulfat eignet sich zum Fällen des Harns Eisenchlorid, dessen freie Säure aber vorher neutralisiert werden muß. Aber das mit Hilfe dieses Niederschlages, bzw. einer Lösung desselben in Eisenchlorid erhaltene Leder war bleich und unbrauchbar. Dagegen erwies es sich als sehr vorteilhaft, den Urin mit Eisenchlorid zu fällen und den Niederschlag in der basischen Ferrisulfatlösung aufzulösen.

Durch dreitägige Behandlung mit dieser Lösung wurden die Häute satt durchgerberbt, das Leder war von gutem Griff, hell schokoladefarbig, nach dem Trocknen rehfarbig. Beim Trocknen zog es sich stark zusammen und mußte daher in halbtrockenem Zustande gereckt werden. Es enthielt 30 bis 40 Proz. Gerbstoff und nahm noch 20 Proz. Fett auf, ohne fettig zu erscheinen.

Der Harnniederschlag ließ sich auch, gemischt mit Öl und Kochsalz, direkt zur Glacégerbung verwenden, Ersatz des Eisenvitriols durch Alaun ergab ein weißgraugelbes, durch Mangansulfat ein schön violettes Glacéleder.

Knapp hatte die Eisen-Uringerbung nur im Laboratorium ausprobiert, allerdings unterstützt durch praktische Gerber, er war aber überzeugt, daß sie sich auch in der Praxis durchaus bewähren würde. Außer auf die Billigkeit des Verfahrens wies er auch auf den hygienischen Vorteil hin, der sich durch die Beseitigung und nützliche Verwendung des Urins ergeben würde. Er dachte sich die Sache so, daß der Harn in den öffentlichen Bedürfnisanstalten in transportablen Sammelgefäßen aufgefangen würde, welche vor dem jedesmaligen Aufstellen mit einem bestimmten Quantum Eisenlösung beschickt wurden. Der Harn würde somit stets frisch und unzersetzt zur Fällung kommen, die gefüllten Sammelgefäße wären regelmäßig gegen frische zu vertauschen und nach einer Zentralstelle zur weiteren Verarbeitung des Niederschlages abzuführen. Von den Gerbereien am Platze könnte er direkt verwendet, für auswärtige müßte er in eine versendbare Form gebracht werden, entweder durch vorsichtiges Trocknen oder durch Auflösen in dem basischen Ferrisulfat.

Knapp nahm auf seine Gerbemethoden eine Anzahl von Patenten<sup>1)</sup>, die sich teilweise auch auf die Chromgerbung erstreckten. Aber es berührt beinahe tragisch, wie er sich auf die Eisengerbung derart festgelegt hatte, daß er die großen Vorteile der Chromgerbung nicht genügend würdigte, deren Prinzip er, wie schon früher erwähnt (siehe S. 118), vollkommen

---

<sup>1)</sup> Z. B. D. R.-P. Nr. 444, 10 518.

richtig erkannt hatte. So ernteten andere die Früchte seiner Arbeit, denn die Eisengerbung konnte trotz seiner Bemühungen nirgends Fuß fassen.

Verf. stellte vergleichende Gerbversuche mit Chromisulfat und Ferrisulfat an und konstatierte, daß ersteres einen viel größeren Zusatz von Soda zu seiner wässrigen Lösung verträgt, ohne einen bleibenden Niederschlag zu geben, und trotzdem viel rascher in die Haut eindringt. Die Ursache dieser Erscheinung ist nach Stiasny eine zu weitgehende Hydrolyse der Ferrisalze. Eisenchlorid ist in seiner wässrigen Lösung fast vollständig in Salzsäure und Ferrihydroxyd gespalten, die Dialyse einer derartigen Lösung ergibt bald eisenfreies Außenwasser und Ferrihydroxydhydrosol. Demgemäß wird auch die Adsorption aus Eisenchloridlösung, im Gegensatz zu derjenigen aus Chromichloridlösung (siehe S. 38), durch Schutzkolloide beeinflusst, Gummiarabikum und Gelatine verzögern sie stark, Eialbumin hebt sie vollständig auf.

Die Ansicht Körners, daß bei allen Arten der Mineralgerbung das kolloidale Metalloxyd das eigentliche gerbende Prinzip ist, hätte somit bei der Eisengerbung am meisten Berechtigung. Daß aber auch bei dieser eine gewisse Menge Säure notwendig ist, wird durch die Resultate wahrscheinlich gemacht, welche Lüppe-Cramer<sup>1)</sup> bei der Gerbung von Gelatine mit Eisensalzen erhielt. Fügt man zu 100 ccm 10proz. Gelatinelösung bei etwa 50° eine 10proz. Lösung von Eisenchlorid oder Eisenammoniumalaun, so erfolgt an den Stellen der Berührung Koagulation, wobei weit dunklere Färbungen auftreten, als der Verdünnung entspricht. Eine Dunkel-färbung, wie bei einer Hydrolyse ohne Koagulation, ist zu beobachten, wenn mit 1proz. Gelatinelösung gearbeitet wird. Setzt man aber der 10proz. Gelatinelösung Ammoniak zu, so fällt bei Zusatz der Eisenlösung flockiges Ferrihydroxyd aus, ohne daß Koagulation erfolgt; unlösliches Ferrihydroxyd, durch Alkali in der Gelatine gebildet, wirkt also nicht gerbend. Dieselben Beobachtungen kann man beim Arbeiten

---

<sup>1)</sup> Kolloid-Zeitschr. 1, 353 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 413.

mit gegossenen Gelatineschichten machen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß man der nur mit Eisensalz behandelten Gelatine durch Oxalate oder Citrate das adsorbierte Eisensalz durch kurzes Baden völlig entziehen kann, während das durch Einwirkung von Alkalien entstandene Ferrihydroxyd nur durch Oxalsäure und andere Säuren zu entfernen ist. Wie das durch Alkali gefällte Ferrihydroxyd können auch konzentrierte Eisensalzlösungen nicht gerbend wirken, da in ihnen die Dissoziation zu gering ist. Aus mit Eisenchlorid behandelten Gelatineplatten ist nach 30 bis 40 Minuten langem Waschen mit Oxalat oder Citrat das Eisen noch völlig herauszulösen, aber nicht mehr nach 3 Stunden. Offenbar wird durch fortgesetztes langsames Entfernen des solbildenden Chlorions Eisenoxydhydrosol in unlösliches Ferrihydroxyd übergeführt. Die Gerbung der Gelatine wird aber dadurch nicht beeinflußt. Auch noch nach 36 Stunden kann man in der mit Eisenchlorid gegerbten Gelatine Chlor nachweisen.

Ferrosalze gerben gar nicht. Badet man aber Gelatineplatten in 2proz. Ferrosulfatlösung und läßt sie an der Luft trocknen, so erzielt man dieselbe Wirkung wie beim Behandeln mit Ferrisalz. Kaliumferrioxalat gerbt nicht merklich, läßt sich aber nicht völlig aus der Gelatine wieder auswaschen, wozu wahrscheinlich ein Überschuß von Kaliumoxalat erforderlich ist. Ferro- und Ferricyankalium besitzen kein Gerbungsvermögen<sup>1)</sup>. Dagegen begünstigt Ferricyankalium den Übergang der Schwermetalloxyde in den kolloidalen Zustand, so daß man in seiner Gegenwart auch mit einer hochkonzentrierten Ferrisalzlösung gerben kann, welche für sich allein die Gelatine nicht mehr koaguliert.

Da die Ferrosalze zwar nicht gerben, aber ein wesentlich größeres Diffusionsvermögen haben als die Ferrisalze, so ist es ein ziemlich naheliegender Gedanke, auch die Haut zunächst mit Ferrosalz zu tränken und dieses alsdann auf der Faser zu oxydieren. Dieser Gedanke ist der

---

<sup>1)</sup> Weil sie schon Komplexverbindungen sind, wie das Hexaharnstoffchromchlorid. D. Verf.

hauptsächliche Inhalt einer größeren Anzahl von Patenten<sup>1)</sup>, welche Bystron und v. Vietinghoff in den letzten Jahren erhielten. Bei den ersten vier wird die Oxydation durch Stickstoffdioxyd bewirkt, bzw. durch Luft unter katalytischer Mitwirkung von Stickstoffdioxyd. Aber es muß einigermaßen zweifelhaft erscheinen, ob das oxydierende Gas in die Zwischenräume der Haut, die doch mit Flüssigkeit erfüllt sind, einzudringen vermag. Bei den drei zuletzt genannten Patenten ist das Oxydationsmittel ebenfalls ein Eisensalz, und zwar Ferrinitrat, -chlorat oder -bichromat. In allen Fällen ist, wie bei der Chromgerbung, eine Entsäuerung nötig, die aber nicht durch schwache Alkalien erfolgen kann, weil diese entgerbend wirken, sondern durch Neutralsalze, z. B. Natriumsulfat<sup>2)</sup>.

Ein noch einfacheres, anscheinend nicht patentiertes Verfahren wurde unter dem Namen „Ferroxgerbung“ nach Kriegsausbruch anlässlich der eingetretenen Knappheit an vegetabilischen Gerbstoffen empfohlen<sup>3)</sup>. Als Gerbemittel dient Eisenalaun, in dessen Lösung in Gegenwart der Häute Luft eingblasen wird. Das entstehende Ferrisulfat soll im status nascens von der Hautfaser aufgenommen werden, und die Gerbkosten sollen pro 100 kg Blöße nur 10 *M* betragen, gegenüber 25 bis 30 *M* bei der Lohgerbung. Aber es ist hier wiederum das Bedenken am Platze, ob die Luft ins Innere der Häute hineinkommt.

Ein basisches Ferrisalz, wie Knapp, benutzt P. F. Reinsch<sup>4)</sup>, nämlich Ferrioxychlorid, erhalten durch Einwirkung von Magnesiumcarbonat auf Ferrichlorid. Ein Zusatz von Aluminiumchlorid soll die Gerbeenergie der Lösung verstärken.

Wie ist die geringere Gerbewirkung der Ferrisalze gegenüber den Chromsalzen vom chemischen Standpunkte aus zu erklären? Es wurde wiederholt betont, daß zur Einleitung der eigentlichen Gerbung vorbereitende physikalische Prozesse

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 255 320—255 326.

<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 255 350.

<sup>3)</sup> Ledertechn. Rundschau 9, 381 (1914).

<sup>4)</sup> D. R.-P. Nr. 265 914.

notwendig sind. Zu diesen gehört auch die Diffusion, und es liegt auf der Hand, daß eine Lösung, welche nicht ins Innere der Haut eindringt, diese auch niemals satt durchgerben, sondern nur oberflächlich angerben kann. Was die eigentliche Gerbung betrifft, so fehlt den Ferrisalzen das hervorragende Komplexbildungsvermögen der Chromisalze, sie bilden keine Verbindungen in der Art des Hexaharnstoffchromchlorids und daher auch mit der Haut keine so beständige Verbindung wie das Chromleder.

#### D. Gerbung mit anderweitigen Metalloxyden.

Tonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd gehören zur Klasse der sogenannten Sesquioxyde, und man glaubte früher, daß lediglich diese Sesquioxyde gerbend wirken. Diese Ansicht läßt sich allerdings heute nicht mehr aufrecht erhalten, nach Lüppo-Cramer vermögen alle Metallsalze, welche kolloidales Hydroxyd enthalten, Gelatine zu gerben, und nach Stiasny wirken alle diejenigen Metalle mehr oder weniger lederbildend, welche durch Hydrolyse spaltbar sind und dabei kolloidale basische Anteile geben. Aber diese letzteren Eigenschaften scheinen eben in besonderem Grade den Sesquioxyden zuzukommen. Tatsächlich war ja die Alaungerbung jahrhundertlang die einzige Art der Mineralgerbung, seit einigen Jahrzehnten ist die Chromgerbung dazugetreten, und ob die neueren Eisengerbemethoden mehr Aussicht auf Einführung in die Praxis haben, als die Knappschen, ist immerhin fraglich. Dagegen ist naturgemäß die Frage, welche von allen Oxyden gerbend wirken und welche nicht, von beträchtlichem theoretischen Interesse.

Von weiteren Sesquioxyden hat Knapp erstmals das Manganoxyd in Form seines Sulfats benutzt (siehe S. 137). Lamb<sup>1)</sup> empfahl die Salze des Titans als Gerbemittel. Nach Lüppo-Cramer<sup>2)</sup> bildet auch kolloides Vanadinoxid mit Gelatine Adsorptionsverbindungen, worauf die gerbende Wir-

---

<sup>1)</sup> Franz. Pat. Nr. 327 945.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1909, II, S. 762.

kung des Vanadintrichlorids beruht. Kaliumoxalat und Alkalien heben diese gerbende Wirkung wieder auf. Die Salze des Nickels und Kobalts üben zwar keine merkliche gerbende Wirkung auf Gelatine aus, doch werden sie unauswaschbar adsorbiert und durch Oxalat wieder in lösliche Komplexe übergeführt. Die kolloiden Oxyde des Kobalts und Nickels gerben die Gelatine sehr stark, wenn man nach dem Baden einer mit etwas Natronlauge versetzten Gallerte in den Salzen jener Oxyde die Schichten eintrocknet. Auch die kolloiden Sulfide des Kobalts und Nickels gerben Gelatinelösung.

Eine Zeitlang schien es, als ob die Salze des dreiwertigen Cers als Gerbemittel praktische Bedeutung erlangen sollten. Sie sind in beträchtlichen Mengen zu verhältnismäßig billigen Preisen erhältlich, indem die Monazitsandrückstände, denen das Thorium zwecks Herstellung von Glühkörpern entzogen wurde, zu etwa 50 Proz. aus Cercarbonat, gemischt mit wechselnden Mengen der Carbonate und Oxyde des Lanthans, Didyms usw. bestehen. F. Garelli<sup>1)</sup> hatte schon 1907 konstatiert, daß allen diesen dreiwertigen Edelerden eine gerbende Wirkung zukommt und daß besonders die Salze des Cers den Alaun vollkommen ersetzen können. Das betreffende Leder ist sogar öfters wasserbeständiger als das weißgare, infolge eines minimalen Thoriumgehaltes ist es auch schwach radioaktiv. M. Parenzo<sup>2)</sup> behandelte die obigen Rückstände mit Salpetersäure bzw. Salzsäure in ungenügender Menge, so daß nach dem Filtrieren basische oder höchstens neutrale Lösungen resultierten. Aus der salpetersauren Lösung nahm die Haut relativ um so mehr Oxyd auf, je verdünnter die Lösung war. Durch Zusatz von Kochsalz wurde die Aufnahme noch erhöht, dagegen war es bei der salzsauren Lösung ohne Einfluß, weil es das gleiche Anion enthält. Zusatz von Natriumnitrat erhöhte die Aufnahme um ein geringes. W. Eitner<sup>3)</sup> erhielt bei der Gerbung mit Certrichlorid aus Monazitsandrückständen mangelhafte Resultate, die Haut wurde nicht in Leder,

<sup>1)</sup> Accad. R. dei Lincei 1907.

<sup>2)</sup> Collegium 1910, S. 121.

<sup>3)</sup> Der Gerber 1911, Nr. 887; Collegium 1911, S. 455.

sondern in eine Schwarte verwandelt, welche eher wie Gummielastikum aussah. Auch Zusatz von Kochsalz verhinderte diese Erscheinung nicht, und bei Gemischen von Alaun und Cersalz gerbte der erstere, während das letztere fast wirkungslos blieb. Aber F. Garelli<sup>1)</sup> wies darauf hin, daß die von Eitner verwendeten Lösungen entweder zu sauer oder zu konzentriert waren, und stellte erneut ein dem Alaunleder mindestens gleichwertiges Produkt her mit Hilfe einer Lösung mit 1 Proz. Ceronitrat und 2 bis 3 Proz. Kochsalz.

Daß auch andere Oxyde als die Sesquioxyde gerbend wirken, kann nicht zweifelhaft sein. P. D. Zacharias<sup>2)</sup> ließ sich die Gerbung mit Zinnsalzen, z. B. Zinnchlorid, Pinksalz usw., schützen. Er führt die Gerbung auf eine Abscheidung kolloidalen Zinnoxids zwischen den Hautfasern zurück, eine nachherige Entsäuerung ist notwendig.

Auch den Salzen des vierwertigen Cers scheint eine starke Gerbewirkung zuzukommen. Nach Lüppo-Cramer vermag Cerisulfat,  $Ce(SO_4)_2$ , sogar in stark saurer Lösung Gelatine zu koagulieren. Garelli (siehe S. 142) verwendete ein Ceriammoniumnitrat und fand, daß es wesentlich energischer gerbt als die Cerosalze. Als Ursache vermutete er eine gleichzeitige Oxydation der Hautfaser. Auch Eitner bestätigte die hohe Gerbewirkung des Cerisulfats.

Nach Lüppo-Cramer<sup>3)</sup> vermögen auch Quecksilber- und Kupferoxyd die Gelatine bis zur Unlöslichkeit zu gerben, während dem Bleioxyd gar keine Gerbewirkung zukommt. Von besonderem Interesse sind aber die Befunde Lüppo-Cramers über die Gerbewirkung der Silbersalze. Bei der Behandlung der Gelatine mit löslichen Silbersalzen tritt zwar eine erhebliche Adsorption, aber keine eigentliche Gerbung ein. Offenbar ist die hydrolytische Spaltung des Salzes nicht weitgehend genug, denn Silberoxyd in kolloider Form übt sehr wohl die ganz typischen Gerbewirkungen aus. Auch erstarrte Gelatineschichten kann man bis zur völligen Unlöslich-

1) Collegium 1912, S. 418.

2) D. R.-P. Nr. 144 093.

3) Chem. Zentralbl. 1908, I, S. 93; Collegium 1908, S. 24.

keit in siedendem Wasser gerben, wenn man in ihnen Silberoxyd herstellt. Bei längerem Kochen derartig gegerbter Gelatine wird das weiße kolloide Silberoxyd zu dem dunkeln Silberhydrosol reduziert, und alsdann tritt auch Lösung der Gelatine ein.

Ein ganz unvergleichlich stärkeres Gerbemittel für Gelatine als das infolge seiner leichten Reduzierbarkeit so unbeständige Silberoxyd ist das Silbersuperoxyd, wie es aus Silbernitrat unter der Einwirkung von Persulfaten entsteht. Die Gelatine wird momentan bis zur völligen Unlöslichkeit in siedendem Wasser gegerbt. Die so gegerbte Gelatine ist von ganz auffallender Beständigkeit, selbst 10proz. Schwefelsäure hebt die Gerbung nicht auf, erst Erwärmen mit starken Säuren zerstört den Kolloidkomplex.

Schon dieses letzte Wort zeigt, das Lüppo-Cramer gemäß seiner allgemeinen Theorie auch die mit Silbersuperoxyd gegerbte Gelatine als eine Adsorptionsverbindung der Gelatine mit kolloidem Silbersuperoxyd auffaßt. Meunier würde wohl auf Grund seiner vermittelnden Theorie sagen: Zunächst wird die Hautfaser oxydiert, worauf sich kolloidales Silberoxyd auf die oxydierte Hautfaser niederschlägt. Verf. findet dagegen in der Silbersuperoxydgerbung wiederum ein völliges Analogon der Sämischgerbung: Das Collagenmolekül reagiert zunächst vermöge einer basischen Gruppe mit dem aktiven Sauerstoffatom, um alsdann mit dem Reste des Superoxyds zu einer — chemischen — Komplexverbindung zusammenzutreten.

---

### Schlußwort.

Ein Rückblick auf die vorstehenden Ausführungen zeigt, daß die Anschauungen über das Wesen der Gerbung sich vorwiegend in Form eines Kampfes zwischen der physikalischen und der chemischen Anschauungsweise entwickelt haben. Verf. war, obwohl selbst zur „chemischen Schule“ gehörend, bemüht, auch die Gegenseite in gebührender Weise zu Worte kommen zu lassen.

Im Kampfe liegt der Fortschritt, und der Kampf war ein friedlicher, die Beteiligung eine internationale. Deutsche, Österreicher, Engländer, Franzosen, Italiener haben ihre Beiträge geliefert, einig in dem Bestreben, die junge Wissenschaft der Gerbereichemie zu fördern und dem Endziel aller Forschung und aller Wissenschaft, der Wahrheit, näher zu kommen.

Mit rauher Hand hat der größte Krieg aller Zeiten in diese internationalen Bestrebungen eingegriffen. Die für August 1914 in Wien geplante Hauptversammlung des I. V. L. I. C. mußte abgesagt werden, der Verkehr unter den einzelnen Sektionen hat aufgehört. Wie wird die Zukunft des I. V. L. I. C. sich gestalten? Werden die Sektionen sich wieder zu gemeinsamer friedlicher Arbeit zum Wohle der Lederindustrie und damit der Allgemeinheit zusammenfinden, nachdem diese gemeinsame Arbeit seit Anfang dieses Jahrhunderts so schöne Früchte gezeitigt hat? Wird überhaupt die in ihrem Wesen internationale Wissenschaft die ungeheure Belastungsprobe durch den Weltkrieg aushalten?

Es wäre zu wünschen, daß die Zukunft für die beiden letzten Fragen ein Ja hätte.

Bisher erschienene Hefte  
der  
**Sammlung Vieweg**

- Heft 1. Dr. Robert Pohl und Dr. P. Pringsheim-Berlin: *Die lichtelektrischen Erscheinungen*. Mit 36 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 2. Dr. C. Freiherr von Girsewald-Berlin-Halensee: *Peroxyde und Persalze*. M. 2,40.
- Heft 3. Diplomingenieur Paul Béjeuhr-Charlottenburg: *Der Blériot-Flugapparat und seine Benutzung durch Pégoud vom Standpunkte des Ingenieurs*. Mit 26 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 4. Dr. Stanislaw Loria-Krakau: *Die Lichtbrechung in Gasen als physikalisches und chemisches Problem*. Mit 3 Abbildungen und 1 Tafel. M. 3,—.
- Heft 5. Professor Dr. A. Gockel-Freiburg i. d. Schweiz: *Die Radioaktivität von Boden und Quellen*. Mit 10 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 6. Ingenieur D. Sidersky-Paris: *Brennereifragen: Kontinuierliche Gärung der Rübensäfte. — Kontinuierliche Destillation und Rektifikation*. Mit 24 Abbildungen. M. 1,60.
- Heft 7. Hofrat Professor Dr. Ed. Donath und Dr. A. Gröger-Brünn: *Die flüssigen Brennstoffe, ihre Bedeutung und Beschaffung*. Mit 1 Abbildung. M. 2,—.
- Heft 8. Geh. Reg.-Rat, Professor Dr. Max B. Weinstein-Berlin: *Kräfte und Spannungen. Das Gravitations- und Strahlenfeld*. M. 2,—.
- Heft 9/10. Geh. Reg.-Rat, Professor Dr. O. Lummer-Breslau: *Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur*. Mit 50 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 11. Dr. E. Przybyllok: *Polhöhen-Schwankungen*. Mit 8 Abbildungen. M. 1,60.
- Heft 12. Professor Dr. Albert Ooppel-Halle a. S.: *Gewebekulturen*. Mit 32 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 13. Dr. Wilhelm Foerster-Berlin: *Kalenderwesen und Kalenderreform*. M. 1,60.
- Heft 14. Dr. O. Zoth-Graz: *Über die Natur der Mischfarben auf Grund der Undulationshypothese*. Mit 3 Textfiguren und 10 Kurven tafeln. M. 2,80.
- Heft 15. Dr. Siegfried Valentiner-Clausthal: *Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung*. Mit 8 Abbildungen. M. 2,60.